

GÖTTINGER
BODENKUNDLICHE
BERICHTE

40

W. Böttger

ZUSAMMENHÄNGE ZWISCHEN SORPTION UND PHYTOTOXIZITÄT
IN ABHÄNGIGKEIT VON BODENMERKMALEN AM BEISPIEL DER
HERBIZIDE METHABENZTHIAZURON, TERBUTRYN
UND CHLORTOLURON

1976

Im Selbstverlag der Anstalten für
Bodenkunde der Universität Göttingen

Herausgeber: B. Meyer und B. Ulrich

Schriftleitung: P. Hugenroth

Bestellungen über:

Institut für Bodenkunde, Göttingen, von Siebold-Str. 4

Institut für Bodenkunde und Waldernährung
Göttingen, Büsgenweg 2

oder den Buchhandel (Gewährung von Wiederverkäufer-~~F~~abatt)

Selbstkostenpreis

DM

GÖTTINGER
BODENKUNDLICHE
BERICHTE

40

V. Böttger

**USAMMENHÄNGE ZWISCHEN SORPTION UND PHYTOTOXIZITÄT
IN ABHÄNGIGKEIT VON BODENMERKMALEN AM BEISPIEL DER
HERBIZIDE METHABENZTHIAZURON, TERBUTRYN
UND CHLORTOLURON**

1976

Aus dem Institut für Pflanzenpathologie und Pflanzenschutz
der Georg-August Universität zu Göttingen
Direktor: Professor Dr. R. Heitefuss

In Zusammenarbeit mit dem Institut für Bodenkunde
der Georg-August Universität zu Göttingen
Direktor: Professor Dr. B. Meyer

Willi Böttger

**ZUSAMMENHÄNGE ZWISCHEN SORPTION UND PHYTOTOXIZITÄT
IN ABHÄNGIGKEIT VON BODENMERKMALEN AM BEISPIEL DER
HERBIZIDE METHABENZTHIAZURON, TERBUTRYN
UND CHLORTOLURON**

**Göttinger Bodenkundliche Berichte 40, 1-148
(1976)**

Ü B E R S I C H T

	Seite
1 <u>E I N L E I T U N G</u>	1
1.1 <u>ALLGEMEINES UND DEFINITIONEN</u>	1
1.2 <u>PROBLEMSTELLUNG UND METHODENAUSWAHL</u>	4
2 <u>M A T E R I A L U N D M E T H O D E N</u>	8
2.1 <u>BÖDEN</u>	8
2.1.1 <u>Auswahl und Aufbereitung der Böden</u>	8
2.1.2 <u>Untersuchungen zur Charakterisierung der Böden</u>	11
2.1.3 <u>Charakterisierung der Böden</u>	12
2.2 <u>HERBIZIDE</u>	14
2.2.1 <u>Auswahl der Herbizide</u>	14
2.2.2 <u>Voruntersuchungen zum physikalisch-chemischen Verhalten der Aktivsubstanzen und zu ihrer Stabilität in wässrigen Lösungen</u>	16
2.2.2.1 Bestimmung der Löslichkeit in Wasser	16
2.2.2.2 Überprüfung der Stabilität der Aktivsubstanzen in wässrigen Lösungen	18
2.2.2.3 Folgerungen aus den Ergebnissen der Voruntersuchungen	19
2.3 <u>SORPTIONS- UND DESORPTIONSUNTERSUCHUNGEN</u>	20
2.3.1 <u>Qualitativer und quantitativer U.V.-spektralphotometrischer Nachweis von Herbiziden in Gleichgewichtslösungen</u>	20
2.3.1.1 Voruntersuchungen	22
2.3.1.2 Beschreibung der U.V.-photometrischen Methode zur Bestimmung von Gleichgewichtskonzentrationen	24
2.3.1.2.1 Herstellung der Herbizidlösung	24
2.3.1.2.2 Durchführung der Sorptions- und Desorptionsgänge	26
2.3.1.2.3 Bestimmung der Gleichgewichtskonzentrationen	27

2.3.1.2.4	Fehlermöglichkeiten	29
2.3.1.2	Überprüfung von photometrisch bestimmten Gleichgewichtskonzentrationen durch gaschromatographischen Nachweis	30
2.3.2	<u>Vergleichende Sorptions- und Desorptionsuntersuchungen durch den Nachweis von 14-C-markiertem Terbutryn und Methabenzthiazuron in Gleichgewichtslösungen mittels Flüssig-Scintillations-Messung</u>	31
2.3.2.1	Herstellung der radioaktiven Herbizidlösungen	32
2.3.2.2	Durchführung der Sorptions- und Desorptionsgänge	34
2.3.2.3	Bestimmung der Gleichgewichtskonzentrationen	34
2.3.3	<u>Auswertung der Sorptions- und Desorptionsuntersuchungen</u>	35
2.4	<u>PFLANZENVERSUCHE</u>	39
2.4.1	<u>Kleinstparzellenversuch zur Ermittlung der Phytotoxizität der Herbizide auf verschiedenen Böden im Freiland</u>	39
2.4.1.1	Beschreibung der Versuchsanlage	39
2.4.1.2	Aussaat der Versuchspflanzen	42
2.4.1.3	Ausbringung der Herbizide	44
2.4.1.4	Düngung und Bewässerung	45
2.4.1.5	Ernte der Versuchspflanzen und Aufbereitung des Erntegutes	46
2.4.2	<u>Ergänzende Pflanzenversuche</u>	47
2.4.2.1	Verlagerung von applizierten Herbiziden durch Regen und Wind	47
2.4.2.2	Phytotoxizität der Herbizide auf Senf und andere in Quarzsand wachsende Pflanzen	48
2.4.2.3	Einwaschungstiefe der Herbizide im Feldversuch	49

2.4.3	<u>Auswertung des Kleinstparzellen-Feldversuchs</u>	50
2.5	<u>BESTIMMUNG DER QUALITATIVEN UND QUANTITATIVEN ZUSAMMENHÄNGE ZWISCHEN BODENMERKMALEN, GEMESSENER SORPTION UND PHYTOTOXIZITÄT</u>	56
3	<u>ERGEBNISSE UND DISKUSSION</u>	59
3.1	<u>ERGEBNISSE UND DISKUSSION DER SORPTIONS-UND DESORPTIONSUNTERSUCHUNGEN</u>	59
3.1.1	<u>Vergleich der U.V.-photometrischen und gaschromatographischen Bestimmung von Gleichgewichtskonzentrationen</u>	59
3.1.2	<u>Vergleich der Ergebnisse von Sorptions- und Desorptionsuntersuchungen mittels U.V.- photometrischer und Flüssig-Scintillations- Messung der Gleichgewichtskonzentration</u>	62
3.1.3	<u>Ergebnisse der mit 14-C-markierten Herbiziden durchgeführten Sorptions- und Desorptions- untersuchungen</u>	67
3.1.4	<u>Ergebnisse der mit U.V.-Spektralphotometrie durchgeführten Sorptions- und Desorptions- bestimmungen</u>	71
3.1.5	<u>Zusammenfassung und Diskussion der Ergebnisse aller Sorptions- und Desorptionsuntersuchungen</u>	75
3.2	<u>ERGEBNISSE UND DISKUSSION DER PFLANZENVERSUCHE</u>	77
3.2.1	<u>Kleinstparzellenversuch</u>	77
3.2.2	<u>Herbizidverlagerung durch Regen und Wind</u>	84
3.2.3	<u>Phytotoxizität der Herbizide auf in Quarzsand wachsenden Senf und andere Testpflanzen</u>	85
3.2.4	<u>Einwaschungstiefe der Herbizide in den Kleinparzellen des Feldversuchs</u>	85
3.2.5	<u>Zusammenfassung und Diskussion der Ergebnisse aller Pflanzenversuche</u>	88

3.3	<u>ZUSAMMENHÄNGE ZWISCHEN BODENMERKMALEN, GEMESSENER SORPTION UND PHYTOTOXIZITÄT</u>	91
3.3.1	<u>Abhängigkeit der Sorption von Bodenmerkmalen</u>	91
3.3.2	<u>Abhängigkeit der Phytotoxizität von der Sorption</u>	100
3.3.3	<u>Abhängigkeit der Phytotoxizität von Bodenmerkmalen im Vergleich zu den Abhängigkeiten der Sorption von Bodenmerkmalen und der Phytotoxizität von der Sorption</u>	108
3.3.4	<u>Diskussion</u>	114
4	<u>ZUSAMMENFASSUNG</u>	123
5	<u>LITERATURVERZEICHNIS</u>	125
6	<u>TABELLENANHANG</u>	130

1 E I N L E I T U N G

1.1 ALLGEMEINES UND DEFINITIONEN

Die Produktion von Nutzpflanzen mit Hilfe teil- oder vollmechanisierter Anbau- und Ernteverfahren ist ohne den Einsatz von Herbiziden heute nicht denkbar. Obwohl die Anfänge der chemischen Unkrautbekämpfung bis um die Jahrhundertwende zurückreichen, fanden Herbizide erst nach der Entwicklung synthetischer Wuchsstoffe im 2. Weltkrieg in zunehmendem Umfang Anwendung durch die Praxis (KOCH, 1970). Inzwischen sind von der Pflanzenschutzmittelindustrie neben anderen Abkömmlingen der Phenoxyfettsäuren eine Vielzahl weiterer herbizider Aktivsubstanzen entwickelt worden, die breiten Eingang in die Praxis gefunden haben. Nach KOCH überstieg bereits 1970 der Absatz von Herbiziden in der BRD den von Insektiziden und Fungiziden. HANF (1972) gibt den Anteil der Herbizide am Jahresverbrauch von 17000 t Pflanzenschutzmitteln in der BRD mit 50 - 60 % an und weist darauf hin, daß mit zunehmender Intensität der Bodennutzung der Anteil der Herbizide an der ausgebrachten Menge von Pflanzenschutzmitteln ansteige.

Orientierende Schätzungen über den mengen- und flächenmäßigen Einsatz einzelner herbizider Aktivsubstanzen in der BRD stellte EBING (1973) zusammen. Von den dort aufgeführten 9 Aktivsubstanzen mit mengenmäßig größter Bedeutung können 6 zur Gruppe der Bodenherbizide gerechnet werden.

Eine eindeutige Abgrenzung und Definition des in der Literatur sehr häufig verwandten Begriffs "Bodenherbizid" erscheint praktisch unmöglich. Dem allgemeinen Verständnis nach werden als Bodenherbizide solche Aktivsubstanzen bezeichnet, die ihre Wirkung auf die Pflanze über den Boden entfalten. NIEMANN (1973) versteht z.B. unter Bodenherbiziden solche A.S., die im Gegensatz zur direkten Wirkung der Kontaktherbizide zum Wirksamwerden den Boden als vermittelndes Medium zur Aufnahme durch die Pflanze benötigen.

Eine klare Abgrenzung ist schon deshalb nicht möglich, weil einige typische Blattherbizide wie z.B. das 2,4-D auch aus dem Boden aufgenommen werden und so erhebliche Phytotoxizität über Wurzel und Keimling entfalten, andererseits aber auch Bodenherbizide phytotoxische Effekte direkt über das Blatt erzielen können.

Neben die auch für andere Herbizide beobachtete Abhängigkeit der Wirkung von Witterungsfaktoren tritt für die Bodenherbizide die besondere Anhängigkeit von den Mittlerfunktionen des Bodens, die selbst wiederum in erheblichem Umfang durch Witterungsfaktoren beeinflussbar sind. Die unterschiedliche Mittlerqualität verschiedener Böden wird in entscheidendem Maße durch ihr Sorptionsverhalten für die betreffenden herbiziden Aktivsubstanzen (= A.S.) bestimmt.

Unter dem Vorgang der Sorption versteht man allgemein die mehr oder weniger selektive und reversible Anreicherung bestimmter gasförmiger oder in Lösung befindlicher Substanzen an äußeren oder inneren Oberflächen von festen und flüssigen Körpern.

In der Literatur findet für diesen Vorgang im System Boden und Pestizide sowohl der Begriff "Sorption" als auch der enger gefaßte der "Adsorption" Verwendung. Wegen der unübersichtlichen Verhältnisse in dem Mehrphasensystem Boden und wegen der Vielzahl möglicher Bindungsmechanismen ist unseres Erachtens der Begriff Sorption, wie ihn McBAIN (zit. bei STAUFF, 1960) im Interesse einer sauberen Definition auch für die Bindungsverhältnisse an Gelen vorschlug, als der geeignetere anzusehen.

In dem System Boden-Bodenlösung-Herbizid stellt danach der Boden das Sorbens, das in der Lösung befindliche Herbizid das Sorbend und das an den Bodenkörper angelagerte Herbizid das Sorbat dar. Die Sorption von herbiziden A.S. am Bodenkörper führt dazu, daß ihre Konzentration in der freien Bodenlösung und damit auch ihre Phytotoxizität entsprechend gemindert wird.

Die Auswirkungen unterschiedlichen Sorptionsverhaltens auf Konzentration und Phytotoxizität sind aus der schematisierten Darstellung in Abb. 1 zu erkennen. In dieser stark vereinfachten

Darstellung sind alle möglichen Wirkungen und Wechselwirkungen, wie sie sich aus klimatischen Bedingungen für die Lösungsvorgänge der ausgebrachten Herbizide und für die Reaktionsweise der Pflanzen ergeben, nicht berücksichtigt. In dieser Form hat die Darstellung auch nur für den Fall Gültigkeit, daß die Selektivität des betreffenden Herbizids überwiegend auf morphologisch-physikalischen Faktoren beruht.

Schematische Darstellung der in verschieden stark sorbierenden Böden auftretenden pflanzenverfügbaren Herbizidkonzentrationen (Keildicke) und Einwaschtiefen (Keillänge) und die daraus abgeleitete Wirkung auf Kultur- und Unkrautpflanze.

(Gleiche Herbizidgabe, ausreichender Niederschlag um alles Herbizid zu lösen.)

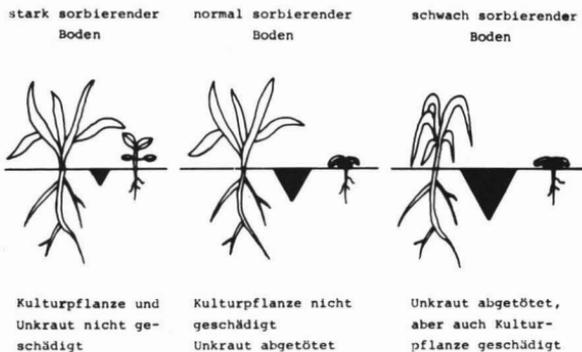


ABB. 1: SCHEMATISCHE DARSTELLUNG DER ZUSAMMENHÄNGE ZWISCHEN SORPTION UND PHYTOTOXIZITÄT

Trotz dieser Einschränkungen kann jedoch gesagt werden, daß der Einfluß des Sorptionsverhaltens auf die Konzentration des freien Herbizids in der Bodenlösung immer die gleichen Auswirkungen zeigt. Das Sorptionsverhalten eines Bodens beeinflusst also nicht nur die Konzentrationsabhängigen direkten und indirekten Wirkungen des Herbizids auf die behandelten Pflanzen und Bodenorganismen, es hat auch entscheidenden Anteil an der Mobilität der A.S. im Boden. Diese Feststellung gilt nicht nur für Herbizide, sondern ganz allgemein für alle Pestizide und andere auf den Boden gelangende, möglicherweise umweltgefährdende Chemikalien. Das Sorptionsverhalten eines Bodens entscheidet im Zusammenhang mit der Wasserbilanz des Standortes und dem Degradationsverhalten der aufgetragenen Substanzen darüber, inwieweit diese zu einer Kontamination des Grundwassers führen können.

1.2 PROBLEMSTELLUNG UND METHODENAUSWAHL

Über das Sorptionsverhalten von Pestiziden, besonders aber von Herbiziden an Lagerstätten-Tonmineralen, an Huminstoffpräparationen und anderen Modellsubstanzen, aber auch an nativem Bodenmaterial liegen inzwischen eine solche Vielzahl von Veröffentlichungen vor, daß es im Rahmen dieser Arbeit unmöglich ist, einen auch nur annähernd vollständigen Literaturüberblick zu geben. Ein solcher Versuch erschiene auch schon deshalb wenig sinnvoll, weil gerade in jüngerer Zeit wieder einige Übersichtsreferate veröffentlicht wurden, die einen guten Überblick über den Problemkreis der Sorption von Pestiziden und insbesondere der Herbizide bieten (BAILEY und WHITE, 1970; WEBER, 1970; HAYES, 1970; ADAMS, 1973; GERBER und GUTH, 1973).

Als Fazit der bisherigen Kenntnisse kann festgestellt werden:

1. Sowohl organische als auch mineralische Bodenkomponenten sind in der Lage, Herbizide zu sorbieren.

2. Die Bedeutung der organischen oder mineralischen Komponente für die Sorption eines Herbizids hängt von dessen chemisch-physikalischem Verhalten ab.
3. Das Sorptionsverhalten eines Bodens kann durch Veränderung bodenchemischer oder bodenphysikalischer Faktoren wie pH, Ionenbelegung und Wassergehalt beeinflusst werden.
4. Untersuchungen des Sorptionsverhaltens einzelner isolierter Bodenkomponenten oder Modellsubstanzen müssen durch Bestimmung des Sorptionsverhaltens von nativem Bodenmaterial ergänzt werden.
5. Zwischen dem analytisch ermittelten Sorptionsverhalten und der im Labor, im Gewächshaus oder Klimakammer ermittelten Phytotoxizität und Einwaschung eines Herbizids bestehen zumeist hochsignifikante Beziehungen. Diese Beziehungen lassen sich jedoch wegen der erheblichen Einflußnahme der Witterungsfaktoren nur mit Einschränkung auf die Verhältnisse im Freiland übertragen.

Trotz dieser Beeinflussung der Wirksamkeit von Herbiziden durch Witterungsfaktoren erscheint es notwendig, die Beziehungen zwischen Bodeneigenschaften, Sorption und Phytotoxizität für die einzelnen A.S. qualitativ und auch quantitativ möglichst genau zu erfassen. Eine bessere Kenntnis dieser Beziehungen wäre eine Voraussetzung dafür, über eine dem Standort entsprechende Auswahl und Dosierung (MAAS, 1975; NIEMANN, 1973) das Risiko der Anwendung von Bodenherbiziden auf den durch nicht voraussagbare Witterungsfaktoren bedingten Rest zu reduzieren. Daß dieser Rest immer noch ein erhebliches Risiko bedingen würde, zeigen Arbeiten von HOUSWORTH und TWEEDY (1971), FIGUERELLA und FURTICK (1972), LAERMANN (1972), LAERMANN und HEITFUSS (1974 b) und CHU-HUANG-WU et al. (1974). Diese Autoren untersuchten den Einfluß der Wassersättigung des Bodens, der Lichtintensität und der Temperatur auf die Phytotoxizität von Terbutryn und z.T. auch Methabenzthiazuron und fanden eine erhebliche Steigerung der Phytotoxizität in Abhängigkeit von diesen Einflußgrößen.

Die vorliegende Arbeit stellt einen Versuch dar, am Beispiel einiger im Getreidebau angewandter Bodenherbizide Grundlagen für genauere Dosierungshinweise zu erarbeiten. Es soll dabei untersucht werden, inwieweit sich solche Grundlagen aus der Kenntnis bestimmter, die Sorption beeinflussender Bodenmerkmale ableiten lassen. Daneben soll der Versuch unternommen werden, eine einfache Methode zu entwickeln, mit der das Sorptionsverhalten der Böden für einzelne Herbizide direkt bestimmt werden kann.

Gerade für die Anwendung von Bodenherbiziden im Getreidebau erscheinen solche Untersuchungen besonders wichtig, da sowohl Praxisbeobachtungen (HORNIG, 1971) als auch langjährige Feldversuche (GARBURG, 1974; PÄSCHKE, 1975) zeigten, daß neben den Wuchsstoffen auch die Bodenherbizide immer wieder zu Schädigungen und besonders bei geringem Unkrautbesatz auch zu Ertrags- einbußen führen können.

Trotz des erheblichen Risikos, das je nach Witterungsverläufen sowohl in einer Schädigung der Kulturpflanze als auch in einer unzureichenden Herbizidwirkung bestehen kann, erweist sich der Einsatz dieser Mittel durch die Praxis jedoch als produktions- technische Notwendigkeit, um z.B. die immer noch überhandneh- menden einjährigen Gräser oder andere Problemunkräuter wirksam zu bekämpfen.

Unsere Arbeit baut auf den Untersuchungen von LAERMANN (1972) und LAERMANN und HEITFUSS (1974 a, b) auf. Aus den dort erziel- ten Ergebnissen und aufgrund von Literaturrecherchen zogen wir für unser methodisches Vorgehen in der vorliegenden Arbeit die folgenden Schlüsse:

1. Genauigkeit und Reproduzierbarkeit der Ermittlung von Gleichgewichtskonzentrationen und damit des Verhältnisses vom sorbierten zu dem noch in der Lösung befindlichen Herbizids mittels Biotests sind für unser Vorhaben nicht ausreichend. Die für unsere Zwecke am besten geeignete Methode zur Bestim- mung des Sorptionsverhaltens von nativem Bodenmaterial stellt der Nachweis von ^{14}C markierten Herbiziden in den Gleichge- wichtslösungen von Bodenaufschlämmungen dar ("slurry-type"- Methode).

2. Um eventuelle Einflüsse von organischen Lösungsvermittlern auszuschließen, soll nur in dem System Boden-wässrige Herbizidlösung gearbeitet werden.
3. Die Ergebnisse der Sorptionsuntersuchungen sollen auf ihre Bedeutung für die Phytotoxizität der Herbizide auf den entsprechenden Böden im Freiland überprüft werden. Hierzu soll zur Ausschaltung der Einflüsse unterschiedlicher Witterungsfaktoren ein Versuch angelegt werden, in dem die verschiedenen, in Kleinstparzellen eingefüllten Böden den gleichen Bedingungen eines Standortes ausgesetzt werden.
4. Von den in das Versuchsprogramm einbezogenen Böden sollen alle für die Sorption wichtig erscheinenden Eigenschaften und Merkmale untersucht und mittels statistischer Verfahren sowohl zur Phytotoxizität als auch Sorption der Herbizide in Beziehung gesetzt werden.

2 M A T E R I A L U N D M E T H O D E N

2.1 BÖDEN

2.1.1 Auswahl und Aufbereitung der Böden

Die Auswahl der Böden erfolgte in Anlehnung an die Arbeit von LAERMANN (1972). Da die Durchführung des Feldversuchs einen erheblich höheren Arbeits- und Materialaufwand erforderte, konnten nicht alle 20 von ihm bearbeiteten Böden in unser Versuchsvorhaben einbezogen werden. Es war auch nicht möglich, die für den Feldversuch notwendige Bodenmenge von jeweils 1,5 bis 2 m³ von denselben Standorten zu entnehmen, denen die LAERMANN'schen Proben entstammten.

Bei der Auswahl der Böden wurden folgende Aspekte berücksichtigt:

- a) Die Böden sollten besonders in den für die Sorption von Herbiziden wichtig erscheinenden Merkmalen pH, Humusgehalt und Korngrößenzusammensetzung über einen weiten Bereich möglichst gleichmäßig streuen.
- b) Die Böden sollten einen möglichst großen Anteil der im norddeutschen Raum unter Ackernutzung befindlichen Flächen repräsentieren.
- c) Es sollten nur solche Böden einbezogen werden, auf denen aufgrund von Praxiserfahrungen die Anwendung von Bodenherbiziden überhaupt möglich erschien. Extrem stark sorbierende Böden sollten also nicht in die Untersuchungen einbezogen werden.
- d) Einen nicht ganz unwesentlichen Aspekt bei der Bodenauswahl bildete das Transportproblem.

Aufgrund der geologischen Lage Göttingens in den Formationen des Trias konnten wir sieben sehr unterschiedliche Böden von Standorten in der näheren Umgebung auswählen. Zwei Böden mußten aus dem Raum Hannover-Hildesheim herbeigeschafft werden. Als weiteren

Typ wählten wir einen Marschboden von der Westküste Schleswig-Holsteins aus. Dieser Standort war uns von den Herren der Pflanzenschutzamt-Bezirksstelle Husum als besonders problematisch für die Anwendung von Bodenherbiziden ausgewählt worden. Die Beschreibung der Entnahmestandorte für die einzelnen Böden ist in Tabelle 1 zusammengefaßt. Dieser Tabelle sind auch die im weiteren Text verwendeten symbolischen Kurzbezeichnungen für die Böden zu entnehmen.

Die Böden wurden im April 1973 von den beschriebenen Standorten aus dem Ap- bzw. Ah/Ap-Horizont nach Entfernung des oberirdischen Aufwuchses entnommen und in der Vegetationshalle des Instituts in 20 bis 25 cm dicken Schichten bis zur Bearbeitbarkeit getrocknet. Der Trocknungsprozeß wurde durch mehrmaliges Umschäufeln beschleunigt. Danach wurden die Böden mit einem Erdaufbereiter der Firma K e t t e r e r , Typ Rapido Junior, durchgearbeitet und anschließend über ein schräg gestelltes Wurfsieb mit 1 cm Maschenweite abgesiebt. Nach dieser Aufbereitung wurde der Boden wieder ausgebreitet und bis zum Befüllen der Versuchsgefäße weiter getrocknet.

Für die Laboruntersuchungen wurde von den vorbereiteten Böden jeweils eine ca. 15 - 20 kg umfassende Mischprobe entnommen und in flacher Schicht für 5 - 7 Tage bis zum Erreichen der Lufttrockenheit im Labor gelagert. Die trockenen Proben wurden dann mittels eines Backenbrechers der Firma R e t s c h , Typ BB1/A, weiter zerkleinert und durch ein Sieb mit 2 mm Maschenweite gegeben.

Die in alle Laboruntersuchungen einbezogenen Vergleichsböden aus München waren von der B a y e r i s c h e n L a n d e s - a n s t a l t f ü r B o d e n k u l t u r , P f l a n z e n - b a u u n d P f l a n z e n s c h u t z lufttrocken aber ungesiebt zum Versand gebracht worden. Sie wurden entsprechend weiter aufbereitet.

Für alle Sandböden (2 PODS, 7 SBRE, 12 SBRE-P und 14 SBRE-B) erübrigten sich die Arbeitsgänge mit den Zerkleinerungsaggregaten.

Nr. Symb.	<u>Herkunft</u>		<u>Entnahmeort</u>			<u>Bodencharakterisierung</u>	
	Geographisch	Geologisch	Nutz.	Horiz.	Bemerkungen	Bodentyp	B.-Art
1 AUEN	Gö-Angerstein	Leine-Auenlehm (nach 1400)	Acker	Ap	Grenzfurche zw. Rüben und Winter-Gerste	Auenlehm	ū T
2 PODS	H-Kibitzkrug	Drenthezeitl. Sander	Acker	Ap	Oberster Abraum einer frisch angelegten Sandgrube	Fe-Humus-Podsol	S
3 REND	Gö-Herberhausen	m u (Wellenkalk)	Grasbr.	Ah	Wegrain	Braunl.-Rendzina	u'T
4 PELO	Gö-Reinhausen	s o (Röt)	Acker	Ap/Ah	Furche zwischen Weg und Acker	Pelosol	u'T
5 SCHW	Hi-Asel	würmzeitl. Löss	Grasbr.	(Ap)Ah	Rand einer Ziegeleitongrube	Schwarzerde	ē U
6 KBRL	Gö-Geismar	m m (Gipsmergel)	Acker	Ap	Vorjahr. Sommergerstestoppel	Kalkst.-Braunlehm	u'T
7 SBRE	Gö-Reinhausen	s m (Bausandstein)	Grasbr.	(Ap)Ah	Lg. Zt. unbeackerte Spitze eines dreieckigen Schlages	Sandbraunerde	l'S
8 GRIS	Gö-Rosdorf	würmzeitl. Löss	Acker	Ap	Bestellt mit Winter-Gerste	Griserde	t U
9 MARS	Hei-Wesselburen	Seemarsch	Acker	Ap	Vorgew. Zuckerrübensaatbett	See-Marsch	l S
10 CANM	Gö-Ebergötzen	torfige Mudde (Holozän)	Grasbr.	Ah	Lg. Zt. ungen. Grenzfläche zum Graben	Carbonat-Anmoor	(s) u L
11* PSGL-Sch	M-Ottenhofen (Schweiger)	_____	_____	_____	_____	Pseudogley	ē U
12* SBRE-P	M-Paar	_____	_____	_____	_____	Sandbraunerde	l S
13* PSGL-H	M-Ottenhofen (Haselbeck)	_____	_____	_____	_____	Pseudogley	ū T
14* SBRE-B	M-Baumannshof	_____	_____	_____	_____	Sandbraunerde	l S

* Vergleichsböden aus München, nicht in Feldversuch einbezogen

 ' schwach
 - stark
 - mäßig

Gö = Göttingen, H = Hannover, Hi = Hildesheim, Hei = Heide (Schlesw.Holst.), M = München

Der gesiebte Boden wurde in unverschlossenen Polyäthylbeuteln gelagert. Alle Analysen, sowohl zur Charakterisierung der Böden als auch die Sorptionsbestimmungen, wurden ohne weitere Homogenisierungsmaßnahmen an dem so aufbereiteten Bodenmaterial durchgeführt. Alle Angaben in den Ergebnissen der jeweiligen Analysen, mit Ausnahme der Korngrößenbestimmung, beziehen sich auf den auf 2 mm gesiebten, lufttrockenen Boden.

2.1.2 Untersuchungen zur Charakterisierung der Böden

Die meisten Untersuchungen erfolgten nach Routinemethoden, wie sie von SCHLICHTING und BLUME (1966) beschrieben wurden. Im Rahmen dieser Arbeit werden deshalb nur die angewandten Methoden und Meßverfahren genannt. Nur in den Fällen, in denen von den dort angegebenen Analysenvorschriften abgewichen, bzw. abgewandelte Verfahren angewandt wurden, erfolgt eine detaillierte Beschreibung des Vorgehens oder ein Hinweis auf Autoren, die die entsprechenden Arbeitsweisen beschreiben.

Den G e h a l t a n o r g a n i s c h e m K o h l e n - s t o f f ermittelten wir, indem der Gesamtkohlenstoff konduktometrisch mit einem Gasanalysengerät der Firma W ö s t - h o f f bestimmt und um den Betrag des Kohlenstoffs aus Calciumcarbonat vermindert wurde. Auf eine Umrechnung des organischen Kohlenstoffs in Humus verzichteten wir.

Die Messung von p H - W e r t e n erfolgte elektrometrisch mit einer Glaselektrode in Wasser und in O₂ normaler Calciumchloridlösung. Außerdem wurde der pH-Wert in Calciumacetat zur Kalkbedarfsbestimmung nach SCHACHTSCHABEL (1951) ermittelt.

Die Bestimmung des C a l c i u m c a r b o n a t - G e h a l - t e s erfolgte gasvolumetrisch nach S c h e i b l e r .

Die Korngrößenbestimmung erfolgte nach entsprechender Vorbehandlung der Böden durch nasse Siebung (alle Teilchen größer als 0,036 mm) und durch fraktionierende Schlämzung nach Atterberg (0,036 - 0,002 mm). Eine weitere Auftrennung der Tonfraktion wurde nicht vorgenommen.

Die Bestimmung der Tonminerale erfolgte in der gesamten Tonfraktion (alle Teilchen kleiner als 0,002 mm). Die Kalkulation der Anteile der einzelnen Tonminerale erfolgte aus Röntgenbeugungsdiagrammen bei fünf verschiedenen Belegzuständen (GEBHARD et al., 1966).

Die Bestimmung der Kationenaustauschkapazität und Austausch-kationen erfolgte durch Perkolationsverfahren nach Mehlich und flammenphotometrische bzw. atomabsorptionsphotometrische Messung. Zur Bestimmung der Kationenaustauschkapazität der mineralischen Komponente wurde der Boden für 20 bis 40 Minuten im Luftstrom bei 510°C gegläht. Die Kalkulation der Kationenaustauschkapazität der organischen Bodenkomponente erfolgte durch Differenzbildung ($KAK_{\text{gesamt}} - KAK_{\text{min.}} = KAK_{\text{org.}}$).

Die Bestimmung des Gesamtstickstoffes erfolgte nach Kjeldahl-Aufschluß durch Titration des Destillats.

Das Kalium wurde flammenphotometrisch, das Phosphat colorimetrisch im Doppellaktatauszug nach Egner-Riehm bestimmt.

2.1.3 Charakterisierung der Böden

Ein Teil der bodenanalytischen Untersuchungsergebnisse sind in Tabelle 2 zusammengefaßt. Die vollständigen Ergebnisse sind in den Tabellen A1 bis A3 im Tabellenanhang zusammengestellt.

Die Ergebnisse der pH-Messungen und auch die Bestimmung des organischen Kohlenstoffes für die Böden 1-10 (in den Feldversuch einbezogen) entsprechen nicht ganz den Vorstellungen, die uns bei der Auswahl der Böden leiteten.

Tab. 2: Ergebnisse der Untersuchungen zur Charakterisierung der Böden

Boden	Korngr.best. [%] (Atterb.)			KAK (Mehlich)			pH-Werte in		Corg. [%] (Cwösth. -CCaCO ₃)	CaCO ₃ (Scheib- ler) [%]	C:N (Corg.: Nkj.)	DL-Werte	
	Sand 2000-63 µm	Schluff 63-2 µm	Ton < 2 µm	[mval/100g]			H ₂ O	0,02 n CaCl ₂				[mg/100g]	
				KAK _{ges.}	KAK _{min.}	Diff= KAK _{org.}			K ₂ O	P ₂ O ₅			
1 AUEN	3,8	65,9	30,3	19,8	7,9	11,9	8,0	7,7	1,3	6,2	8	10,3	7,6
2 PODS	93,3	4,6	2,1	12,0	1,1	10,9	6,4	5,8	2,2	-	22	8,3	32,5
3 REND	4,0	56,2	39,8	25,4	10,9	14,5	7,9	7,5	2,9	7,5	17	26,8	1,5
4 PELO	16,0	41,1	42,9	21,9	10,8	11,1	7,9	7,5	1,9	5,1	10	35,5	22,6
5 SCHW	4,6	73,9	21,5	22,4	7,1	15,3	7,7	7,2	1,7	0,1	11	8,3	9,1
6 KBRL	10,8	43,6	45,6	21,5	12,0	9,5	8,3	7,7	1,3	8,2	9	23,3	49,5
7 SBRE	74,5	19,5	6,0	10,1	2,5	7,6	6,4	5,9	1,0	-	10	19,3	20,4
8 GRIS	5,9	79,9	14,2	11,6	4,8	6,8	6,6	6,1	1,2	-	11	17,3	14,6
9 MARS	47,9	40,0	12,1	13,2	4,7	8,5	7,2	6,8	1,4	0,1	10	41,5	65,0
10 CANM	36,8	46,3	16,9	35,6	4,6	31,0	7,7	7,5	5,3	6,5	10	7,8	1,0
11 PSGL-Sch	5,8	69,4	24,9	23,5	7,7	15,8	6,5	6,0	2,7	-	11	56,5	27,5
12 SBRE-P	82,2	9,6	8,2	9,0	2,5	6,5	6,2	5,7	1,2	-	10	23,3	12,5
13 PSGL-H	6,4	66,7	26,9	29,7	8,0	21,7	5,7	5,2	2,6	-	11	35,0	19,8
14 SBRE-B	82,9	8,5	8,6	15,8	3,3	12,5	6,0	5,4	2,0	-	10	57,8	68,5

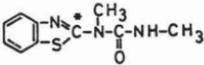
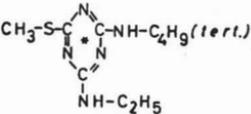
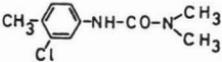
Für die Böden 6 KBRL, 7 SBRE und 2 PODS hatten wir einen niedrigeren pH-Wert, für die Böden 3 REND und 9 MARS höhere Kohlenstoffgehalte erwartet. Für die Laboruntersuchungen stellen deshalb die vier Münchener Vergleichsböden (Nr. 11 - 14) eine willkommene Bereicherung des Spektrums der untersuchten Böden dar. Diese Böden sollen von allen am DFG-Schwerpunktprogramm Verhalten und Nebenwirkung von Herbiziden im Boden und in Kulturpflanzen beteiligten Arbeitsgruppen mit bearbeitet werden.

2.2 HERBIZIDE

2.2.1 Auswahl der Herbizide

Neben den beiden bereits von LAERMANN (1972) verwandten Herbiziden Terbutryn und Methabenzthiazuron wurde mit dem Chlortoluron ein weiteres Harnstoffderivat in unser Untersuchungsvorhaben einbezogen. In Tabelle 3 sind einige physikalische, chemische und toxikologische Daten für die drei Herbizide zusammengestellt. Die in der Tabelle angegebenen Abkürzungen werden wir im weiteren Text sowohl für die Reinsubstanzen als auch die Handelspräparate benutzen. In den Methodenbeschreibungen erfolgen jedoch Hinweise auf die Art der eingesetzten Substanzen.

Tab. 3: Charakterisierung der Herbizide

Aktivsubstanz	Methabenzthiazuron	Terbutryn	Chlortoluron
Symbolische Kurzbezeichnung für diese Arbeit	M B T A	T E R B	C H L T
Handelsprodukte	Tribunil	Igran	Dicuran
Formulierungen	70% Spritzpulver	47% Spritzpulver (Igran 50) 83% Spritzpulver (Igran 80) 489 g/l (Igran 500 flüssig)	80% Spritzpulver (Dicuran) 500 g/l (Dicuran 500 fl.)
Hersteller	Bayer	Ciba - Geigy	Ciba - Geigy
Chemische Bezeichnung	1,3-Dimethyl-3-(2-benzthiazolyl) harnstoff	2-tert.butylamino-4-ethylamino-6-methylthio-s-triazin	3-(3-chloro-4-methyl-phenyl) 1,1-dimethyl-harnstoff
Strukturformel * Sitz der C-14-Markierung			
Summenformel	$C_{10}H_{11}N_3OS$	$C_{10}H_{19}N_5S$	$C_{10}H_{13}Cl N_2O$
Molekulargewicht	221,29	241,3	212,7
Löslichkeit in H_2O 20°C	60 mg/l	26 mg/l	80 mg/l
Spezifische Aktivität	ca 29 $\mu Ci/mg$	ca 5,5 $\mu Ci/mg$	---
pK-Wert	13,5	4,0	---
Löslk. in org. Lösungsm.	Aceton ca 11%	Isopropanol ca 25%	Aceton ca 5%
Warmblütler-Toxizität	gering toxisch	gering toxisch	nicht toxisch
1972 in der BRD behandelte Fläche (EBING,1973)	303000 ha	47000 ha	74000 ha

Die formulierten Herbizide, die Reinsubstanzen und auch die 14-C markierten Verbindungen wurden uns von den Herstellern zur Verfügung gestellt, die chemisch-physikalischen Daten wurden mit Ausnahme der Wasserlöslichkeit den technischen Informationsschriften der Hersteller entnommen

2.2.2 Voruntersuchungen zum physikalisch-chemischen Verhalten der Aktivsubstanzen und zu ihrer Stabilität in wässrigen Lösungen

2.2.2.1 Bestimmung der Löslichkeit
in Wasser

Erste Versuche zeigten, daß die Löslichkeit von TERB und CHLT nicht mit Literaturangaben (KOCH, 1970) und mit Angaben des Herstellers übereinstimmten. So wurde die mit 10 mg/l angegebene Löslichkeit von CHLT um ein Vielfaches überschritten, wogegen die mit 58 mg/l angegebene Löslichkeit des TERB bei weitem nicht erreicht wurde.

Für die geplanten Sorptionsuntersuchungen, bei denen ja aus methodischen Überlegungen nur mit dem System Boden-wässrige Herbizidlösung gearbeitet werden sollte, war es Voraussetzung, daß die Wasserlöslichkeit der Herbizide hinreichend genau bekannt war. Aus diesem Grund wurde folgender Versuch angelegt:

In 2 l Erlenmeyerkolben wurden jeweils drei geometrisch gestaffelte Mengen der Reinsubstanz von MBTA, TERB und CHLT eingewogen. Die höchste Einwaage betrug jeweils etwa 60 % der vorher grob vorbestimmten Löslichkeit. Außerdem wurden in 10 l Glasflaschen Herbizidmengen von 200 % der vorbestimmten Löslichkeit eingewogen. Nach Auffüllen der entsprechenden Mengen Wassers (Aqua demineralisiert) wurden die Proben auf einem keilriemengetriebenen Magnetrühr Tisch (Eigenbau des Instituts für Bodenkunde) bei 20°C im Dunkeln so lange gerührt, bis in den höchsten Einwaagestufen unterhalb der Löslichkeit visuell keine ungelösten Rückstände mehr festzustellen waren. Anschließend wurden die Ansätze mit Einwaagen oberhalb der Löslichkeit unter Anlegen des Vakuums einer Wasserstrahlpumpe durch Membranfilter (S a r t o r i u s Nr. 4) abgefiltert.

Von allen Ansätzen wurden Verdünnungsreihen in Aqua demin. angelegt. Die Extinktionen der Meßlösungen wurden dann unter Verwendung von 1 cm Quarzküvetten in einem UV-Spektralphotometer

(Z e i s s , P M Q II) bestimmt. Die Meßwellenlänge betrug bei TERB 226 nm, bei CHLT 209 und 242 nm, und bei MBTA 225 und 268,5 nm (vgl. Abb. 2, Abschnitt 2.3.1). Die gemessenen Extinktionen der Verdünnungsreihen aus den Ansätzen mit Einwaagen unterhalb der Löslichkeit ergaben, aufgetragen gegen die Konzentration, eindeutig lineare, für jedes Herbizid typische Eichkurven. Mittels der daraus abgeleiteten linearen Umrechnungsfaktoren konnte aus den Extinktionen der Verdünnungsreihen der Ansätze mit den hohen Einwaagen die Löslichkeit der drei Herbizide in Wasser bei 20°C errechnet werden. Sie betrug für TERB 26, für CHLT 80 und für MBTA 60 mg/l. Die Größenordnung der photometrisch ermittelten Werte wurde durch parallel durchgeführte gravimetrische Bestimmungen bestätigt.

Auf eine entsprechende Anfrage teilte uns die Firma C i b a - G e i g y mit (EBNER und GEIGER, 1975), daß ältere Angaben der Löslichkeit von TERB und CHLT tatsächlich fehlerhaft seien. In neueren Veröffentlichungen wird die Löslichkeit von TERB mit 25, die von CHLT mit 70 mg/l angegeben.

Bei weiteren Versuchen zeigte es sich, daß durch leichte Erwärmung (28 - 32°C) und bei der Zugabe eines Mehrfachen der Löslichkeit sich schon nach kurzen Rührzeiten (16 Stunden) trotz Abkühlens der Suspension vor der Membranfiltration auf 20°C stark übersättigte Lösungen herstellen ließen. Diese blieben dann nach der Filtration über mehrere Tage stabil. Erst eine Abkühlung der Lösungen auf 4°C führte zu einem schnellen Auskristallisieren der überschüssigen Herbizidmenge.

Versuche, auf gleiche Weise wie bei der Löslichkeitsbestimmung für die Reinsubstanzen, auch die Löslichkeit bzw. eine Veränderung des Lösungsverhaltens der formulierten Handelspräparate zu bestimmen, führten zu keinem Erfolg. Die Extinktionswerte der Verdünnungsreihen aus den Einwaagen unterhalb der Löslichkeit ergaben zwar für die jeweilige Einwaagestufe lineare Beziehungen zur Konzentration, zwischen den Verdünnungsreihen der Einwaagestufen traten jedoch erhebliche Differenzen auf. Da auch bei den niedrigsten Einwaagen selbst nach vierwöchigem Rühren noch eine

Resttrübung vorhanden war, konnten wir mit unseren Mitteln nicht klären, ob die beobachteten Abweichungen durch Inhomogenität der Handelspräparate, Störungen der photometrischen Messungen durch optisch aktive Formulierungshilfsstoffe bzw. Trägersubstanzen oder andere Faktoren verursacht wurden.

2.2.2.2 Überprüfung der Stabilität der Aktivsubstanzen in wässrigen Lösungen

Zunächst hatten wir versucht, mittels pH- und Leitfähigkeitsmessungen Aufschlüsse über Reaktionsweise und Stabilität der Herbizide in wässrigen Lösungen zu gewinnen. Alle drei in Aqua demin. gelösten A.S. zeigten aber keine meßbare Neigung z.B. durch Protonierung, bzw. Anionisierung in polare Formen überzugehen. Vielmehr wurden die Meßergebnisse beider Meßverfahren in viel stärkerem Maß durch die Qualität des Glases der verwendeten Gefäße, durch das Verhältnis des Flüssigkeits- zum Luftvolumen in den Schüttelgefäßen und durch unvermeidbare Verunreinigungen, z.B. aus der Luft, beeinflusst.

Ein brauchbares Verfahren, die Stabilität der Herbizidlösungen zu kontrollieren, bot die U.V.-photometrische Messung der Extinktionen bei bestimmten Wellenlängen (Meßwellenlängen) und die Aufnahme der Absorptionsspektren der Herbizidlösungen im U.V.-Bereich. Selbst nach einjähriger Lagerung im Dunkeln bei 20°C oder nach dreimonatiger Lagerung im Licht bei Zimmertemperatur ergaben sich keine Veränderungen in den Meßwerten und Spektren, die über die üblichen Schwankungen der Meßgeräte hinausgingen.

Da zwar Veränderungen der Absorptionsspektren im U.V.-Bereich einen sicheren Hinweis auf Veränderungen der Molekülstruktur liefern, aber umgekehrt aus unveränderten Absorptionsspektren nicht mit Sicherheit der Schluß auf eine unveränderte Molekülstruktur gezogen werden kann (SILVERSTEIN und BASSLER, 1968),

wurden neben den häufig wiederholten U.V.-Messungen für alle drei A.S. auch Infrarot-Spektren aufgenommen. Dazu wurden aus je 100 ml gesättigter Lösung der Herbizide, die acht Monate in Glasgefäßen bei 20°C und Dunkelheit gelagert worden waren, durch Gefriertrocknung die Reinsubstanzen zurückgewonnen. Während bei MBTA und CHLT die Trocknungsrückstände als feinkristallines Pulver ohne Schwierigkeiten aus den Trocknungskolben zu gewinnen waren, haftete der TERB-Rückstand als dünne Schicht sehr stark an den Gefäßwänden und mußte mit Aceton herausgelöst werden.

Von CHLT und MBTA wurden je 1 - 2 mg des Trocknungsrückstandes mit 1 g Kaliumbromid gründlich gemörserst und durchmischt. Die TERB-Aceton-Lösung wurde in den Mörser überführt und das Aceton bei Zimmertemperatur abgedampft. Der Rückstand wurde mit ebenfalls 1 g KBr aufgenommen und fein vermörserst. Die KBr-Herbizid-Mischungen wurden dann in Messingringen für 5 Min. bei 315 Atmosphären Überdruck zu Pillen gepreßt. Zum Vergleich wurden auf die gleiche Weise auch Pillen mit jeweils 1 - 2 mg der Reinsubstanzen hergestellt.

Die Infrarotspektren der so vorbereiteten Proben wurden in einem Infrarot-Photometer (I.R. - S c h r e i b e r , Nr. 108, Firma L e i t z) von 1 bis 15 μm aufgenommen. Die Spektren der rückgetrockneten Präparate wiesen gegenüber denen der Reinsubstanzen keinerlei Veränderungen auf. Hieraus konnte mit großer Sicherheit abgeleitet werden, daß unter den gewählten Lagerungsbedingungen auch nach achtmonatiger Lagerungsdauer alle drei A.S. noch in unveränderter Molekülstruktur vorlagen¹⁾.

2.2.2.3 Folgerungen aus den Ergebnissen der Voruntersuchungen

Aus den Ergebnissen dieser Voruntersuchungen zogen wir für unsere weiteren Arbeiten die folgenden Schlüsse:

- a) Alle Sorptionsuntersuchungen sind mit den Reinsubstanzen durchzuführen.

¹⁾ Herrn Dr. Scholz danken wir für die Aufnahme und Auswertung der I.R.-Spektren.

- b) Die jeweils höchste der untersuchten Konzentrationsstufen muß deutlich unterhalb der von uns ermittelten Löslichkeit der Herbizide liegen.
- c) Bei Lagerung der Vorratslösungen in Dunkelheit und Zimmertemperatur ist auch über längere Zeiträume hinweg keine Degradation der A.S. der von uns bearbeiteten Herbizide zu befürchten. Das gleiche gilt für eine bis zu dreimonatige Lagerung der Gebrauchslösungen unter Laborbedingungen.
- d) Als ständige Routinekontrolle für die Stabilität der Herbizidlösungen reicht die U.V.-photometrische Messung bei konstanter Wellenlänge (Meßwellenlänge) aus, wenn zum Beginn und zum Ende der Meßserie zusätzlich die U.V.-Spektren aufgenommen werden.

2.3 SORPTIONS- UND DESORPTIONSUNTERSUCHUNGEN

Da es erhebliche Schwierigkeiten bereitete, ¹⁴C-markierte Herbizide zu bekommen, und ¹⁴C-Chlortoluron überhaupt nicht zur Verfügung stand, versuchten wir ein Verfahren zu entwickeln, mit dessen Hilfe das Sorptionsverhalten von Böden mit einem der ¹⁴C-Messung vergleichbaren Aufwand hinreichend genau zu bestimmen ist.

2.3.1 Qualitativer und quantitativer U.V.-spektral-photometrischer Nachweis von Herbiziden in Gleichgewichtslösungen

In der Literatur werden verschiedentlich Sorptionsuntersuchungen beschrieben, bei denen Gleichgewichtskonzentrationen mittels U.V.-Photometrie direkt in den Gleichgewichtslösungen bestimmt werden. So wendeten unter anderem FRISSEL (1961) und BAILEY et al. (1968) für ihre Untersuchungen der Sorption von Herbiziden

an Lagerstätten-Tonmineralen und GILMOUR und COLEMAN (1971) für Arbeiten mit Huminstoffen, hier allerdings in Verbindung mit Dialyse, U.V.-photometrische Nachweisverfahren an. Für entsprechende Arbeiten mit nativem Bodenmaterial fanden wir jedoch keinerlei Hinweise.

Die beim U.V.-photometrischen Nachweis von Herbiziden in wässrigen Bodenauszügen auftretenden Schwierigkeiten lassen sich anhand der Abbildung 2 verdeutlichen.

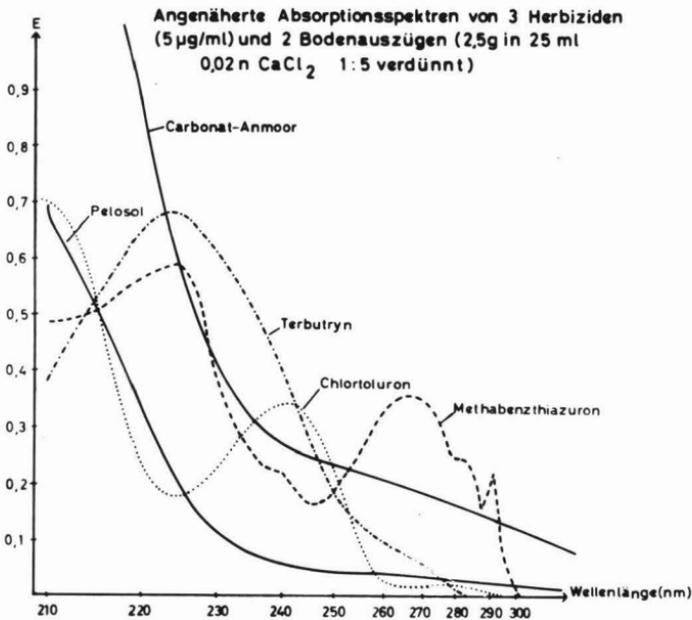


ABB. 2: ABSORPTIONSSPEKTREN VON HERBIZIDEN UND BÖDEN IM U.V.-BEREICH

Alle drei Herbizide weisen im U.V.-Bereich typische, für den quantitativen Nachweis nutzbare Absorptionsbanden auf. Allerdings zeigen auch die Bodenauszüge, wie in Abb. 2 am Beispiel der Böden 4 PELO und 10 CANM dargestellt, im U.V.-Bereich mehr oder weniger starke, relativ unspezifische Absorptionsbanden. Diese Absorptionsbanden dürften überwiegend auf lösliche Huminstoffe zurückgehen. Darüberhinaus können sehr feine, nicht sedimentierte mineralische Teilchen durch Streuung zu einer Erhöhung der Extinktion führen.

Die Schwierigkeiten für den Nachweis der Herbizide bestehen darin, die Eigenabsorption der Bodenlösung niedrig und so konstant wie möglich zu halten, um die durch das gelöste Herbizid verursachte Absorption hinreichend genau bestimmen zu können.

2.3.1.1 Voruntersuchungen

Zunächst versuchten wir, durch Wasserextraktion der löslichen Huminstoffe vor dem Sorptionsgang und durch verschiedene Filtrationsverfahren zu einer möglichst niedrigen Grundextinktion der Bodenlösung zu gelangen. Diese Maßnahmen erwiesen sich aber als ungeeignet. Da wasserlösliche Huminstoffe offenbar im Gleichgewicht zu den ungelösten Anteilen stehen, wären wiederholte Extraktionen notwendig gewesen, um zu einer merklichen Senkung der Grundextinktionen in der Bodenlösung zu gelangen. Da dies jedoch nicht ohne tiefgreifende Veränderungen des Bodenmaterials geschehen konnte, bestanden gegen ein solches Vorgehen erhebliche methodische Bedenken.

Bedenken bestanden auch gegen das Filtrieren, da Papierfilter in gewissem Umfang im U.V.-Bereich absorbierende Substanzen in die Durchläufe abgaben, Membranfilter aber selbst beträchtliche Herbizidmengen sorbierten.

Erst die Anwendung von Calciumchlorid in 0,02 normaler Konzentration als Flockungs- und Sedimentationshilfe, und eine nachfolgende Zentrifugation führte zu einer deutlichen Verminderung und ausreichenden Konstanz der Absorptionswerte der Bodenlösung. Bei der von uns gewählten geringen CaCl_2 -Konzentration dürften die Einflüsse des CaCl_2 auf die Löslichkeit und Sorption der zu prüfenden Herbizide jedoch relativ gering sein (HURLE und FREED, 1972), zumal bei gleicher Behandlung aller Böden bei einem Vergleich nicht die absoluten Werte der Beeinflussungen durch die CaCl_2 -Zufügung, sondern nur die relativen Abweichungen Einfluß auf die Ergebnisse nehmen würden.

In anderen Vorversuchen zeigte sich, daß Polyäthylenflaschen als Versuchsgefäße ungeeignet waren, da die Wandungen erhebliche Herbizidmengen sorbierten. Als geeignete Versuchsgefäße erwiesen sich Probenfläschchen aus Glas, die mit Parafilm verschlossen wurden, der nur kaum meßbare Mengen Herbizid sorbierte.

Für die von uns gewählte Methode der Sorptionsbestimmung im "Batch"- bzw. "Slurry-type"-Verfahren ist die Wahl des Verhältnisses Boden zu Lösung von erheblicher Bedeutung (GREEN und YAMANE, 1970). Der Anforderung, dieses Verhältnis aus Gründen der Meßgenauigkeit so zu gestalten, daß der zu bestimmende Konzentrationsabfall Größenordnungen um 50 % der Ausgangskonzentrationen erreicht, steht bei der U.V.-photometrischen Bestimmung die Notwendigkeit gegenüber, dieses Verhältnis wegen der Eigenabsorption der Bodenlösung möglichst weit zu halten. Das für alle Böden, Herbizide und Konzentrationsstufen bei allen Sorptionsuntersuchungen konstant gehaltene Boden- zu Lösungs-Verhältnis von 1 : 10 stellt deshalb einen Kompromiß zwischen diesen einander entgegenstehenden Anforderungen dar.

In einem weiteren Vorversuch wurde die notwendige Reaktionsdauer für den Sorptionsvorgang bestimmt. Bereits nach einer halben Stunde Schütteldauer hatte sich die Gleichgewichtskonzentration nahezu eingestellt. Bis zu 4 Stunden nahm die Konzentration noch geringfügig ab. Danach war auch nach 24 Stunden keine weitere Konzentrationsabnahme zu beobachten. Aufgrund dieses Versuchs und aus arbeitstechnischen Gründen wählten wir eine Schütteldauer von 16 ± 1 Stunde (über Nacht).

Die U.V.-photometrisch bestimmte Zeitabhängigkeit des Sorptionsvorganges konnte durch spätere Flüssig-Scintillationsmessungen von ^{14}C -markierten A.S. bestätigt werden. Diese Untersuchungen zeigten, daß auch die Desorptionsgleichgewichte sich ähnlich schnell einstellten.

2.3.1.2 Beschreibung der U.V.-photometrischen Methode zur Bestimmung von Gleichgewichtskonzentrationen

2.3.1.2.1 Herstellung der Herbizidlösung

In einem gläsernen 10 l Meßkolben wurden der Löslichkeit entsprechende Mengen der Reinsubstanz des jeweiligen Herbizides eingewogen und mit Aqua demin. aufgefüllt und auf einem Magnetrührer bei 20°C so lange gerührt, bis visuell kein ungelöster Rückstand mehr festzustellen war. Trotz der leichten Erwärmung des Rührgutes durch die Motorwärme des Rührers dauerte der Lösungsvorgang bei allen drei Herbiziden etwa 4 Wochen. Die Rührdauer hätte durch Zugabe eines Mehrfachen der Löslichkeit entsprechenden Herbizidmenge sehr stark verkürzt werden können. Da wir jedoch die Bildung von übersättigten Lösungen ausschließen wollten (vgl. Abschnitt 2.2.2.1), entschlossen wir uns zu dem oben beschriebenen Vorgehen.

Die Herbizidlösungen wurden dann unter Anlegen von Unterdruck durch Membranfilter (Sartorius, Nr. 4) filtriert und anschließend die Konzentration im Filtrat U.V.-photometrisch bei der entsprechenden Wellenlänge unter Verwendung der bei den Löslichkeitsbestimmungen ermittelten linearen Umrechnungsfaktoren bestimmt. Aus dieser Stammlösung wurden dann durch Zufügung von konstanten Mengen CaCl_2 -Lösung und unterschiedlichen Wassermengen 5 geometrisch gestaffelte Konzentrationsstufen hergestellt,

deren höchste jeweils nur etwa 80 % der maximalen Löslichkeit des betreffenden Herbizides in Wasser erreichte. Entsprechend der CaCl_2 -Konzentration in den Herbizidlösungen diente als Kontrolle eine 0,02 normale CaCl_2 -Lösung. Von diesen Gebrauchslösungen wurden jeweils 5 l angesetzt, eine Menge, die für die gesamte Versuchsserie (für alle Böden) ausreichte. Die Konzentration in den Gebrauchslösungen wurden photometrisch überprüft und außerdem die (angenäherten) Absorptionsspektren für den Bereich von 200 - 300 nm aufgenommen. Für die Dauer der Versuchsserie wurden die Gebrauchslösungen unter Laborbedingungen gelagert. Die Konzentrationen der Ausgangslösungen für die 3 Herbizide sind in Tabelle 4 zusammengestellt.

Tabelle 4 : Ausgangskonzentrationen der Herbizide in den Ansätzen für die UV-photometrische Bestimmung der Gleichgewichtskonzentration (in 0,02 n CaCl_2).

Herbizid	Konzentrationsstufe					
	0	1	2	3	4	5
MBTA ($\mu\text{g/ml}$)	0	2,50	5,00	10,00	20,00	40,00
TERB ($\mu\text{g/ml}$)	0	1,13	2,26	4,52	9,04	18,09
CHLT ($\mu\text{g/ml}$)	0	4,25	8,29	16,30	32,66	64,42

2.3.1.2.2 Durchführung der Sorptions- und Desorptionsgänge

In 50 ml Glasfläschchen wurden jeweils 2,5 g auf 2 mm gesiebter, lufttrockener Boden eingewogen. Nach dem Aufpipettieren von 25 ml Herbizid- bzw. Kontrolllösung wurden die Fläschchen sofort mit Parafilm verschlossen und für 16 ± 1 Stunde auf einem Überkopfschüttler (Eigenbau des Instituts für Bodenkunde) bei konstanten Temperaturen von $20 \pm 1^{\circ}\text{C}$ im Dunkeln geschüttelt.

Von der höchsten Konzentrationsstufe und der Kontrolle wurden jeweils acht Parallelen, von den restlichen Konzentrationsstufen nur vier Parallelen angelegt.

Nach Beendigung des Schüttelvorganges wurden die verschlossen bleibenden Probefläschchen in 100 ml Zentrifugeneinsätzen des Ausschwingrotors einer P h y w e P 6 Zentrifuge gestellt und 7 - 8 Minuten bei 5000 Umdrehungen/min, entsprechend 2000 g, zentrifugiert. In den Zentrifugeneinsätzen befand sich zur Verminderung der mechanischen Beanspruchung der Probenfläschchen eine entsprechend der Austarierung wechselnde Wassermenge. Vor dem Einstellen in die Zentrifuge wurde darauf geachtet, daß sich im Flaschenhals und am Parafilmverschluß möglichst wenig Boden befand.

Anschließend wurden die Überstände vorsichtig in Reagenzgläser dekantiert und durch Wägung die Restlösungsmenge bestimmt. Je 4 Parallelen der Kontrollansätze und der höchsten Konzentrationsstufe wurden dann zum Austrocknen offen im Labor aufgestellt, wobei sich nach etwa 14 Tagen die Gewichtskonstanz einstellte. In die anderen Proben wurden zur sofortigen Desorption jeweils 20 ml Kontrolllösung einpipettiert, sofort wieder mit Parafilm verschlossen und bis zum nächsten Tag geschüttelt. Die Proben für die Desorption nach Trocknung wurden zunächst gesammelt, und nachdem auch die letzten Proben lufttrocken waren, erneut gewogen und ebenfalls mit 20 ml Kontrolllösung aufgefüllt und über Nacht geschüttelt.

Die Gleichgewichtslösungen für beide Desorptionsvarianten wurden dann auf die gleiche Weise wie die der Sorption gewonnen.

Nachdem vom MBTA für alle Böden und für TERB bei den Böden 1 AUEN, 2 PODS und 3 REND die Gleichgewichtslösungen auf die oben beschriebene Weise gewonnen worden waren, wurde das Verfahren für die folgenden Untersuchungen aus arbeitstechnischen Gründen etwas abgewandelt. Die Gleichgewichtslösungen wurden nicht mehr dekantiert, sondern jeweils 20 ml davon abpipettiert und für die sofortige Desorption durch 20 ml Kontrolllösung ersetzt. Nur die Ansätze für die Desorption nach Trocknung wurden nach dem Abpipettieren noch dekantiert und die Restlösung gravimetrisch bestimmt. Nach der Trocknung wurden nun 25 ml Kontrolllösung aufgefüllt.

Die Abänderung der Verfahrensweise brachte neben den arbeitstechnischen Erleichterungen den Vorteil, daß nun auch bei den Desorptionsschritten das gleiche Boden- zu Lösungs-Verhältnis wie bei der Sorption eingehalten wurde. Daneben führte das Pipettieren im Vergleich zum Dekantieren zu einer weiteren Verminderung der Streuung in den Extinktionsmeßwerten der Parallelen.

Die durch die Verfahrensänderung möglicherweise verursachten Abweichungen der Ergebnisse bewerten wir aber so gering, daß sie eine Wiederholung der bereits durchgeführten Arbeiten nicht gerechtfertigt hätten.

2.3.1.2.3 Bestimmung der Gleichgewichtskonzentrationen

Zur Messung der Extinktionen wurden die Gleichgewichtslösungen für den Sorptionsgang zunächst im Verhältnis 1 : 5 mit Aqua demin. verdünnt. Da in Verdünnungsreihen aus den Kontrollansätzen nicht immer eindeutig lineare Extinktionen gemessen werden konnten, wurden grundsätzlich alle Konzentrationsstufen und besonders die Kontrollen selbst dann verdünnt, wenn sie auch unverdünnt im Meßbereich des Photometers lagen.

Die Desorptionsgleichgewichtslösungen brauchten mit Ausnahme der des Bodens 10 CANM nicht verdünnt zu werden. Die Messung der Extinktionen erfolgte für TERB bei 226, für CHLT bei 242 und für MBTA bei 268,5 nm in 1 cm Quarzküvetten. Bei CHLT und MBTA wurden die Wellenlängen der Nebenmaxima als Meßwellenlänge denen der Hauptpeaks vorgezogen, weil dort die unspezifische Absorption der Bodenauszüge geringer war.

Da sich 0,02 n CaCl_2 -Lösung bei allen drei Meßwellenlängen als optisch leer erwies, konnte als Verdünnungs- und Vergleichslösung Aqua demin. angewendet werden. Aus den Mittelwerten der in den Parallelen der einzelnen Konzentrationsstufen gemessenen Extinktionen konnte nach Abzug der für die Kontrollen gemessenen Extinktion unter Berücksichtigung der Verdünnung und unter Anwendung der vorher ermittelten linearen Umrechnungsfaktoren (siehe Abschnitt 2.2.2.1) die Gleichgewichtskonzentrationen berechnet werden. Das Vorgehen wird in Tabelle 6, Abschnitt 2.3.3, am Beispiel der Sorption von CHLT an 5 SCHW verdeutlicht.

Neben der Bestimmung der Extinktionen der einzelnen Proben bei den Meßwellenlängen gegen Aqua demin. wurden von allen Sorptions- und Desorptionsschritten von Mischproben der Parallelen auch die "angenäherten" Spektren für die Herbizidkonzentrationsstufen gegen Mischproben der Kontrollösungen aufgenommen. Diese Spektren wurden mit denen der Ausgangslösungen verglichen, um sicherzustellen, daß die bei der Meßwellenlänge bestimmte Extinktionsdifferenz tatsächlich durch das Herbizid verursacht wurde, und dieses mit einiger Sicherheit noch in unveränderter Molekülstruktur vorlag.

Alle Messungen wurden in einem U.V.-Spektralphotometer PMQII der Firma Zeiss durchgeführt, mit dem in Verbindung mit verschiedenen Zusatzaggregaten auch die automatische Aufnahme "angenäherter" Absorptionsspektren möglich ist.

2.3.1.2.4 Fehlermöglichkeiten

Neben den bei photometrischen Messungen allgemein zu berücksichtigenden Fehlermöglichkeiten ergeben sich für die Bestimmung von Gleichgewichtskonzentrationen zu beachtende typische Fehlerquellen. Diese beruhen auf dem Verhalten der gelösten und ungelösten Bodenbestandteile in den Gleichgewichtslösungen, das eine gewisse Dynamik aufweist. So konnte in dem Teil der Untersuchungen, in dem die Gleichgewichtslösungen noch durch Dekantieren gewonnen wurden, beobachtet werden, daß eine 1- bis 2-stündige Sedimentationsphase zwischen Dekantieren und Verdünnen der Lösungen zu einer deutlich niedrigeren Extinktion in den Kontrollen führte.

Eine mehrtägige Lagerung von Kontrollösungen unter Laborbedingungen führte besonders bei den sauren Böden zunächst zu einer mehr oder weniger starken Braunfärbung und späteren Flockenbildung und Sedimentation. Eine mikroskopische Untersuchung zeigte, daß es sich bei den Sedimenten nicht um Bakterienanhäufungen oder Verpilzungen, sondern um lichtmikroskopisch amorphe Substanzen handelte. Wir deuteten diese Vorgänge deshalb als Oxydation, Flockung und Sedimentation der in den Lösungen befindlichen Huminstoffkomponenten.

In einem daraufhin angelegten Versuch stellten wir fest, daß nach eintägiger Lagerung unter Laborbedingungen die Extinktionsmessungen in den Wiederholungen erheblich stärker streuten und auch nicht mehr die gleichen Differenzen bestimmt wurden wie bei der sofortigen Messung. Nach einem weiteren Tag Lagerung, als der Flockungs- und Sedimentationsprozeß augenscheinlich beendet war, wurden in allen Konzentrationsstufen und Kontrollen zwar deutlich niedrigere Extinktionen gemessen, die Differenzen stimmten aber mit denen aus der Messung direkt nach dem Zentrifugieren ermittelten überein.

Aufgrund dieser Beobachtungen wurden alle Arbeitsgänge nach dem Schütteln möglichst ohne weitere Verzögerung durchgeführt und bei der Bearbeitung der einzelnen Proben darauf geachtet, daß nicht die Parallelen einer Konzentrationsstufe zusammen bzw. direkt hintereinander, sondern die Proben stets in der Reihenfolge der Wiederholungen bearbeitet wurden.

Es wäre denkbar, daß die photometrische Bestimmung von Gleichgewichtskonzentrationen durch zwei weitere Vorgänge erheblich beeinträchtigt bzw. sogar unmöglich gemacht würde. So erschiene es möglich, daß im Austausch gegen die sorbierten Herbizide mit zunehmender Konzentration steigende Mengen ebenfalls im U.V.-Bereich absorbierender Substanzen in die Gleichgewichtslösungen abgegeben würden, die dann eine erhöhte Gleichgewichtskonzentration vertäuschten.

Andererseits bestände auch die Möglichkeit, daß es infolge von konzentrationsabhängigen Unterschieden der mikrobiellen Umsetzungen innerhalb der Schüttelansätze oder in den Gleichgewichtslösungen zu Unterschieden in den durch bodenbürtige Bestandteile verursachten Extinktionen käme, und dadurch ebenfalls eine Verfälschung der Konzentrationsbestimmung herbeigeführt würde.

Durch die Übereinstimmung der Absorptionsspektren der Gleichgewichtslösungen mit denen der Ausgangslösungen können die beiden letztgenannten Fehlerquellen jedoch ausgeschlossen, zumindest aber als quantitativ unbedeutend betrachtet werden.

2.3.1.3 Überprüfung von photometrisch bestimmten Gleichgewichtskonzentrationen durch gaschromatographischen Nachweis

Da es uns aus arbeitstechnischen Gründen zunächst nicht möglich war, die Durchführbarkeit der U.V.-photometrischen Bestimmungsmethode durch parallele Untersuchungen mit 14-C-markierten Verbindungen zu beweisen, waren wir sehr dankbar, daß sich die Firma B a y e r A G , Leverkusen, bereit erklärte, für uns mittels Gaschromatographie die Gleichgewichtskonzentrationen von Methabenzthiazuron für 2 Böden zu bestimmen ¹⁾.

1) Herrn Dr. Jarczyk und den Damen seines Labors danken wir für die Durchführung der Analysen.

Zu diesem Zweck setzten wir entsprechend Abschnitt 2.3.1.2.2 für die beiden Böden 2 PODS und 10 CANM Sorptionsansätze mit 6 Parallelen an. Aus 3 Parallelen der unverdünnten, für die photometrische Bestimmung nicht mehr benötigten Resten der Gleichgewichtslösungen wurden pro Konzentrationsstufe 2 etwa 50 ml umfassende Mischproben gebildet, und für 5 bzw. 3 Tage in Parafilm verschlossene Probefläschchen im Kühlschrank gelagert. Dann erfolgte der Transport nach Leverkusen, wo sie noch am selben Tag analysiert wurden. Die Extraktion und gaschromatographische Analyse erfolgte entsprechend der Analysenvorschrift von JARCZYK (1972).

Pro Mischprobe wurden dazu von den Kontrollen und den 3 niedrigsten Konzentrationsstufen 25 ml Aliquote, von den höheren nur 10 ml extrahiert. Von allen Mischproben und den Ausgangslösungen wurde jeweils nur ein Extraktionsauszug aufbereitet, von dem dann aber zwei Einspritzungen in den Gaschromatographen gegeben wurden.

Mit den Ausgangslösungen wurde analog verfahren. Die Auswertung der Gaschromatogramme erfolgte über den Vergleich der Peakhöhe der Proben mit denen bekannter Standards. Für 3 Extraktionsschritte wurde eine Ausbeute von 90 % angenommen.

2.3.2 Vergleichende Sorptions- und Desorptionsuntersuchungen durch den Nachweis von ¹⁴C-markiertem Terbutryn und Methabenzthiazuron in Gleichgewichtslösungen mittels Flüssig-Scintillations-Messung

Diese Untersuchungen dienten in erster Linie zur Erarbeitung von Vergleichsgrundlagen für die U.V.-photometrischen Bestimmungen. Daneben sollten aber auch weiterführende Untersuchungen über das Desorptionsverhalten angestellt werden.

Zur Durchführung der Versuche wurden so weit wie möglich die im Abschnitt 2.3.1.2 beschriebenen Arbeitstechniken angewandt. Die Versuchsbeschreibung kann sich daher auf die für dies Nachweisverfahren spezifischen Arbeitsschritte und die dadurch begründeten Abweichungen von den o.a. Arbeitsweisen beschränken ¹⁾.

2.3.2.1 Herstellung der radioaktiven Herbizidlösungen

Bei TERB wurden sowohl die markierten als auch die unmarkierten Stammlösungen in der in Abschnitt 1.3.1.2.1 beschriebenen Weise hergestellt. Die Einwaage für das 14-C-TERB betrug jedoch nur annähernd 50 % der Wasserlöslichkeit. Den gewünschten Konzentrationen der 5 Stufen entsprechende Mengen beider Stammlösungen wurden konstante Mengen CaCl_2 -Lösung zugefügt und dann mit Aqua demin. auf 500 ml aufgefüllt. Die beiden niedrigsten Konzentrationsstufen enthielten nur 14-C-TERB. In die mittlere Konzentrationsstufe wurde irrtümlich die doppelte Menge 14-C-TERB einpipettiert, worauf für die höchste Konzentrationsstufe nur noch die Hälfte der beabsichtigten Aktivität übrig blieb.

Da das 14-C-MBTA in Aceton gelöst geliefert worden war, konnte hier nicht in der vorstehend beschriebenen Weise verfahren werden. Hier wurden variierenden Mengen unmarkierter Stammlösung konstante Mengen der 14-C-MBTA-Lösung in Aceton (0,05 ml) und konstante Mengen CaCl_2 -Lösung zugefügt und mit Aqua demin. auf 250 ml aufgefüllt.

¹⁾ Alle Arbeiten mit den 14-C-markierten Herbiziden wurden im Zentralen Isotopenlabor der Universität Göttingen durchgeführt. Herrn Dr. Formanek und Herrn Strulik sei an dieser Stelle für ihre freundliche Hilfsbereitschaft bei der Planung und Durchführung der Versuche gedankt.

Wegen der höheren spezifischen Aktivität des 14-C-MBTA enthielten alle Konzentrationsstufen sowohl markiertes als auch unmarkiertes Herbizid. Der Kontrolllösung wurden 0,05 ml Aceton zugefügt.

Für alle Ausgangslösungen wurde die Aktivität bestimmt und U.V.-photometrisch die Konzentration überprüft und die angenäherten Spektren aufgenommen. In Tabelle 5 sind die Konzentrationen und Aktivitäten der Ausgangslösungen zusammengestellt. Herkunft und spezifische Aktivität der markierten Verbindungen können der Tabelle 3, Abschnitt 2.2.1 entnommen werden.

Tabelle 5 : Ausgangskonzentrationen und Aktivität in den Ansätzen für die Bestimmung der Gleichgewichtskonzentration mittels Flüssig-Scintillations-Messung (in 0,02 n CaCl_2 , MBTA auch in 0,02% Aceton).

Herbizid		Konzentrationsstufe					
		0	1	2	3	4	5
MBTA	($\mu\text{g/ml}$)	0	3,07	5,81	11,24	22,30	43,59
	(dpm/ml)	0	17980	18020	18120	18200	18280
TERB	($\mu\text{g/ml}$)	0	1,24	2,50	7,33	9,26	18,31
	(dpm/ml)	0	11780	23670	48070	23520	12810

2.3.2.2 Durchführung der Sorptions- und Desorptionsgänge

Gegenüber der in 2.3.1.2.2 beschriebenen Arbeitsweise erwiesen sich folgende Abweichungen als notwendig:

- a) Das Schütteln erfolgte auf einem Vertikalschüttler (Firma I n f o r s , TR 1) unter Laborbedingungen (Licht, $23 \pm 3^{\circ}\text{C}$).
- b) Die Gleichgewichtslösungen wurden immer durch Abpipettieren gewonnen.

Für die Böden 4 PELO und 10 CANM wurden 4 Parallelen angelegt und bei 4 PELO wurden 5 Desorptionsschritte durchgeführt. Für alle anderen Böden wurde mit einer Wiederholung gearbeitet und 3 Desorptionsschritte durchgeführt. Irrtümlich wurden bei den Böden 4 PELO und 9 MARS nach dem 1. und 2. Desorptionsschritt bei MBTA mit jeweils 25 ml 0,02 CaCl_2 -Lösung aufgefüllt, wodurch sich das Boden- zu Lösungsverhältnis entsprechend änderte.

2.3.2.3 Bestimmung der Gleichgewichtskonzentrationen

Die Messung der Radioaktivität in den Proben erfolgte in Scintillatorlösung, bestehend aus 100 g Naphtalin, 6 g PPO und 150 mg Dimethyl-POPOP, die mit Dioxan auf 1 l aufgefüllt wurde. Zu jeweils 10 ml dieser Lösung in Kunststoff-Zählfläschchen wurden mit E p p e n d o r f - Pipetten 1 ml der zu untersuchenden Lösung gegeben, die Zählfläschchen sofort verschlossen und kräftig geschüttelt. Die Messung der Aktivität erfolgte in einem P h i l i p s PW 4510/01 A u t o m a t i c L i q u i d S c i n t i l l a t i o n A n a l y s e r , der nach Eingabe der Daten einer Quenchkurve und der Nullrate automatisch die cpm in dpm umrechnete. Von jedem Ansatz wurden zwei Zählproben hergestellt und 3 mal für 10 Minuten gezählt. Unter Berücksichtigung der Aktivität der Ausgangskonzentrationen konnte dann aus den Mittelwerten der Messungen die Gleichgewichtskonzentration errechnet werden.

2.3.3 Auswertung der Sorptions- und Desorptionsuntersuchungen

Die bei den U.V.-photometrischen Bestimmungen gemessenen Extinktionen wurden zunächst varianzanalytisch verrechnet. Durch Umrechnung der Grenzdifferenzen in Konzentrationen konnte die Meßgenauigkeit der Methode abgeschätzt werden.

Da die Meßgenauigkeit für die mittels Flüssigscintillationszählung bestimmten Gleichgewichtskonzentrationen neben nachweis-spezifischen Einflußgrößen in erheblichem Umfang durch das Verdünnungsverhältnis von markierter zu unmarkierter Substanz (spezifische Aktivität in dpm/mg A.S.) und im Falle des TERB auch durch die stärker unterschiedliche Aktivität der Ausgangslösungen (dpm/ml) beeinflusst wurde, verzichteten wir für alle ¹⁴C-Untersuchungen auf eine statistische Auswertung. Für das Datenmaterial aus den gaschromatographischen Untersuchungen erwies sich wegen des geringen Umfangs eine statistische Auswertung als wenig sinnvoll.

Durch Subtraktion der im Gleichgewicht in Lösung befindlichen Herbizidmenge von der Ausgangsmenge wurde dann die sorbierte Herbizidmenge errechnet und auf die Einheit g Boden bezogen. Das Vorgehen wird in Tabelle 6 am Beispiel der photometrisch bestimmten Sorption von CHLT an 5 SCHW verdeutlicht.

Die Ausgangsmenge für die Desorptionsschritte wurde durch Addition der in der Restlösung befindlichen Herbizidmenge und des sorbierten Herbizids errechnet. Die beim jeweiligen Sorptions- bzw. Desorptionsschritt sorbiert verbleibenden Herbizidmengen wurden zunächst als Relativwerte zur in der entsprechenden Ausgangslösung vorhandenen Herbizidmenge ausgedrückt.

Nach Logarithmustransformation der Gleichgewichtskonzentrationen und der sorbierten Herbizidmengen konnten mit einem Programm für lineare Regressions- und Korrelationsrechnung die Konstanten k und n der *F r e u n d l i c h ' s c h e n* Sorptionsisothermen für die Sorptionsgänge und die sofortige Desorption ermittelt werden.

Tabelle 6 : Beispiel für die UV-photometrische Bestimmung von Gleichgewichtskonzentrationen
(Sorption von CHLT an 5 SCHW; 2,5 g in 25 ml)

Konz.- stufe	Ausg.- konz. µg/ml	E ₂₄₂ der 1:5 verdünnten Gleichgewichtslsg.						Gleichgew.- konz. µg/ml	Sorb. Herb. µg/g B.
		Wiederholungen				\bar{x}	Diff.		
a	b	c	d						
0	-	0,034	0,033	0,032	0,036	0,0333			
0x	-	0,032	0,034	0,031	0,034				
1	4,25	0,078	0,078	0,076	0,079	0,0778	0,0445	3,16	10,87
2	8,29	0,127	0,127	0,127	0,128	0,1273	0,0940	6,67	16,19
3	16,30	0,227	0,227	0,226	0,227	0,2268	0,1935	13,74	25,63
4	32,66	0,430	0,428	0,430	0,434	0,4305	0,3972	28,20	44,59
5	64,42	0,840	0,845	0,845	0,840	0,8438	0,8105	57,55	68,80
5x	64,42	0,845	0,845	0,840	0,850				

Varianzanalytische Daten

Grenzdifferenz 5% 0,0032 entsprechend 0,23 µg/ml

Grenzdifferenz 1% 0,0043 entsprechend 0,31 µg/ml

Die Konzentrationsstufen 0x und 5x (für Desorption nach Trocknung)
sind bei der Varianzanalyse als selbständige Varianten aufgefaßt.

Der Rechenvorgang kann formelmäßig wie folgt beschrieben werden.

Formel der F r e u n d l i c h ' s c h e n Sorptionsisotherme (BAILEY und WHITE, 1970):

$$\frac{x}{m} = k \cdot C^{\frac{1}{n}}$$

x = Sorbat (sorbierte Herbizidmenge in μg)

m = Sorbens (sorbierende Bodenmenge in g)

C = Gleichgewichtskonzentration (Sorbind $\mu\text{g/ml}$)

k = Sorptionskonstante = Verteilungskoeffizient
(Verhältnis von Sorbat zu Sorbind) bei der
Gleichgewichtskonzentration 1 ($\mu\text{g/ml}$)

n = Materialkonstante

Nach Logarithmustransformation erhält die F r e u n d l i c h -
G l e i c h u n g die folgende Form:

$$\lg \frac{x}{m} = \lg K + \frac{1}{n} \cdot \lg C$$

Diese Gleichung entspricht dann der allgemeinen Regressionsgleichung

$$y = \lg a + b \cdot \lg x$$

Nach Eingabe von $\lg \frac{x}{m}$ und $\lg C$ für die jeweils 5 pro Boden und Herbizid ermittelten Gleichgewichtskonzentrationen in ein Programm für einfache lineare Korrelation und Regression entspricht das Absolutglied a der Regressionsgleichung dem Wert $\lg K$ und der Anstieg b dem Wert $\frac{1}{n}$ der F r e u n d l i c h - G l e i c h u n g .

Da für die Desorption nach Trocknung nur jeweils eine Konzentrationsstufe angelegt worden war, konnte das Desorptionsverhalten nach der Trocknung nicht durch Gleichungen für Sorptionsisothermen beschrieben werden. Wir ermittelten deshalb für die bei der Desorption nach Trocknung gemessene Gleichgewichtskonzentration mittels der entsprechenden F r e u n d l i c h - G l e i c h u n g für die sofortige Desorption die bei dieser Konzentration sorbierte Herbizidmenge. Die Differenz der bei der Desorption nach

Trocknung bestimmten Herbizidmenge zu der für die entsprechende Gleichgewichtskonzentration bei der sofortigen Desorption sorbierten Menge wurde dann relativ zur Ausgangsmenge ausgedrückt.

Da die photometrische Bestimmungsmethode im Bereich niedriger Konzentrationen relativ ungenaue Werte lieferte, ermittelten wir neben dem k -Wert der F r e u n d l i c h - Gleichung (Verteilungskoeffizient für die Gleichgewichtskonzentration 1 $\mu\text{g/ml}$) auch einen Verteilungskoeffizienten für höhere Gleichgewichtskonzentrationen. Für die Desorption nach der Trocknung wurde dieser Koeffizient für die gemessene Gleichgewichtskonzentration errechnet.

Für die Sorption und die sofortige Desorption ermittelten wir m i t t l e r e V e r t e i l u n g s k o e f f i z i e n t e n. Dazu bildeten wir den Mittelwert aus der höchsten und niedrigsten gemessenen Gleichgewichtskonzentration, leiteten mit Hilfe der F r e u n d l i c h - Gleichung die bei dieser Konzentration sorbierte Herbizidmenge ab und errechneten dann das Verhältnis von Sorbat zu Sorbend.

2.4 PFLANZENVERSUCHE

2.4.1 Kleinstparzellenversuch zur Ermittlung der Phytotoxizität der Herbizide auf verschiedenen Böden im Freiland

2.4.1.1 Beschreibung der Versuchsanlage

Auf dem Versuchsfeld des Instituts für Pflanzenpathologie (Am Wassergraben) wurden Löcher von ca. 35 cm Durchmesser und Tiefe zur Aufnahme der Versuchsgefäße ausgehoben. Der Abstand der Löcher betrug von Mittelpunkt zu Mittelpunkt in der einen Richtung 70 und in der anderen 130 cm. In der Lochmitte wurde ein Schlagbohrstock von 3 cm Ø ca. 60 - 70 cm tief in den Untergrund getrieben, um eine gute Drainung für eventuell auftretendes Sickerwasser sicherzustellen. In die Löcher wurde nun bis 30 cm unter die Oberfläche des Ackers eine festgestampfte Schicht von Flußkies (0 - 2 mm) eingefüllt. Auf die plane Flußkiesschicht wurden die Versuchsgefäße eingestellt und durch Auffüllen einer ca. 5 cm hohen Kiesschicht zwischen Versuchsgefäß und Lochwand in ihrer Lage fixiert. Die Versuchsgefäße bestanden aus nach oben und unten offenen, 35 cm hohen Kunststoffringen mit einem Durchmesser von 28 cm. Sie waren von den Handwerkern des Instituts aus Bahnen von 1 mm starkem, leicht gewelltem Polyäthylen herausgeschnitten und verschweißt worden. Dieses Material wird auch als Rasenkante und zur Böschungsbefestigung verwandt. Da die von uns benötigte Bahnenbreite von 35 cm im Handel nicht erhältlich war, bezogen wir eine Sonderfertigung des Herstellers, der Firma G e l a - P l a s t , in Arhaus/Westf.

Für den entsprechend Abschnitt 2.1.1 vorbereiteten Boden wurde nach mehrmaligem Umschaukeln zunächst unter kräftigem Stampfen das Fassungsvermögen der Versuchsgefäße bestimmt. Dann wurde für jedes Gefäß die entsprechende Bodenmenge abgewogen und auf dem Versuchsfeld wiederum unter kräftigem Stampfen so in die

vorbereiteten Versuchgefäße eingefüllt, daß die Füllhöhe etwa 1 cm unter der Gefäßoberkante lag. Nach dem Befüllen der Gefäße wurden mit Aushuberde die verbleibenden Zwischenräume zwischen Gefäßwand und Lochrand aufgefüllt. Nach zweimaligem Bewässern der Parzellen mit jeweils 2 l Wasser ergab sich eine unterschiedliche Füllhöhe der Gefäße bei den einzelnen Böden. Diese Unterschiede konnten weitgehend durch entsprechende Nachfüllmengen bei der Aussaat ausgeglichen werden.

Beim Abwiegen der Füllmengen wurden jeweils Proben zur Bestimmung des Wassergehaltes gezogen, so daß die Trockenraumgewichte für die beabsichtigte Füllhöhe von 30 cm berechnet werden konnten. Die Trockenraumgewichte lagen relativ eng gestreut um den Mittelwert von 1,26 kg/l. Nur das für die Mittelwertbildung nicht berücksichtigte Trockenraumgewicht von 0,78 bei 10 CANM wich stärker von denen der anderen Böden ab. Kurz vor Beendigung des Versuchs ergaben Messungen, daß die Abweichungen von der Sollfüllhöhe maximal +1 und -3 cm betragen.

Von jedem Boden wurden 52 Gefäß-Parzellen angelegt, so daß für die geplanten 13 Behandlungsstufen jeweils 4 Parzellen zur Verfügung standen. Aufgrund der isolierten Lage der Einzelparzellen, von der wir annahmen, daß sie Wechselwirkungen zwischen den Parzellen ausschloß, verzichteten wir auf eine Zufallsverteilung der einzelnen Versuchsglieder und Wiederholungen. Die Anordnung des Feldversuchs ist der Abbildung 3 und dem schematischen Lage- und Behandlungsplan in Tabelle 7 zu entnehmen.



ABB. 3: KLEINSTPARZELLEN-VERSUCH NACH AUFGANG DER ERSTEN AUSSAAT

2.4.1.2 Aussaat der Versuchspflanzen

Zum ersten Aufwuchs wurden jeweils 2 Parzellen pro Boden und Behandlungsstufe mit Sommerweizen (*Triticum aestivum*), Sorte Kolibri und mit Sommergerste (*Hordeum distichon*), Sorte Carma, bestellt. Von jeder Getreideart wurden 45 Samenkörner pro Parzelle mit Hilfe von Schablonen von Hand ausgelegt. Bei der Gerste erfolgte zusätzlich eine Untersaat mit Senf (*Sinapis alba*, Sorte Dr. Franks Hohenheimer Gelbsenf). Vorher durchgeführte Keimproben hatten für den Senf jeweils über 96 %, für Weizen 91 % und für Gerste 86 % Keimfähigkeit ergeben. Die Aussaattiefe betrug bei Weizen und Gerste 3 cm, bei Senf 2 cm. Entsprechend der nachzufüllenden Bodenmenge wurde die Saattiefe durch Einstanzen von Löchern in den vorher eingefüllten, von der Bewässerung gerade wieder abgetrockneten Boden, oder durch geteilte Nachfüllmengen erreicht. Die nachgefüllte Bodenmenge entsprach auf allen Böden mindestens einer Schichtdecke von 1 cm. Wegen des Auslegens der Körner von Hand wurde bei dieser Aussaat auf eine Saatgutbehandlung verzichtet.

Bei der Erstaussaat wurden die Parzellenzwischenräume entsprechend mitbestellt. Bei den Folgeaussaaten wurde auf diese arbeitsaufwendige Maßnahme verzichtet. Die Versuchsanlage wurde von nun an durch mechanische Maßnahmen unkrautfrei gehalten.

Für die nachfolgenden Senfaussaaten wurde das Aussaatverfahren vereinfacht. Nach einer gründlichen Lockerung des Bodens durch kreuzweises Durchfahren mit einem kurzklingigen, etwas schräg gestellten Messer (Bearbeitungstiefe ca. 3 - 5 cm) und, falls notwendig, auch Zerdrücken von Kluten mittels des schon beim Einfüllen benutzten Holzstampfers, wurde von dem gelockerten Boden ca. 1 l (entsprechend 1,5 - 2 cm Aussaattiefe) entnommen. Anschließend erfolgte durch drehende Bewegungen des Stampfers ein Einebnen und Andrücken des Saatbettes. In das so vorbereitete Saatbett wurden jeweils 50 insektizid und fungizid inkrustierte Senfkörner durch ein eigens zu diesem Zweck von den Instituts-handwerkern hergestelltes Särrohr ausgesät und mit der entnommenen Erde wieder abgedeckt. Diese wurde ohne weiteres Anpressen mit den Händen einplaniert. Die Aussaattermine für die verschiedenen Aufwüchse und weitere Daten des Freilandversuchs sind der Tabelle 8 zu entnehmen.

Tab. 8: Daten des Feldversuches

Bezeichn.	Termin		Veg- Dauer (Tage)	D ü n g u n g				Wasserversorgung (mm)			Durchschn. gemittelte Tages-Temp.	mittl. TM- Ertrag aller Kontr. (g/Parzelle)
	Aussaat	Ernte		(kg/ha)			Apl.- Form	Nd. schl.	Bew.	Summe		
				N	P ₂ O ₅	K ₂ O						
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
S.-Gerste	15.5.73	22. 6.73	38				Lös.	19	-	19	15,6	20,7
S.-Weizen	14.5.73	2. 7.73	49	75	95	95	Fl.-	39	-	39	14,6,	40,9
Senf 1	15.5.73	5. 6.73	21				spr.	11	-	11	13,7	-
Senf 2	7.7.73	30. 7.73	23	-	-	-	-	68	16	84	16,8	9,7
Senf 3	1.8.73	28. 8.73	28	48	72	72	Lös. gieß.	10	46	56	17,8	8,0
Senf 4	29.8.73	25. 9.73	27	48	-	-	Lös. gieß.	41	52	93	16,0	7,4
Senf 5	27.9.73	2.11.73	35	-	-	-	-	100	-	100	8,5	0,9
Senf 6	21.3.74	15. 5.74	55	94	94	148	Gran. str.	53	-	53	9,6	14,2
Senf 7	20.5.74	25. 6.74	35	-	-	-	-	86	-	86	13,3	12,5
Senf 8	27.6.74	29. 7.74	32	61	61	97	Gran. str.	71	-	71	15,7	14,6
Senf 9	31.7.74	28. 8.74	28	70	80	80	Lös. gieß.	57	13	70	17,0	9,2
Senf 10	29.8.74	31.10.74	63	-	-	-	-	122	-	122	10,4	7,2
Senf 11	11.4.75	28. 5.75	47	-	-	-	-	92	-	92	11,3	5,3

Bemerkungen: Die Ernte von S.-Weizen und S.-Gerste auf Boden 1 AUVEN erfolgte am 19.6.73; der Senf 1 stand als Untersaat unter Gerste; die Bewässerung zu Senf 3 und 4 erfolgte in jeweils 3 Gaben; der Senf 10 ging sehr ungleichmäßig auf, und der Senf 11 litt offensichtlich unter Nährstoffmangel.

2.4.1.3 Ausbringung der Herbizide

Nach der Aussaat von Gerste, Weizen und Senf am 15.5.1973 wurde am Folgetag zunächst durch eine Bewässerungsgabe der nachgefüllte, trockene Boden befeuchtet. Am 17.5.1973 erfolgte dann die Behandlung mit den Herbiziden. Hierzu wurde eine Spritzeinrichtung verwendet, bei der das mit drei 110° Flachstrahldüsen ausgestattete Spritzgestänge auf einen Mehrzweck-Einachsantriebsatz montiert worden war.

Die Spritzbreite wurde durch Kunststoffschilde auf 70 cm abgeschirmt. Die Düsen waren so angeordnet, daß es in Bodenhöhe in den Parzellen zu einer dreifachen Überlappung der Spritzstrahlen kam, wobei die nach außen gerichteten Strahlenteile durch die Abschirmung aufgefangen wurden und in die Parzellenzwischenräume abtropften. Die Ausstoßmenge des Gerätes wurde zunächst unter gleichen Fahrbedingungen festgestellt, und über den auf die Spritzbreite entfallenden Anteil des Ausstoßes die erforderliche Konzentration der Spritzbrühe für die gewünschte Ausbringmenge errechnet. Die Ausbringung erfolgte dann in der Weise, daß zunächst die höheren Aufwandmengen ausgebracht, und die Restlösungen zur Kontrolle des tatsächlichen Ausstoßes quantitativ zurückgewonnen und ein Teil davon jeweils im Verhältnis 1 : 2 verdünnt wurde. Nach einer gründlichen Spülung des Gerätes zunächst mit Wasser, dann mit der neuen Konzentrationsstufe wurde die Behandlung der nächst niedrigen Aufwandstufe durchgeführt. Der Spritzdruck betrug 3 atü bei einer Spritzbrühaufwandmenge von ca. 400 l/ha.

Durch die 1 : 2 Verdünnungsschritte wurde eine geometrisch gestaffelte Reihe von 6 Aufwandstufen erzielt, deren höchste 48, die niedrigste 1,5 kg/ha betrug. In Anlehnung an die Arbeit von LAERMANN (1972) wurden je Boden 4 nebeneinanderliegende Aufwandstufen so ausgewählt, daß die von LAERMANN ermittelten ED₅₀-Werte für Gerste zwischen den beiden höchsten der ausgewählten Aufwandstufen lagen.

Für die Nachbehandlung am 21.5.1974 zum 7. Senfaufwuchs konnte dieses Verfahren wegen der stärkeren Differenzierung der Nachbehandlung nach Boden und Herbiziden nicht angewendet werden. Bei dieser Behandlung wurde entsprechend der beabsichtigten Aufwandmenge gestaffelte Mengen einer Stammlösung für jede Parzelle einzeln in einen gewinkelten Laborzerstäuber einpipetiert und mit (schwacher) Druckluft ausgebracht. Mit dieser Verfahrensweise wurde zwar nicht ein so gleichmäßiges Spritzbild wie bei der Erstbehandlung erzielt, es war jedoch sichergestellt, daß die beabsichtigte Herbizidmenge tatsächlich in die Parzelle gelangte. Im Gegensatz zur Erstbehandlung blieben die Parzellenzwischenräume unbehandelt.

Die Aufwandmengen für beide Behandlungsjahre sind dem schematisierten Lage- und Behandlungsplan in Tabelle 7, Abschnitt 2.4.1.1 zu entnehmen.

2.4.1.4 Düngung und Bewässerung

Die Düngungs- und Bewässerungsmaßnahmen wurden teilweise kombiniert, zum Teil aber auch getrennt durchgeführt. Dabei wurden alle Parzellen unabhängig von der Aufwuchsleistung gleichmäßig behandelt. Eine Ausgleichsdüngung und -bewässerung nach Entzug wäre zwar für die Fragestellung des Versuchs günstiger gewesen, sie erwies sich aber aus Gründen der Quantifizierung und auch wegen des Arbeitsaufwandes als undurchführbar. Deshalb wählten wir als Grundlage für diese Maßnahmen den Zustand der Pflanzen in den Kontrollen, wobei sich die Bewässerung nach dem aktuellen Stand richtete, die Düngung aber aufgrund der Aufwuchsleistung des davorliegenden Aufwuchses bemessen wurde. In den Spalten 5 bis 8, 10 und 14 der Tabelle 8, Abschnitt 2.4.1.2 sind die einzelnen Maßnahmen zusammengestellt.

In dieser Tabelle sind die Bewässerungsmaßnahmen bei Anlage des Versuchs nicht mit aufgeführt. Sie wurden in zwei Gaben von jeweils 2 l (2·32 mm) vor der Aussaat mit dem Litermaß auf die Parzelle gegossen. Direkt nach der Aussaat wurde nochmals eine

Gabe von 1 l (16 mm) zur Durchfeuchtung des nachgefüllten Bodens gegeben. Hierbei wurde das Wasser mit sehr geringem Druck, erzeugt von einer Pflanzenschutzspritze, mit Schlauch und Duschdüse auf die Parzellen ausgebracht, wobei die Dosierung über die Öffnungsdauer des Ventils geregelt wurde.

Alle weiteren Bewässerungsmaßnahmen erfolgten durch Gießen mit dem Litermaß, wobei das Wasser zwecks besserer Verteilung und zur Vermeidung von Spülschäden durch zwei ineinandergestellte Sandsiebe aus Kunststoff (Kinderspielzeug) hindurchgegeben wurde.

Wenn die Düngung mit der Bewässerung kombiniert erfolgte, wurden dem Gießwasser bei der ersten Bewässerungsgabe nach der Aussaat entsprechende Mengen vorgelösten Kaliumhydrogenphosphat und Ammoniumnitrat zugefügt. Die erste Düngung 1973 erfolgte vor der Aussaat des ersten Aufwuchses durch Flächenspritzung in 1600 l/ha Wasser (viermaliges Überfahren). Die beiden Düngungen in Granulatform wurden als Camka blau (12-12-12-2) mit dem Särohr ausgebracht.

2.4.1.5 Ernte der Versuchspflanzen und Aufbereitung des Erntegutes

Zum Erntetermin wurden die Pflanzen aus den einzelnen Parzellen dicht über der Bodenoberfläche abgeschnitten, gezählt und in Leinenbeutel gepackt. Wegen der relativ großen Frischmasse mußte die Trocknung in mehreren Trockenschränken erfolgen. Das Erntegut wurde zunächst für ca. 24 Stunden bei 70 - 80°C und dann je nach Menge und verfügbarer Trockenschrankkapazität für weitere 12 - 24 Stunden bei 105°C getrocknet.

Nach der Trocknung wurden die Beutel zunächst für 24 - 28 Std. in lockerer Schicht unter Laborbedingungen gelagert, danach erfolgte das Auswiegen zur Bestimmung des oberirdischen Trockenmasseaufwuchses.

2.4.2 Ergänzende Pflanzenversuche

2.4.2.1 Verlagerung von applizierten Herbiziden durch Regen und Wind

Nach zwei kurzen, von heftigen Windböen begleiteten Niederschlägen (2 mm am 21.5. und 1 mm am 22.5.73) zeigte der Senf in den Kontrollen der drei Böden 3 REND, 4 PELO und 10 CANM, also bei den Böden, bei denen die sonst den Kontrollen benachbarten Parzellen mit den niedrigsten Aufwandmengen durch solche mit höheren ersetzt worden waren (vgl. Tabelle 7, Abschn. 2.4.1.2), deutliche Symptome von Herbizidschäden. Da wir aufgrund der zuverlässig arbeitenden Seitenabschirmung des Spritzgerätes sicher waren, daß bei der Behandlung keine Herbizidabdrift in die Kontrollen erfolgt sein konnte, und diese Schadsymptome auch erst deutlich später als in den behandelten Parzellen auftraten, erklärten wir die Befunde so, daß durch die kurzen Regenschauer Herbizid durch Regen und Wind verlagert worden war. Um diese Hypothese zu überprüfen, legten wir folgenden Versuch an:

Zwischen die Kontrollparzellen der betreffenden Böden legten wir am 28.5.73 quadratische Kunststoffolien mit 70 cm Kantenlänge aus, deren Ecken durch eingesteckte Bambuspflöcke fixiert wurden. In der Mitte der Planen stellten wir runde Glasschalen von 12 cm Durchmesser und 6 cm Höhe auf, in die jeweils 3 Papierfilterscheiben eingelegt worden waren. Drei dieser Anordnungen stellten wir zwischen die Kontrollen des Bodens 10 CANM, benachbart von jeweils 48 kg/ha Aufwandmengen MBTA und TERB auf, und drei weitere zwischen die Kontrollen der Böden 3 REND und 4 PELO, die von den 24 kg/ha Aufwandmengen benachbart waren. Nach zwei Niederschlägen am 30. und 31.5.73 (3 und 4 mm) wurden die Schalen am 1.6.76 vom Feld ins Labor geholt. Sowohl auf den Filterpapierscheiben als auch auf den Kunststoffplanen waren deutlich Erdspritzer zu sehen.

Im Labor wurde eine 1,5 cm hohe Quarzsandschicht in die Schalen eingefüllt und je Schale 10 Senfkörner ausgelegt. Als Kontrolle

dienten drei weitere Schalen, in die ebenfalls Filterpapier eingelegt wurde. Die Schalen stellten wir im Labor vors Fenster und hielten den Sand durch tägliches Gießen zunächst mit Wasser, nach Aufgang der Pflanzen mit H o a g l a n d - Nährlösung feucht. Nach 14-tägigem Wachstum wurde die Schädigung der Pflanzen beurteilt und der oberirdische TM-Ertrag festgestellt.

2.4.2.2 Phytotoxizität der Herbizide auf Senf und andere in Quarzsand wachsende Pflanzen

Für die Beurteilung der Ergebnisse des Feldversuches erschien es wichtig, mögliche Unterschiede in der Phytotoxizität der drei Herbizide gegenüber Senf festzustellen. Gleichzeitig sollte untersucht werden, ob die gleichen Phytotoxizitätsunterschiede auch bei anderen Testpflanzen auftraten. In Hinblick auf die letztgenannte Fragestellung, wie auch bei der Auswahl der Versuchsgefäße diente dieser Versuch gleichzeitig als Vorversuch für das unter 2.4.2.3 beschriebene Vorhaben.

Von den Handelspräparaten der drei Herbizide wurden durch Einwaagen entsprechend ihres unterschiedlichen A.S.-Gehaltes Stammsuspensionen und Verdünnungsreihen hergestellt, von denen dann konstante Mengen über 500 g Quarzsandportionen ausgesprüht und untergemischt wurden, so daß 8 Konzentrationsstufen von Herbizid in Sand entstanden (0,001; 0,003 ... 1,0; 3,0 mg/kg). Die einzelnen Portionen wurden dann in ca. 35 cm lange, halbierte Abschnitte aus spiralgewelltem, geschlitztem P.V.C.-Drainrohr von 6 cm Durchmesser eingefüllt, die an beiden Enden durch Einstecken von halbkreisförmigen Kunststoffschildchen begrenzt wurden. In diese Gefäße säten wir nach Längs- und Querteilung durch Überstreuen mit den Fingerspitzen die 4 Testpflanzen Senf (*Sinapis alba*), Gartenkresse (*Lepidium sativum*), Einjährige Rispe (*Poa* spp.) und Straußgras (*Agrostis* spp.) ein. Die räumliche Anordnung der Testpflanzen erfolgte in der Weise, daß Monocotyle und Dicotyle über Kreuz benachbart waren.

In die höheren Konzentrationsstufen (von 0,03 mg/kg an) wurden in das Zentrum der Versuchsgefäße jeweils 5 Weizenkörner (*Triticum aestivum*, Sorte Benno) ausgelegt. Bei allen Testpflanzen wurde auf eine Saatgutbehandlung verzichtet. Die Samen wurden dann mit einer 0,5 bis 1 cm dicken Schicht von Flußsand (0 - 2 mm) abgedeckt und die Versuchsgefäße in einer Klimakammer (Firma W e i s s) unter den Wachstumsbedingungen 16000 - 18000 Lux für 16 h/d, 22°C (ohne Differenzierung für Tag und Nacht) und einer rel. Luftfeuchte von 77 % (konstant) aufgestellt. Das Gießen erfolgte durch möglichst gleichmäßiges Überbrausen mit der Gießkanne, zunächst zweimal, später dreimal täglich.

Nach dem Aufgang der Testpflanzen wurde anstelle des Wassers H o a g l a n d - Nährlösung verwandt. Die Wasser- bzw. Nährlösungsmenge dosierten wir so, daß eine hohe Durchfeuchtung erzielt, Sickerverluste aber weitgehend vermieden wurden. Um eine gleichmäßige Licht- und Wasserversorgung zu gewährleisten, plazierten wir die Versuchsgefäße täglich um.

Die Endbewertung, bei der wir nach abgestorbenen, geschädigten und ungeschädigten Pflanzen differenzierten, erfolgte nach 15 Tagen Wachstumszeit.

2.4.2.3 Einwaschungstiefe der Herbizide im Feldversuch

Die drei Herbizide zeigten im Feldversuch, gemessen an der phytotoxischen Wirkung, eine sehr unterschiedliche Persistenz. Um festzustellen, ob diese Unterschiede eventuell auf Verdünnungseffekten infolge unterschiedlicher Einwaschung, bzw. sogar Durchwaschung beruhten, legten wir folgenden Biotest an.

Aus ausgewählten Parzellen des Feldversuchs (vgl. Tabelle 19, Abschnitt 3.2.4) wurden vor der Aussaat des letzten Senfaufwuchses am 10.4.75 mit einem P i r k h a u e r - Bohrstock (5 cm Durchmesser) Bodenproben über die gesamte Profiltiefe

entnommen. Die Profiltiefe wurde ausgemessen und die Probe anschließend horizontal in die schon in Abschnitt 2.4.2.2 beschriebenen Versuchsgefäße aus P.V.C.-Drainrohr überführt, wobei Verschiebungen innerhalb des Profils weitgehend vermieden wurden. Die Gefäße wurden entsprechend der Profillänge der Proben durch das Einstecken der Kunststoffschildchen in die Spirallen der Drainrohre begrenzt.

Nach eintägiger Trocknung der Bodenproben lockerten wir diese vorsichtig mit einem Spachtel durch Abstechen dünner Scheibchen parallel zur ursprünglichen Oberfläche. In den gelockerten Boden wurden mit einer Schablone zwei Reihen kleiner Mulden mit einem Abstand von 1 cm in der Reihe eingedrückt. In die Mulden erfolgte die Ablage von je einem fungizid und insektizid behandelten Senfkorn. Die Senfkörner wurden dann mit gewaschenem Flußsand (0 - 2 mm) so abgedeckt, daß die Versuchsgefäße bis an die Ränder gefüllt waren.

Die Gefäße wurden dann unter den in Abschnitt 2.4.2.2 beschriebenen Bedingungen in der Klimakammer aufgestellt, nach dem Aufgang wurde jedoch nur einmal täglich mit H o a g l a n d - Nährlösung gegossen.

Nach 19 Wachstumstagen erfolgte die Endbewertung. Dabei wurden die Zonen der Herbizidwirkung differenziert nach abgestorbenen und deutlich geschädigten Pflanzen von der ehemaligen Profilloberfläche ab ausgemessen.

2.4.3 Auswertung des Kleinstparzellen-Feldversuchs

Die TM-Erträge und die Pflanzenanzahl wurden für jeden Aufwuchs und Boden einzeln varianzanalytisch verrechnet. Daneben erfolgte für jeden Aufwuchs eine varianzanalytische Verrechnung der TM-Erträge und Pflanzenanzahlen in den Kontrollen aller Böden.

Dann stellten wir die Mittelwerte der TM-Erträge und der Pflanzenanzahlen in den Behandlungsstufen relativ zu denen der Kontrolle dar. Aus den Relativerträgen der Behandlungsstufen ermittelten wir nach Probittransformation durch graphische Darstellung die ED_{50} - (Dosis in kg/ha, die zur 50 %igen Verminderung des oberirdischen TM-Ertrages führt) bzw. LD_{50} -Werte (Dosis in kg/ha, die zum Absterben von 50 % der Pflanzen führt).

Aufgrund der Qualität des vorliegenden Datenmaterials war es notwendig, das von WEBER (1972) dafür beschriebene Verfahren wie folgt zu verändern: Der Maßstab für die Probitwerte wurde nach unten bis 2,7 und nach oben bis 7,3 entsprechend 1 und 99 % begrenzt. Alle darüber und darunter liegenden Werte wurden den Grenzwerten gleichgesetzt. Die Begrenzung erschien uns aufgrund der großen Streuung der Meßwerte notwendig. Sie ermöglichte es uns, auch für die häufig auftretenden Fälle, in denen der ED/LD_{50} -Wert zwischen 2 Konzentrationsstufen lag, von denen die niedrigste eine die der Kontrolle übersteigende Ertragsleistung erbrachte, die höhere aber zu weitgehendem oder gar vollständigem Absterben, bzw. Wachstumsreduktion führte, mit dem gleichen Verfahren ED/LD_{50} -Werte abzuschätzen.

Für die Aufwandmengen wählten wir entsprechend der geometrisch gestaffelten Aufwandstufen einen logarithmischen Maßstab. Ergab sich beim Vorliegen von mehr als 2 Meßpunkten innerhalb des unbeschnittenen Probitmaßstabes nach der Probittransformation kein gradliniger Verlauf der Dosis-Wirkungskurve, wurden die Meßpunkte berücksichtigt, die dem Probitwert 5 (50 %) am nächsten lagen. Unser Vorgehen wird beispielhaft in den Darstellungen der Abb. 4 verdeutlicht.

In der von uns durchgeführten Form stellt die Ermittlung der ED/LD_{50} -Werte eine graphische Interpolation dar, in der durch die (abgewandelte) Probittransformation eine gewisse Annäherung an die biologischen Gegebenheiten (S-förmige Dosis-Wirkungskurve) erzielt wurde. Eine Entscheidung darüber, ob andere Transformationen oder andere Ermittlungsverfahren(LAERMANN, 1972) zu besseren Schätzungen der ED/LD_{50} -Werte hätten führen können, war aufgrund des vorliegenden Datenmaterials nicht möglich.

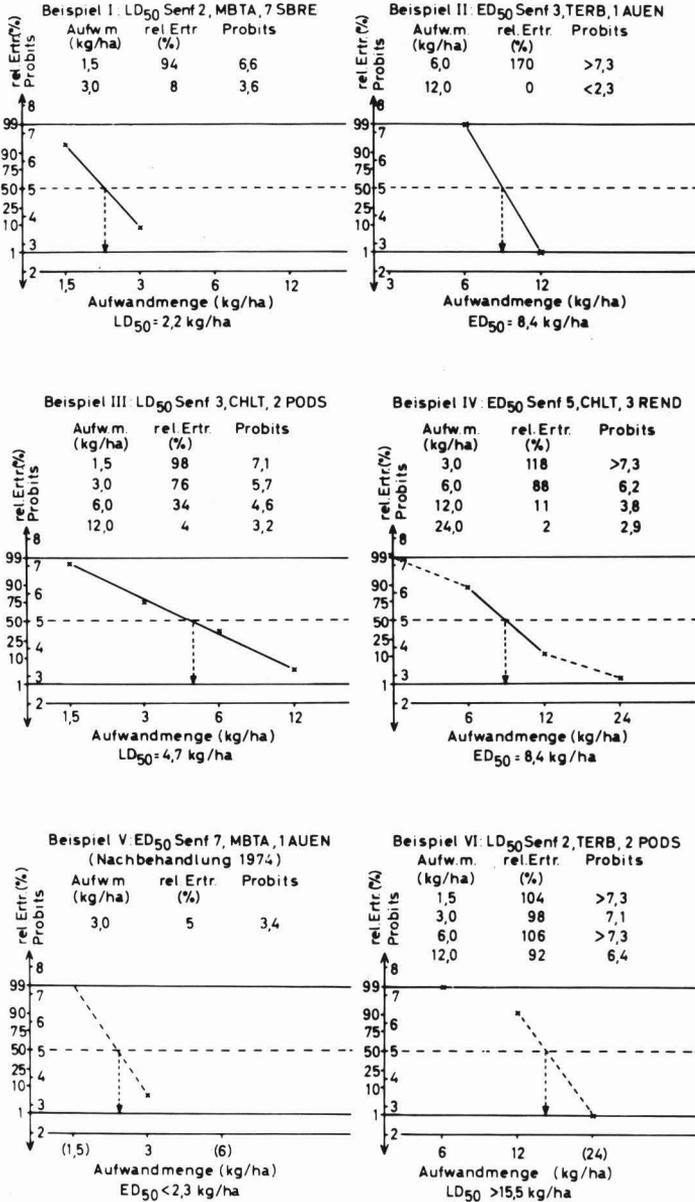


ABB. 4: BEISPIELE FÜR DIE ERMITTLUNG DER ED₅₀- UND LD₅₀-WERTE

Für weitere Berechnungen und Vergleiche war es wünschenswert, die ED/LD₅₀-Werte für die verschiedenen Senfaufwüchse zusammenzufassen. Eine einfache Mittelwertbildung war jedoch nicht möglich, weil ED/LD₅₀-Werte aufgrund der unterschiedlichen Persistenz der Herbizide auf den verschiedenen Böden nicht für alle Aufwüchse ermittelt werden konnten. Wir versuchten deshalb, den unterschiedlichen Verlauf der Phytotoxizitätsabnahme, dargestellt durch unterschiedlich schnelle Zunahme der ED/LD₅₀-Werte in den aufeinanderfolgenden Senfaufwüchsen mathematisch auszudrücken.

Ein geeignetes Mittel hierfür schien die Errechnung der Regressionsgeraden für die ED/LD₅₀-Werte im Zeitverlauf zu sein, die wir im folgenden Text kurz als "Abbaukurven" bezeichnen. Bei diesem Vorhaben bereitete jedoch die Wahl des Maßstabes für die Zeiteinteilung einige Schwierigkeiten, wogegen sich aufgrund der Annahme des Vorliegens einer Abbaukurve die Transformation der ED/LD₅₀-Werte in ihre natürlichen Logarithmen ergab.

Nachdem sich eine Verwendung der Maßstabseinheiten Tage und Monate aufgrund der unterschiedlichen biologischen Aktivität im Jahresablauf als unmöglich erwies, wählten wir schließlich den einfachsten der möglichen Maßstäbe, indem die ermittelten ED/LD₅₀-Werte für die einzelnen Senfaufwüchse im linearen Abstand nacheinander aufgetragen wurden. Die Wahl dieses Maßstabes ist sicherlich nicht unproblematisch, wie besonders die in Tabelle 8, Spalte 13 (Abschnitt 2.4.1.2) zusammengestellten mittleren TM-Erträge der Kontrollen zeigen. Eine Transformation des Maßstabes entsprechend der Aufwuchsleistung erschien uns aber genauso fragwürdig, wie die Anwendung des Maßstabes Tage und Monate. Da wir uns bemüht hatten, den Erntezeitpunkt im Rahmen des arbeitstechnisch und witterungsbedingt möglichen jeweils in den Entwicklungszeitpunkt der beginnenden Blütenknospenbildung des Senfes zu legen, erschien uns der gewählte Zeitmaßstab der beste Kompromiß zwischen den vorstehend beschriebenen Alternativen zu sein, dessen Unzulänglichkeit jedoch bei der Interpretation der mit ihm gewonnenen Daten berücksichtigt werden muß.

Nach der Wahl der Maßstäbe konnten wir aus den ED/LD₅₀-Werten mittels linearer Regressions- und Korrelationsrechnung die Abbaukurven berechnen. Da ED/LD₅₀-Werte die gleiche Dimension (kg/ha) besitzen, und beide offenbar um den gleichen Mittelwert streuen, ermittelten wir nicht für beide getrennt die entsprechenden Gleichungen, sondern faßten sie zusammen. Aus der gleichzeitigen Verrechnung von LD₅₀- und ED₅₀-Werten ergab sich der Vorteil, daß in den Fällen, in denen wenige überlebende Pflanzen aufgrund des gegenüber den Kontrollen unbeanspruchten Wasser- und Nährstoffvorrats in den Behandlungsstufen sehr hohe TM-Erträge produzierten, die Auswirkung dieser "Ausreißer" vermindert wurde. Aus der gleichzeitigen Verrechnung beider Größen ergab sich zudem die Möglichkeit, eine Prüfung auf Linearität durchzuführen.

Für die Errechnung der Abbaukurven verwendeten wir alle für die aus der ersten Herbizidanwendung 1973 vom 2. Senfaufrucht an ermittelten ED/LD₅₀-Werte, d.h. alle jene Werte, die nach der Einarbeitung der Herbizide dieser Anwendung gewonnen worden waren. Als Ausnahme und nur um einen vollständigen Datensatz zu bekommen, ermittelten wir bei TERB die Abbaukurve für 2 PODS aus der Wiederholungsanwendung 1974 und schlossen hier den 1. Aufwuchs mit in die Berechnung ein. In Abbildung 5 wird die Ermittlung der Regressionsgeraden für die Abbaukurven am Beispiel der beiden Böden 2 PODS und 4 PELO graphisch dargestellt.

Bei der Darstellung der Phytotoxizität in Form der ED/LD₅₀-Werte muß beachtet werden, daß die abnehmende Phytotoxizität durch steigende ED/LD₅₀-Werte ausgedrückt wird. Infolgedessen zeigen die Regressionsgeraden der Abbaukurven einen positiven Anstieg. Die Ableitung der Abbaukurven kann mathematisch wie folgt dargestellt werden:

$$\ln b_n = \ln b_0 + \mathcal{L} \cdot n$$

b_0 = Herbizidmenge (kg/ha), die zum Zeitpunkt 0 50 %ige Wachstumsreduktion bzw. Absterben verursacht hätte
= Ausgangsphytotoxizität = ED₅₀ m - o

b_n = Herbizidmenge (kg/ha), die zum Zeitpunkt 0 gegeben nach n Perioden die gleiche Wirkung wie b_0 zum Zeitpunkt 0 verursacht (50 %ige Wachstumsreduktion bzw. Absterben)

\mathcal{L} = Abbaurrate

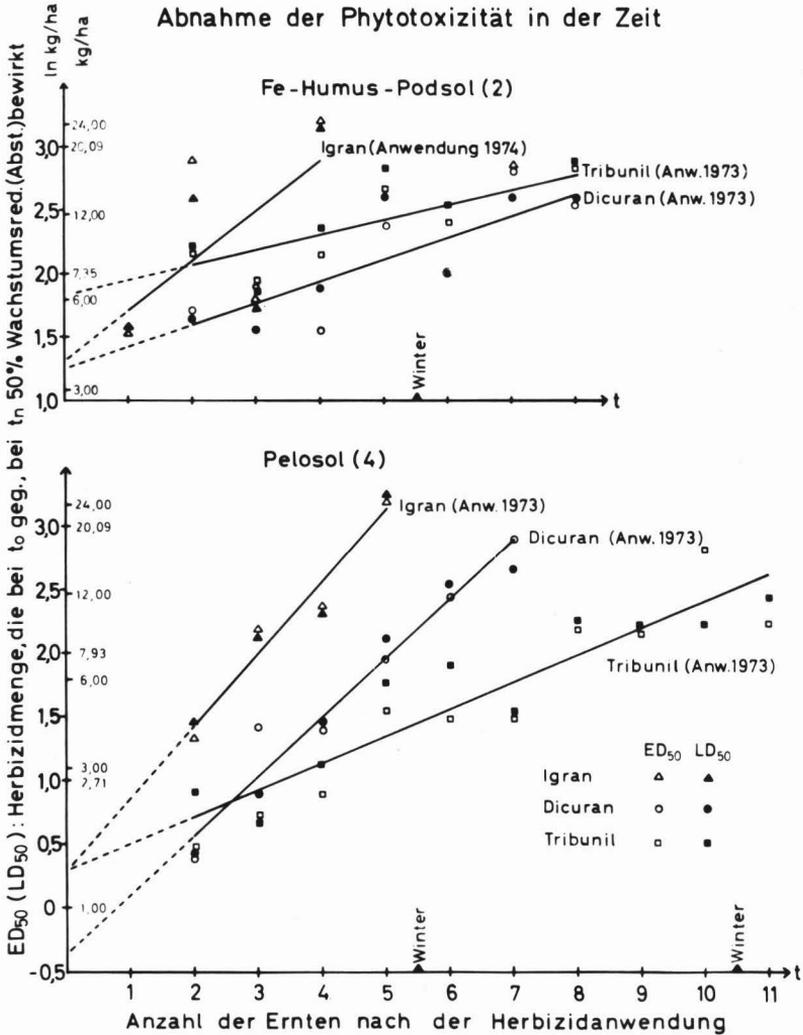


ABB. 5: BEISPIELE FÜR DIE ERMITTLUNG DER ABBAUKURVEN

Diese Formel entspricht der allgemeinen linearen Regressionsgleichung $y = a + bx$.

Nach Eingabe der bekannten Größen $\ln ED_{50}/LD_{50} - n$ als y und der entsprechenden Zeitpunkte n als x in ein Programm für lineare Korrelation und Regression entspricht das Absolutglied a der Regressionsgleichung dem $\ln b_0 (ED_{50} m - 0)$ und der Anstieg b der Abbaurates \mathcal{L} .

Mit Hilfe der Abbaurates konnte nun entsprechend der Formel

$$\frac{\ln 2}{\mathcal{L}} = t \frac{1}{2}$$

die Halbwertszeit für die Herbizide auf den einzelnen Böden errechnet werden.

2.5 BESTIMMUNG DER QUALITATIVEN UND QUANTITATIVEN ZUSAMMENHÄNGE ZWISCHEN BODENMERKMALEN, GEMESSENER SORPTION UND PHYTOTOXIZITÄT

Als mathematisch statistische Methode zur Bestimmung der Zusammenhänge zwischen Bodenmerkmalen, Sorption und Phytotoxizität wandten wir die einfache und multiple Korrelations- und Regressionsrechnung an.

Zunächst wurden die Einzelkorrelationen zwischen den verschiedenen in den Tabellen 2 und A2 zusammengestellten Bodenmerkmalen untereinander und zur Sorption der drei Herbizide, dargestellt durch die mittleren Verteilungskoeffizienten für den Sorptionsgang aus den U.V.-photometrischen Bestimmungen, ermittelt. Danach errechneten wir mit einem Programm für multiple Korrelationen und Regressionen für 3 Variable die Abhängigkeit der Sorption von dem Merkmal, daß die höchsten Korrelationen für

alle drei Herbizide ergeben hatte (C_{org}), in Verbindung mit jeweils einem der anderen Bodenmerkmale.

Alle Merkmale, die kombiniert mit dem C_{org} -Gehalt zu einem höheren multiplen Korrelationskoeffizienten als der Einfachkorrelationskoeffizient zwischen Sorption und C_{org} -Gehalt geführt hatten, wurden nun zunächst daraufhin überprüft, inwieweit sie untereinander korreliert waren. Solche Merkmale, die untereinander wenig korreliert waren, kombinierten wir nun, und überprüften mit einem Programm für vier Variable, ob sich die multiplen Korrelationskoeffizienten weiter erhöhen ließen. Die Merkmale, die jeweils die höchsten Einfach- bzw. multiplen Korrelationen ergeben hatten, wurden nun auch zu anderen Bestimmungsgrößen für die Sorption- und Desorptionsuntersuchungen in Beziehung gesetzt.

Auf ähnliche Weise wurden auch die Beziehungen zwischen der Phytotoxizität und der Sorption und die Beeinflußbarkeit dieser Beziehungen durch Bodenmerkmale überprüft. Als Maßstab für die Phytotoxizität verwandten wir zunächst den Numerus des Absolutglieders (a -Wert) der Regressionsgeraden für die Abbaukurven, den wir entsprechend Abschnitt 2.4.3 als $ED_{50\ m - 0}$ bezeichnen und als Ausgangsphytotoxizität auffassen möchten. Aufgrund hypothetischer Überlegungen hielten wir diesen Maßstab für den geeignetsten zur Bestimmung der Beziehungen zwischen Phytotoxizität und Sorption, weil zu seiner Berechnung alle Senfaufwüchse herangezogen werden konnten, für die ED/LD_{50} -Werte ermittelt worden waren, die Phytotoxizität zum Zeitpunkt 0 aber noch nicht durch unterschiedliche Abbaugeschwindigkeiten beeinflusst worden war. Da er aber eine Extrapolation der Gleichungen darstellt (vgl. Abb. 5, Abschnitt 2.4.3), und zudem die Ermittlung der Gleichungen besonders für das TERB nicht unproblematisch erschien, wurden die Berechnungen, die für ihn die höchsten Korrelationen zur Sorption und anderen Bodenmerkmalen ergaben, mit anderen Maßstäben für die Phytotoxizität, wie beobachtete ED/LD_{50} -Werte oder deren Mittelwerte, für die ersten und zweiten Senfaufwüchse nach der Erstbehandlung (Senf 1 und 2) und teilweise auch für die Wiederholungsbehandlung (Senf 7 und 8)

wiederholt. Entsprechend dieses Vorgehens wurden für die zur Sorption am höchsten korrelierten Merkmale bzw. Merkmalspaare die Beziehungen auch zu den anderen die Sorption und Desorption beschreibenden Maßstäbe die einfachen bzw. multiplen Korrelationen und Regressionen ermittelt.

Durch Einfachkorrelationsrechnung bestimmten wir auch die Beziehungen zwischen Sorption und Abbaugeschwindigkeit der Herbizide.

Anmerkungen zu den Abschnitten 2.3.3, 2.4.3 und 2.5:

Alle Berechnungen wurden mit entsprechenden Programmen in einem Hewlett-Packard-Tischrechner (9810 A Calculator) im Institut für Pflanzenbau und Pflanzenzüchtung oder in einem Tischrechner des Centralen Isotopenlabors (Wang 700 B) durchgeführt. Die Signifikanzgrenzen wurden mittels entsprechender Tabellen (SACHS, 1973) bestimmt.

Herrn Prof. Kobabe und Herrn Dr. Formanek sei an dieser Stelle für die Überlassung der Programme, die Anleitung zu ihrer Benutzung und die Diskussion der erzielten Ergebnisse gedankt.

3 ERGEBNISSE UND DISKUSSION

3.1 ERGEBNISSE UND DISKUSSION DER SORPTIONS- UND DESORPTIONSUNTERSUCHUNGEN

3.1.1 Vergleich der U.V.-photometrischen und gaschromatographischen Bestimmung von Gleichgewichtskonzentrationen

Die Ergebnisse dieser Untersuchungen sind in Tabelle 9 zusammengefaßt. In Teil I dieser Tabelle wird deutlich, daß sich schon in den Konzentrationsbestimmungen der Ausgangslösungen Differenzen zwischen den beiden Nachweisverfahren ergeben. Die gaschromatographische Bestimmung zeigt in allen Konzentrationsstufen niedrigere Werte an, im Durchschnitt nur 3/4 der photometrischen Bestimmung. Da aber mit Ausnahme der beiden niedrigsten Konzentrationsstufen beim Boden 2 PODS die gaschromatographisch bestimmten Gleichgewichtskonzentrationen im Vergleich zu den photometrisch bestimmten um die gleiche Größenordnung niedriger sind, wie die Ausgangskonzentrationen, ergibt sich aus dem relativen Vergleich der Gleichgewichtskonzentrationen mit den entsprechend bestimmten Ausgangskonzentrationen eine wesentlich bessere Übereinstimmung (Teil II der Tabelle 9).

Für die Beschreibung des Sorptionsverhaltens eines Bodens werden in der Regel die relativen Mengenverhältnisse des sorbierten zum freien Herbizid herangezogen. Dieses Verhältnis, durch den mittleren Verteilungskoeffizienten als Mittelwert für alle Konzentrationsstufen dargestellt, zeigt im Vergleich auch zur Flüssigscintillationsmessung für alle drei Bestimmungsverfahren eine gute Übereinstimmung (Teil III der Tabelle 9).

Die Konstanten k und n der *F r e u n d l i c h* - Gleichung stimmen dagegen nicht so gut überein. Eine Erklärung der Ursachen für die Abweichungen von k und n bei den verschiedenen Bestimmungsverfahren und auch der von den übrigen Konzentrationsbestimmungen abweichenden Ergebnisse in den beiden niedrigsten Konzentrationsstufen des Bodens 2 PODS erfolgt im Abschn. 3.1.2.

Tab. 9 : Gaschromatographische Bestimmung von Ausgangs- und Gleichgewichtskonzentrationen

I Ausgangskonzentrationen

Bestimmg.- Verfahren	Ausgangskonzentrationen (µg/ml)						Mittelw.
	0	2,50	5,00	10,00	20,00	40,00	
a. UV-photom.	0	2,50	5,00	10,00	20,00	40,00	74
b. gaschromat.	0	1,87	3,19	8,58	15,29	28,16	
c. b rel. zu a (%)	-	75	64	86	76	70	

II Gleichgewichtslösungen

Boden	Best.-Verf.	Bezugsgr.	Gleichgew.konz. (in % der Ausg.-konz. bzw. Glgew.konz.photometr.)					Mittelw.
2 PODS	photometr.	Ausg.konz. photometr.	13	20	31	39	47	
	gaschrom.	Ausg.konz. gaschrom.	27	45	35	45	56	
	gaschrom.	Glgew.konz. photometr.	155	145	(64)	(89)	(85)	
10 CANM	photometr.	Ausg.konz. photometr.	33	21	21	27	31	67
	gaschrom.	Ausg.konz. gaschrom.	23	14	21	24	35	
	gaschrom.	Glgew.konz. photometr.	54	45	85	70	80	

III Sorptionsisothermen

Boden	Best.-Verf.	Freundl. Gleichung			Mittl. Vert.-Koeff.
		Konstanten		Korr.-Koeff.	
		k	n		
2 PODS	Fl.-Scint.	29,35	1,44	1,00	14,35
	photometr.	39,43	1,79	1,00	14,58
	gaschrom.	25,66	1,61	0,94	11,50
10 CANM	Fl.-Scint.	44,22	1,30	1,00	28,70
	photometr.	30,40	1,08	0,97	26,43
	gaschrom.	37,99	1,33	0,97	25,17

Signifikanz von r : 1 % = 0,96

Wegen des geringen Umfangs der Untersuchungen und der Art der Durchführung dürfen die absoluten Abweichungen der bestimmten Konzentrationen sowohl in den Ausgangs- als auch Gleichgewichtskonzentrationen nicht überbewertet werden. Trotzdem erscheint eine Erklärung für ihre Ursachen notwendig.

Obwohl wir aufgrund der in Abschnitt 2.2.2.1 beschriebenen Löslichkeitsuntersuchungen sicher waren, daß zumindest die U.V.-photometrisch gemessenen Ausgangskonzentrationsstufen stimmen mußten, entschlossen wir uns zu einer Überprüfung der linearen Umrechnungsfaktoren. Aus den Differenzen der in den Verdünnungsreihen von in Aceton vorgelösten Herbiziden zu entsprechenden Acetonverdünnungsreihen in Wasser gemessenen Extinktionen konnten für alle drei Herbizide die gleichen Umrechnungsfaktoren ermittelt werden, wobei die Abweichungen im Bereich des Meßfehlers lagen. Somit mußten die Fehler bei dem gaschromatographischen Bestimmungsverfahren liegen.

Wegen der Empfindlichkeit dieses Nachweisverfahrens müssen unseres Erachtens die Ursachen für die abweichenden Ergebnisse im Extraktionsverfahren gesucht werden. Die Annahme einer hinreichend konstanten Ausbeuterate von 90 % durch drei aufeinanderfolgende Chloroformextraktionen (JARCZYK, 1972) erscheint aufgrund unserer Ergebnisse nicht zutreffend. Eine mögliche Erklärung für geringere Ausbeuten geben Arbeiten von SCHMIDT und HOYER (1975), die zeigen, daß Gleichgewichtseinstellungen in dem System Wasser-Herbizid-organisches Lösungsmittel, wie es ja bei der Extraktion von Herbiziden aus wäßrigen Lösungen gegeben ist, durch die Konzentration von Elektrolyten in der wäßrigen Phase beeinflußt werden können. In diesen Untersuchungen führte die Erhöhung der Konzentration von Natriumacetat in der wäßrigen Phase zu einem verstärkten Übergang des Herbizids in die organische Phase (Cyclohexan).

Für die Durchführung von Sorptionsuntersuchungen mittels Gaschromatographie würde das jedoch bedeuten, daß für jeden Boden die Ausbeuterate der Extraktion aus den Gleichgewichtslösungen bestimmt werden müßte. Das würde den Arbeitsaufwand für solche Untersuchungen noch beträchtlich erhöhen.

3.1.2 Vergleich der Ergebnisse von Sorptions- und Desorptionsuntersuchungen mittels U.V.-photometrischer und Flüssig-Scintillationsmessung der Gleichgewichtskonzentration

Die Ergebnisse für diesen Vergleich sind in Tabelle 10 (Konstanten k und n und mittl. Vertlg. Koeff.) und in Tabelle A4 (Relativwerte zur Ausgangskonzentration) zusammengestellt. Da für beide Vorgänge offenbar die gleichen Gesetzmäßigkeiten gelten, erweist sich bei den folgenden Ausführungen eine differenzierte Betrachtung für Sorption und Desorption als unnötig (vgl. Abschnitt 3.1.3).

Bei einem Vergleich der mit den beiden Meßverfahren ermittelten Konstanten k und n der *F r e u n d l i c h* - Gleichungen für den jeweiligen Vorgang (Vergleich jeweils zwischen a und b) fällt auf, daß beide Verfahren teilweise unterschiedliche Werte liefern, wobei die relativen Abweichungen von n noch größer als die von k sind. Trotz dieser Abweichungen zeigen die mit den beiden Verfahren ermittelten k -Werte für die einzelnen Böden jeweils die gleiche Größenordnung der Sorption an.

Bei einer näheren Betrachtung von k und n zeigt sich, daß die absoluten Abweichungen jeweils gleichsinnig sind. Da in der *F r e u n d l i c h* - Gleichung der Kehrwert von n gebraucht wird, führt eine gleichsinnige Veränderung der beiden Konstanten dazu, daß sie sich in ihrer Auswirkung aufheben. Eine positive Abweichung von k , des Absolutgliedes (nach log.-Transformation), bzw. des Verteilungskoeffizienten für die Gleichgewichtskonzentration $1 \mu\text{g/ml}$ führt zu einer Vergrößerung von n und damit zu einer Verminderung des Anstiegs der Sorptionsisothermen. Als Folge hiervon ergeben sich aus einem Vergleich der mittleren Verteilungskoeffizienten wesentlich geringere relative Abweichungen für die beiden Meßverfahren.

Vergleichen wir in der Tabelle A4 die Ergebnisse der mit beiden Verfahren für die einzelnen Konzentrationsstufen ermittelten Relativmengen an sorbiertem Herbizid, so ergeben sich für die beiden niedrigsten Konzentrationsstufen wiederum relativ große

Tabelle 10: Vergleich der photometrischen mit den Flüssig-Scintillations-Messungen

		Sorption			Desorption			
a. photometr.		Konst. d.		Mittl.	Konst. d.		Mittl.	
b. Fl.Scint.		Freundl.Gl.		Vert.-	Freundl.Gl.		Vert.-	
Boden	Herb.	k	n	Koeff.	k	n	Koeff.	
2 PODS	MBTA	a	39,43	1,79	14,58	36,09	1,47	22,66
		b	29,35	1,44	14,35	33,84	1,43	20,39
	TERB	a	26,21	1,10	23,66	42,08	1,73	34,15
		b	27,54	1,15	23,81	33,99	1,14	31,45
4 PELO	MBTA	a	9,67	1,31	5,12	12,62	1,42	7,93
		b	9,96	1,31	5,18	12,65	1,31	8,26
	TERB	a	7,27	1,20	5,34	6,20	1,17	5,37
		b	5,94	1,11	4,93	6,83	1,08	6,34
9 MARS	MBTA	a	15,58	1,43	7,25	21,16	1,67	11,08
		b	12,45	1,28	6,99	15,30	1,32	9,76
	TERB	a	8,02	1,07	7,16	8,28	1,07	7,74
		b	8,87	1,13	7,26	10,27	1,16	8,93
10 CANM	MBTA	a	30,40	1,08	26,43	42,81	1,21	33,44
		b	44,22	1,30	28,70	51,58	1,33	35,98
	TERB	a	33,76	1,22	28,64	45,77	1,69	36,85
		b	29,78	1,12	26,72	32,66	1,12	30,42
11 PSGL-SCH	TERB	a	14,84	1,03	14,23	16,05	1,00	16,05
		b	16,57	1,12	14,22	19,52	1,09	18,20

Abweichungen, wogegen die Werte für die höheren Konzentrationsstufen nahezu übereinstimmen. Der Mittelwert über alle Konzentrationsstufen ist durch die Abweichungen in den niedrigen Konzentrationsstufen so belastet, daß er einen schlecht geeigneten Vergleichsmaßstab darstellt.

Eine Erklärung dafür, daß die k - und n -Werte und auch die Ergebnisse der Sorptionsbestimmung in den niederen Konzentrationsstufen im Vergleich beider Meßverfahren relativ große Abweichungen zeigen, im Bereich höherer Konzentrationen aber gut übereinstimmen, bietet deren unterschiedliche Meßgenauigkeit. Während bei der ^{14}C -Messung durch die Erhöhung der spezifischen Aktivität ($\text{dpm}/\mu\text{g}$) die ohnehin höhere Nachweisgenauigkeit in den niedrigeren Konzentrationsstufen noch zunimmt, ist der relative Meßfehler für die photometrische Bestimmung hier schon beträchtlich (vgl. Tabelle 14, Abschnitt 3.1.4). Eine Meßgenauigkeit von $\pm 0,25 \mu\text{g}/\text{ml}$ erklärt für eine Ausgangskonzentration von $2 \mu\text{g}/\text{ml}$ schon eine Abweichung von 25 %.

Da der k -Wert der Freundlich-Gleichung im Verlauf der Sorptionsisothermen am unteren Ende des von uns bearbeiteten Konzentrationsbereiches liegt, bzw. bereits eine Extrapolation darüber hinaus darstellt, wirken sich Meßfehler in den niederen Konzentrationsstufen besonders stark auf den k und n -Wert aus. Durch die Logarithmustransformation bei der Berechnung der Sorptionsgleichungen kommt es sogar zu einer überproportionalen Bewertung dieser Meßfehler.

Infolge der Differenzbildung zwischen den Extinktionen der Kontrollen und denen der Konzentrationsstufen kann es bei fehlerhaften Messungen der Kontrolle bzw. aufgrund der statistischen Schwankungen dazu kommen, daß alle Gleichgewichtskonzentrationen um einen bestimmten Betrag zu hoch bzw. zu niedrig bestimmt werden. Durch die Log-Transformation führt ein solcher Fehler nicht zu einer unbedeutenden Parallelverschiebung, sondern zu einer beträchtlichen Veränderung von k und n .

In der graphischen Darstellung (Abb. 5 und 6) werden am Beispiel der Sorption von TERB und MBTA an 10 CANM und 4 PELO Reproduzierbarkeit, aber auch Fehlermöglichkeiten der photometrischen

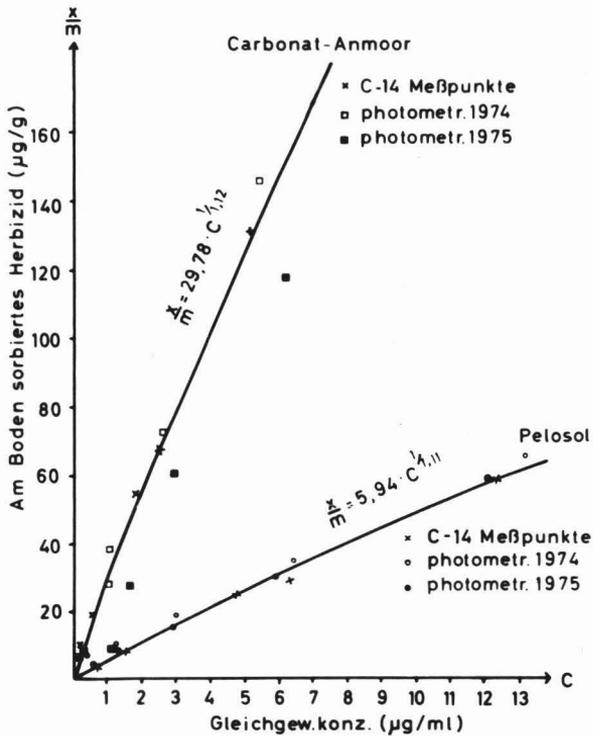


ABB. 6: SORPTIONSISOTHERMEN FÜR TERBUTRYN

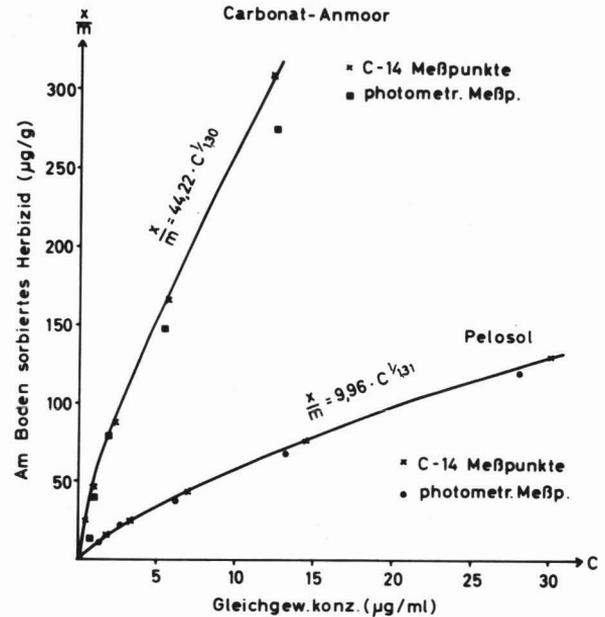


ABB. 7: SORPTIONSISOTHERMEN FÜR METHABENZTHIAZURON

Bestimmungsmethode im Vergleich zur 14-C-Messung aufgezeigt. In diese Darstellung wurde sowohl für C als auch $\frac{x}{m}$ ein linearer Maßstab gewählt. Deshalb zeigen die für die 14-C-Messungen dargestellten Kurven der Sorptionsisothermen einen entsprechend des n-Wertes gekrümmten Verlauf.

Mit Ausnahme der photometrischen Bestimmung 1975 für 10 CANM streuen die Meßwerte für beide Meßverfahren um den aus den 14-C-Messungen über die Berechnung von k und n abgeleiteten Kurvenverlauf der betreffenden Sorptionsisothermen. Bei dem linearen Maßstab werden die relativ höheren Abweichungen in den niederen Konzentrationsstufen nicht deutlich. Die für die photometrische Bestimmung des TERB an 10 CANM 1975 zu beobachtenden Abweichungen sind wahrscheinlich durch eine fehlerhafte Bestimmung der Kontrollextinktionen zu erklären. Eine nochmalige Wiederholung der Sorptionsbestimmung für diesen Boden führte zu den in der Tabelle 10 dargestellten Ergebnissen.

In der graphischen Darstellung und aus den beiden Tabellen 10 und A4 deuten sich Kontrollmöglichkeiten für die photometrischen Konzentrationsbestimmungen an:

- a) Bei der Verwendung eines linearen Maßstabes müssen die gegen C aufgetragenen Werte von $\frac{x}{m}$ einen Kurvenverlauf ergeben, der deutlich in den O-Punkt weist.
- b) Die Relativwerte der sorbierten Herbizidmengen müssen zumindest in dem von uns gewählten Konzentrationsbereich eine mit steigender Ausgangskonzentration möglichst gleichmäßige Abnahmerate zeigen.

3.1.3 Ergebnisse der mit 14-C-markierten Herbiziden durchgeführten Sorptions- und Desorptionsuntersuchungen

Die Ergebnisse dieser Untersuchungen sind in Tabelle 11 zusammengefaßt. Die k-Werte steigen von der Sorption ausgehend über die folgenden Desorptionsschritte stetig an. Wie aus den in Tabelle 12 zusammengestellten Korrelationskoeffizienten zwischen den k-Werten des Sorptionsganges zu denen der Desorptionsgänge und dieser untereinander hervorgeht, bestehen zwischen den k-Werten der Sorption und denen der Desorption sehr enge Beziehungen, die um so enger sind, je dichter die korrelierten Vorgänge benachbart sind. Es dürfte sehr schwer sein, analytisch zu entscheiden, ob die nicht durch die entsprechenden Regressionen erklärten Abweichungen zwischen den einzelnen Vorgängen ursächlich bedingt sind, oder einfach nur den akkumulierten Meßfehler darstellen.

Es erscheint deshalb unmöglich, nach entsprechend häufigen Extraktionsschritten zu folgern, daß sorbiert verbliebene Herbizidmengen irreversibel gebunden sind, wie es KERPEN (1975) andeutete. Aufschlüsse über das Ausmaß möglicherweise irreversibel gebundener Herbizidmengen ergeben sich aus den graphischen Darstellungen der Ergebnisse, wie sie am Beispiel der Sorption und Desorption von 14-C-markiertem MBTA an 2 PODS (doppellogarithmische Darstellung, Abb. 8) und an 10 CANM (linearer Maßstab, Abb. 9) gezeigt werden.

Die Abweichungen in den Verläufen der Sorptionsisothermen im Sorptions- und in den Desorptionsgängen und die dadurch bedingten höheren k-Werte lassen sich möglicherweise als energetisch bedingte Histereseerscheinung deuten. Ein Indiz für diese Deutung sind die in Abb. 8 durchgezeichneten Verbindungslinien zwischen den Gleichgewichten aus den einzelnen Konzentrationsstufen, die einen mehr oder minder deutlich in Richtung Ursprung des Koordinatensystems abknickenden Verlauf zeigen. Dieses Abknicken führt zu einer Verminderung des Abstandes der Isothermen für die folgenden Desorptionsschritte und zu einer Erhöhung des Anstiegs. Ein Vergleich der n-Werte für die einzelnen Vorgänge in der Tabelle 11 zeigt in den meisten Fällen die

Tab. 11: Ergebnisse aller mittels Flüssig-Scintillations-Messung durchgeführten Sorptions- und Desorptionsbestimmungen

Boden	Herbizid	Vorgang	Konst. d.		Ausgangskonzentrationen (µg/ml)						
			Freundl. Gl.		3,07	5,81	11,24	22,30	43,59		
			K	N	1,24	2,50	7,33	9,26	18,31		
			Sorb. verbl. Herb. in % d. Ausg.-konz.								
2 PODS	MBTA	Sorpt.	29,35	1,44	77	71	65	61	54		
		Des. 1	33,84	1,43	66	60	52	47	40		
		Des. 2	39,56	1,42	58	51	43	38	31		
		Des. 3	42,57	1,36	52	45	36	32	25		
	TERB	Sorpt.	27,54	1,15	76	75	73	70	68		
		Des. 1	33,99	1,14	65	63	61	57	55		
		Des. 2	38,44	1,12	56	54	52	48	46		
		Des. 3	40,95	1,09	46	47	44	40	38		
4 PELO	MBTA	Sorpt.	9,96	1,31	47	44	38	35	31		
		Des. 1	12,65	1,31	33	29	25	22	19		
		Des. 2	17,12	1,28	24	21	17	14	12		
		Des. 3	21,66	1,22	19	17	13	11	9		
	TERB	Sorpt.	5,94	1,11	38	36	34	32	32		
		Des. 1	6,83	1,08	21	20	19	16	18		
		Des. 2	8,42	1,05	13	12	12	9	11		
		Des. 3	9,91	1,03	8	7	8	4	7		
		Des. 4	11,96	0,98	5	5	6	2	5		
		Des. 5	14,77	0,95	4	3	4	1	4		
		9 MARS	MBTA	Sorpt.	12,45	1,28	54	49	45	41	39
				Des. 1	15,30	1,32	40	35	30	26	23
Des. 2	20,73			1,34	31	26	22	18	16		
Des. 3	26,58			1,31	26	21	18	14	12		
TERB	Sorpt.		8,86	1,13	48	46	43	40	41		
	Des. 1		10,27	1,16	32	30	26	24	24		
	Des. 2		11,24	1,16	22	19	17	14	15		
	Des. 3		12,36	1,11	15	13	12	9	10		
10 CANM	MBTA	Sorpt.	44,22	1,30	84	81	79	74	71		
		Des. 1	51,58	1,33	76	72	68	62	58		
		Des. 2	51,86	1,31	68	63	59	52	48		
		Des. 3	53,49	1,32	62	57	51	45	40		
	TERB	Sorpt.	29,78	1,12	77	76	74	73	71		
		Des. 1	32,66	1,12	65	63	60	59	57		
		Des. 2	35,45	1,11	55	53	50	48	47		
		Des. 3	36,89	1,11	47	45	42	40	38		
		11 PSGL-Sch	TERB	Sorpt.	16,57	1,12	64	63	60	59	56
				Des. 1	19,52	1,09	49	48	45	43	41
Des. 2	21,10			1,08	37	36	34	31	30		
Des. 3	22,96			1,07	29	28	26	23	23		

Tabelle 12: Korrelationen zwischen den k-Werten der Sorptions- und Desorptionsschritte

Herbizid	Korrelationskoeffizienten (r)					
	Sorpt.: Des. I	Sorpt.: Des. II	Sorpt.: Des. III	Des. I: Des. II	Des. I: Des. III	Des. II: Des. III
MBTA	1,000	0,997	0,994	0,995	0,992	0,999
TERB	0,994	0,988	0,984	0,999	0,997	1,000
TERB+MBTA	0,997	0,985	0,964	0,990	0,973	0,994

Signifikanzgrenzen 1% für r: TERB = 0,96; MBTA = 0,99;
MBTA+TERB = 0,80

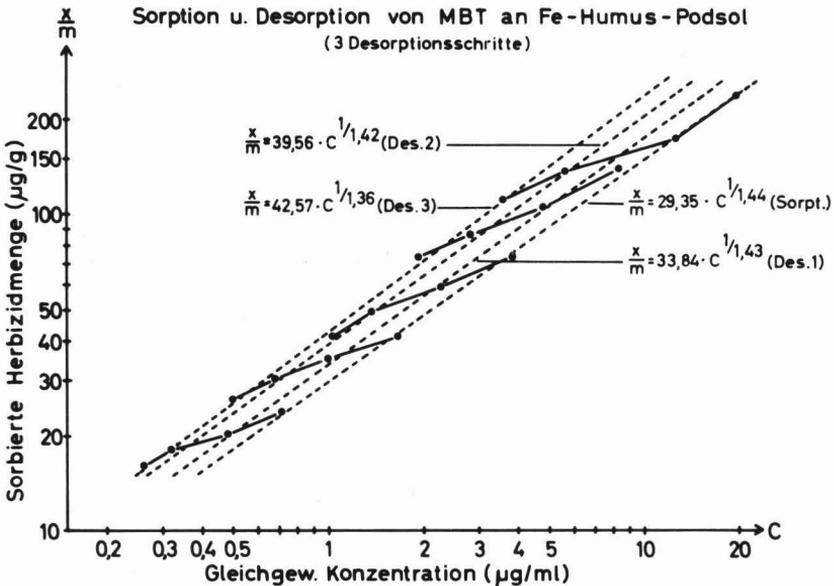


ABB. 8: ISOTHERMEN DER SORPTION UND DESORPTION VON METHABENZTHIAZURON AN FE-HUMUS-PODSOL (doppelt logarithmischer Maßstab)

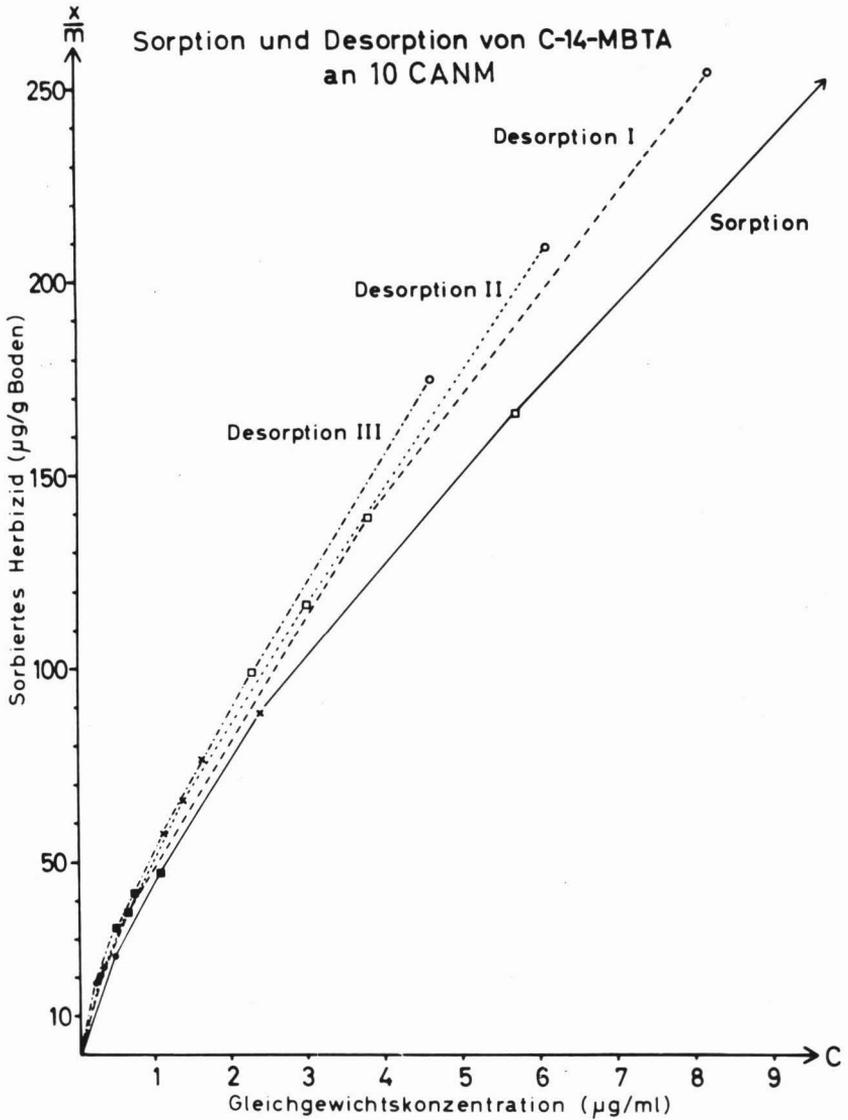


ABB. 9: ISOTHERMEN DER SORPTION UND DESORPTION VON METHA-BENZTHIAZURON AN CARBONAT-ANMOOR (LINEARER MASSTAB)

gleiche Tendenz an. In Abb. 9 wird durch die Wahl des linearen Maßstabes deutlich, daß die Kurvenverläufe für den Sorptionsgang und die Desorptionsgänge sich zwar auf unterschiedlichem Niveau bewegen, aber alle deutlich in den O-Punkt des Koordinatensystems weisen.

Aus diesen Befunden kann geschlossen werden, daß die Sorption ein weitgehend reversibler Prozeß ist. Möglicherweise auftretende irreversibel gebundene Herbizidmengen können unter den von uns gewählten Versuchsbedingungen nur einen analytisch kaum meßbaren Bruchteil der angebotenen Herbizidmenge ausmachen. Allerdings ist je nach der im Sorptionsgang sorbierten Herbizidmenge eine sehr unterschiedliche Anzahl von Desorptionsschritten notwendig, um zu gleich geringen Resten sorbiert verbleibenden Herbizids zu gelangen.

3.1.4 Ergebnisse der mit U.V.-Spektralphotometrie durchgeführten Sorptions- und Desorptionsbestimmungen

Die Ergebnisse dieser Untersuchungen sind, für den Sorptionsgang und die sofortige Desorption als mittlere Verteilungskoeffizienten, für die Desorption nach Trocknung in Form der Verteilungskoeffizienten von allen Herbiziden in der Tabelle 13 I zusammengefaßt. Die Relativwerte der im Sorptions- und Desorptionsgang in den einzelnen Konzentrationsstufen sorbiert verbleibenden Herbizidmengen können den Tabellen A5, A6 und A7 des Tabellenanhanges entnommen werden.

Wie schon bei den 14-C-Untersuchungen gezeigt, ergeben sich auch bei den photometrischen Bestimmungen sehr enge Korrelationen zwischen den Sorptionsgleichgewichten im Sorptions- und Desorptionsgang (Tabelle 13 Teil II). Auch die Korrelationen zur Desorption nach Trocknung sind noch sehr eng, obwohl beim MBTA und CHLT im Vergleich zur sofortigen Desorption sowohl positive als auch negative Abweichungen auftreten (Spalte 11 der Tabellen A5 - A7).

Tab. 13 I: Verteilungskoeffizienten für Sorption und Desorption

Boden	Mittl. Vertlg. Koeff. Sorption			Mittl. Vertlg. Koeff. Desorption			Vertlg. Koeff. für Desorpt. n. Trockng.		
	MBTA	TERB	CHLT	MBTA	TERB	CHLT	MBTA	TERB	CHLT
1 AUEN	3,08	2,85	1,08	5,57	3,40	2,00	4,91	4,54	4,14
2 PODS	14,58	23,66	4,11	22,66	34,15	6,07	22,09	35,22	9,23
3 REND	8,08	7,50	2,36	11,72	9,54	3,58	10,51	9,96	5,57
4 PELO	5,12	5,34	1,48	7,93	5,37	2,35	7,20	7,05	3,59
5 SCHW	6,62	3,66	1,49	11,46	3,19	3,08	10,68	5,55	4,32
6 KBRL	3,41	3,03	0,98	6,40	2,48	1,88	5,75	4,12	2,31
7 SBRE	3,57	3,38	0,97	6,85	3,20	1,83	5,27	5,47	1,17
8 GRIS	4,17	4,09	1,16	7,59	4,41	2,16	6,50	4,94	1,83
9 MARS	7,25	7,16	1,84	11,08	7,44	3,68	8,58	9,28	3,57
10 CANM	26,43	28,64	8,45	33,44	36,85	10,55	32,41	26,83	12,10
11 PSGL-Sch	10,02	14,24	3,46	13,84	16,05	7,03	12,17	19,44	7,99
12 SBRE-P	4,77	7,24	1,88	9,87	7,81	4,29	7,53	8,23	7,13
13 PSGL-H	11,24	16,45	3,17	17,94	21,85	6,16	14,42	22,16	7,17
14 SBRE-B	9,19	21,28	2,74	13,01	23,08	6,82	10,58	24,99	8,52

13 II:

Herbizid	Einfachkorrelationen (r)			r mult.
	Sorpt.: Des.	Sorpt.: Des. n. Tr.	Des.: Des. n. Tr.	Des. n. Tr.: Des. + Sorpt.
MBTA	0,989	0,986	0,993	0,987
TERB	0,989	0,958	0,968	0,936
CHLT	0,928	0,873	0,943	0,889

Signifikanzgrenze 0,1% für $r = 0,78$

$r_{\text{mult}} = 0,80$

Beim TERB liegen die Gleichgewichte bei der Desorption nach Trocknung alle mehr oder weniger deutlich über denen der sofortigen Desorption. Da die Desorption nach Trocknung jedoch nur an einer Konzentrationsstufe bestimmt und leider entsprechende 14-C-Bestimmungen nicht durchgeführt werden konnten, ist auch hier nicht eindeutig festzustellen, ob die beobachteten Unterschiede tatsächlich Veränderungen des Sorptionsverhaltens infolge des Trocknungsvorganges anzeigen, oder ob sie durch Meßfehler verursacht wurden. Für die letzte Möglichkeit spricht die Tatsache, daß sich bei der Überprüfung der U.V.-Spektren der Gleichgewichtslösungen nur für die Desorption nach Trocknung, hier allerdings auch nur im Fall des TERB und MBTA an 10 CANM, Abweichungen vom typischen Kurvenverlauf ergaben.

Für die mittleren Verteilungskoeffizienten zeigen sich im Vergleich der Herbizide ebenso wie der Böden beträchtliche Unterschiede. Während sich jedoch die beiden Herbizide MBTA und CHLT, letzteres allerdings auf deutlich niedrigerem Niveau, auf den verschiedenen Böden gleichsinnig verhalten, bewegt sich die Sorption des TERB auf dem gleichen Niveau, wie die des MBTA. Hier kommt es jedoch auf einigen Böden im Vergleich zum MBTA zu einer deutlich stärkeren, auf anderen zu einer schwächeren Sorption des TERB.

In der Tabelle 14 sind einige statistische Daten zusammengestellt, die eine Abschätzung der Meßgenauigkeit der U.V.-photometrischen Bestimmung von Sorptionsisothermen ermöglichen. Die in Konzentrationen umgerechneten Grenzdifferenzen (5 %) der Extinktionsmessungen zeigen, daß sich Konzentrationsunterschiede in der Größenordnung von 0,5 µg/ml sichern lassen. Die hohen Korrelationskoeffizienten für die Übereinstimmung der Meßwerte mit den Gleichungen der Sorptionsisothermen beweisen, daß die gefundenen Beziehungen durch die F r e u n d l i c h ' s c h e Sorptionsgleichung gut zu beschreiben sind.

Tab. 14: Statistische Daten für die U.V.-photometrischen Messungen

Boden	Grenzdifferenzen 5% ($\mu\text{g/ml}$) der Gleichgew.-Lösungen									Korr.-Koeff. (r) der Freundl.-Gl.					
	M B T A			T E R B			C H L T			M B T A		T E R B		C H L T	
	Sorpt.	Des.	Des. n.Tr.	Sorpt.	Des.	Des. n.Tr.	Sorpt.	Des.	Des. n.Tr.	Sorpt.	Des.	Sorpt.	Des.	Sorpt.	Des.
1 AUEN	0,15	0,07	0,06	0,49	0,08	0,04	0,31	0,11	0,20	1,00	1,00	1,00	0,97	1,00	0,97
2 PODS	0,36	0,38	0,13	0,29	0,17	0,23	0,27	0,44	0,08	1,00	1,00	1,00	0,97	1,00	1,00
3 REND	0,27	0,14	0,08	0,17	0,12	0,24	0,18	0,10	0,33	0,99	0,97	1,00	1,00	1,00	1,00
4 PELO	0,29	0,12	0,09	0,15	0,08	0,38	0,37	0,13	0,27	1,00	1,00	1,00	0,98	1,00	0,99
5 SCHW	0,24	0,07	0,10	0,14	0,05	0,08	0,23	0,17	0,25	1,00	1,00	0,99	0,98	1,00	0,99
6 KBRL	0,13	0,10	0,08	0,14	0,05	0,09	0,60	0,08	0,32	1,00	1,00	1,00	0,99	1,00	1,00
7 SBRE	0,25	0,10	0,14	0,11	0,04	0,07	0,36	0,20	0,24	1,00	1,00	0,98	0,99	1,00	0,94
8 GRIS	0,21	0,11	0,17	0,11	0,03	0,13	0,28	0,13	0,43	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	0,98
9 MARS	0,26	0,07	0,09	0,14	0,05	0,23	0,34	0,11	0,56	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00
10 CANM	0,34	1,09	0,78	0,32	0,13	1,88	0,43	0,42	0,46	0,97	0,98	0,97	0,97	1,00	1,00
11 PSGL- Sch	0,40	0,14	0,15	0,08	0,03	0,29	0,38	0,13	0,07	1,00	1,00	0,99	1,00	1,00	1,00
12 SBRE- P	0,21	0,07	0,31	0,14	0,05	0,36	0,17	0,12	0,91	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	0,99
13 PSGL- H	0,22	0,11	0,12	0,08	0,05	0,23	0,22	0,11	0,22	1,00	0,99	1,00	1,00	1,00	0,99
14 SBRE- B	0,76	0,11	0,11	0,08	0,09	0,35	0,34	0,20	0,18	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00
Mittelw.	0,29	0,19	0,17	0,17	0,07	0,33	0,32	0,18	0,32	1,00	1,00	1,00	0,99	1,00	0,99

Signifikanzgrenzen für r : 5 % = 0,88; 1 % = 0,96; 0,1% = 0,99

3.1.5 Zusammenfassung und Diskussion der Ergebnisse
aller Sorptions- und Desorptionsuntersuchungen

Die vergleichenden Untersuchungen, besonders die 14-C-Bestimmungen, aber auch die wenigen gaschromatographischen Messungen beweisen, daß mittels U.V.-photometrischer Messung das Sorptions- und Desorptionsverhalten von nativem Bodenmaterial für die drei bearbeiteten Herbizide quantifiziert werden kann. Grundsätzlich scheint diese Methode auch für alle anderen Substanzen geeignet, die im U.V.-Bereich absorbieren. Der Nachweis dürfte dabei um so genauer sein, je höher die Absorption ist und je weiter sich die Peaks der Meßwellenlängen im Bereich höherer Wellenlängen befinden, weil dort die Störungen durch Bodenkomponenten geringer werden.

Die Nachweisgrenze der photometrischen Messung liegt zwischen 0,1 - 1 µg/ml. Bei der Bestimmung von Konzentrationsunterschieden muß mit einem entsprechend großen Fehler gerechnet werden. Im Bereich höherer Konzentrationen (> 5 µg/l) lassen sich mit der photometrischen Bestimmung bei gleichem Arbeitsaufwand aber wesentlich geringeren materiellen und apparativen Kosten der 14-C-Messung vergleichbare Ergebnisse erzielen.

Durch den Nachweis der Herbizide direkt in den Gleichgewichtslösungen ist der Arbeitsaufwand im Vergleich zur gaschromatographischen Bestimmung deutlich niedriger. Der geringeren Nachweisempfindlichkeit der photometrischen Bestimmung steht der Vorteil gegenüber, daß alle Fehlermöglichkeiten des Extraktionsverfahrens ausgeschlossen sind.

Sowohl die Ergebnisse der Sorptions- als auch der Desorptionsuntersuchungen lassen sich gut durch die empirische Freundlich - Sorptionsgleichung beschreiben. Zu ähnlichen Befunden kam auch u.a. PESTEMER, (1973 und 1975). BAILEY et al. (1968) fanden, daß ihre Ergebnisse mit weiterführenden Sorptionsmodellen nicht übereinstimmten. Deshalb verzichteten wir darauf, unsere Ergebnisse auf Übereinstimmung mit solchen Sorptionsmodellen zu überprüfen. Auch aufgrund der Tatsache, daß beim Vergleich der photometrischen mit der 14-C-Bestimmung die Konstanten k und n der Freundlich -

Gleichung durch die spezifischen Eigenschaften des erstgenannten Verfahrens nicht die optimalen Vergleichsmaßstäbe darstellten, hielten wir einen solchen Versuch für wenig lohnend.

Sowohl die photometrischen als auch 14-C-Messungen geben Hinweise darauf, daß die Sorption ein weitgehend reversibler Prozeß ist. Die Desorptionsgleichgewichte liegen zwar auf einem deutlich höheren Niveau, als die der entsprechenden Sorptionsgänge, jedoch weisen auch die Kurven der "Desorptions"-Isothermen deutlich in den Ursprung des Koordinatensystems.

Von den für die Desorption nach der Antrocknung festgestellten Veränderungen gegenüber der sofortigen Sorption kann nicht mit Sicherheit gesagt werden, ob diese Abweichungen ursächlicher Natur sind oder ob es sich um methodisch bedingte Meßfehler handelt. Aufgrund der engen Korrelationen zwischen den Verteilungskoeffizienten der sofortigen Desorption und denen der Sorption nach Trocknung kann jedoch der Schluß gezogen werden, daß der Einfluß der Trocknung auf das Sorptionsverhalten quantitativ nur von untergeordneter Bedeutung sein kann. Erhebliche Einflüsse der Antrocknung, wie sie SÜSS und FUCHSBICHLER (1975) für die Sorption des Monolinuron beobachteten, konnten bei den von uns bearbeiteten Herbiziden nicht festgestellt werden.

Die Durchführbarkeit der direkten U.V.-photometrischen Bestimmung der Gleichgewichtskonzentration in Bodenlösungen ist an die Voraussetzung geknüpft, daß die Eigenabsorption der Bodenlösung hinreichend genau bestimmt werden kann. Aus diesem Grund und auch wegen der relativ geringen Nachweisempfindlichkeit erscheint die Methode zur Bestimmung von Herbizidrückständen in Böden ungeeignet.

Entsprechende Versuche, in Proben, die im Frühjahr 1975 aus den Parzellen des Feldversuches gezogen worden waren, auf die gleiche Weise Rückstände zu bestimmen, führten zu keinem Erfolg, obwohl hier doch mit den Böden der Kontrollparzellen noch am ehesten die Möglichkeit bestand, die Grundextinktion der Bodenauszüge zu bestimmen. Die Messungen ergaben zwar mehr oder weniger deutliche Extinktionsdifferenzen, die sich teilweise

gleichsinnig mit den Aufwandmengen in den betreffenden Parzellen bewegten und in ihren Staffellungen mit der beobachteten Phytotoxizität im ersten Senfaufwuchs 1974 (Senf 6) übereinstimmten. Die gegen die Spektren der Lösungen aus den Kontrollparzellen aufgenommenen Spektren der Lösungen aus den Behandlungsstufen stimmten jedoch nicht mit denen der Herbizidlösungen überein.

Bei diesen Versuchen stellten wir fest, daß die Extinktionen der Kontrollösungen aus den Proben des Feldversuchs bei allen Meßwellenlängen in der Größenordnung von 20 - 40 % unter denen der entsprechenden Bodenproben für die Laboruntersuchungen lagen. Diese Beobachtungen zeigten uns, daß die Grundabsorption der Bodenlösung eine sehr variable Größe ist, die offenbar stark durch Entnahmeterrn und Aufbereitung der Proben beeinflußt wird. Für die Durchführung von Sorptionsuntersuchungen mittels U.V.-photometrischer Messung ist es deshalb notwendig, daß für Kontrollen und Konzentrationsstufen Bodenmaterial aus Proben der gleichen Herkunft und Aufbereitung verwandt wird.

3.2 ERGEBNISSE UND DISKUSSION DER PFLANZENVERSUCHE

3.2.1 Kleinstparzellenversuch

Die Ergebnisse dieses Versuchs sind in ausführlicher Form in den Tabellen A8 - A17 des Tabellenanhangs zusammengestellt. Es würde den Rahmen dieser Arbeit sprengen, alle Einzelergebnisse verbal darzustellen und zu erläutern.

Die Ergebnisse der einzelnen Ernten müssen im Zusammenhang mit den Witterungsdaten in Tabelle A18 und den Daten der Wachstumszeiten und der Versorgung der einzelnen Aufwüchse in Tabelle 8 (Abschnitt 2.4.1.2) gesehen werden.

Dies gilt besonders auch für das Ertragsniveau der Kontrollen, das für die einzelnen Böden im Vergleich der einzelnen Aufwüchse stark wechselnde Abweichungen von dem Durchschnitt aller Kontrollen zeigt (vgl. Spalte 4 der Tabellen A8-A17 des Tabellenanhangs). Die in Spalte 5 dieser Tabellen aufgeführten Grenzdifferenzen zeigen an, wie stark die Ernteergebnisse in den einzelnen Parzellen streuten. Die hohen Grenzdifferenzen für den Senfaufwuchs 2 beruhen auf den durch unterschiedliche Wachstumsdauer der Vorfrüchte Weizen und Gerste bedingten Unterschieden in der Wasser- und Nährstoffversorgung. Sie sind daher kein Maßstab für die Eignung dieses Aufwuchses zu weiteren Berechnungen.

Die besonders hohen Grenzdifferenzen für die jeweils letzten Senfaufwüchse 1973 und 1974 (Senf 5 und 10) lassen sich als Folge der für Aufgang und Wachstum ungünstigen Herbstwitterung erklären. Die ebenfalls sehr hohen Grenzdifferenzen für den Aufwuchs 7 deuten an, daß die Art der Applikation der Herbizide bei der Nachbehandlung nicht optimal war. Von diesen Besonderheiten abgesehen deutet sich bei einer Betrachtung der Grenzdifferenzen an, daß die Streuung der Ergebnisse mit zunehmender Dauer des Versuchs immer größer wird.

Von den Ernteergebnissen der Sommergerste und des Sommerweizens, für die nur in wenigen Ausnahmefällen eine 50 %ige Wachstumsreduktion beobachtet werden konnte, muß leider festgestellt werden, daß sie infolge der extrem trockenen Witterung in dieser Aufwuchsperiode kein brauchbares Datenmaterial zum Vergleich der Auswirkungen der Sorption auf die Phytotoxizität lieferten. Auch der erste Senfaufwuchs, der als Untersaat unter Sommergerste stand, und bei dem aufgrund des Ausfalls der Kontrollen in einigen Böden (vgl. Abschnitt 2.4.2.1) der jeweilige Höchstertrag in einer Behandlungsstufe als Kontrollwert gesetzt wurde, wich in seinem Verhalten so sehr von allen weiteren Aufwüchsen und besonders auch von dem Aufwuchs 7 (nach der Wiederholungsbehandlung) ab, daß er als Vergleichsgrundlage ungeeignet erscheinen muß.

Diese unzureichenden Ergebnisse der ersten Aufwüchse wurden noch dadurch verschlechtert, daß für den Senf eine Feststellung der Pflanzenanzahl versäumt wurde und für den Boden 1 AUEN überhaupt keine Ergebnisse vorlagen. Der Ausfall dieses Bodens wurde dadurch verursacht, daß er der Grenzfurche zwischen einem Rüben- und Winter-Gerstenschlag entnommen worden war und die bereits ausgebrachten Rübenherbizide (Pyramin und Avadex) enthielt. Der TM-Ertrag von Weizen und Gerste auf diesem Boden bezieht sich auf vollständig abgestorbene Pflanzen. Die beobachteten Ertragsunterschiede in Abhängigkeit der von uns ausgebrachten Herbizide zeigen an, daß offenbar die zusätzliche Gabe eines Herbizids zu der an sich schon letalen Gabe eines anderen zu einer Beschleunigung des Absterbens führt.

Die Ergebnisse aller weiteren Senfaufwüchse, für die sich aus der Erstanwendung 1973 ED/LD₅₀-Werte ermitteln ließen, sind als Gleichungen der daraus abgeleiteten Abbaukurven in der Tabelle 15 Teil I zusammengestellt. Wie die Koeffizienten für die Regressionsgeraden der Abbaukurven und die aus ihnen abgeleiteten Werte ED_{50 m - 0} und Halbwertszeit zeigen, ergeben sich für Böden und Herbizide bei beiden Kenngrößen deutliche Unterschiede.

Während bei CHLT im Vergleich aller Böden im allgemeinen hohe Ausgangsphytotoxizitäten, dargestellt durch niedrige ED_{50 m - 0}-Werte und hohe Abbauraten auftreten, zeigen sich bei TERB relativ niedrige Ausgangsphytotoxizität (hohe ED_{50 m - 0}-Werte) verbunden mit gleichfalls hohen Abbauraten. Das führt dazu, daß bei TERB nur sehr wenige Senfaufwüchse zur Errechnung der Gleichungen herangezogen werden konnten. MBTA liegt in der Ausgangsphytotoxizität zwischen den beiden anderen Herbiziden, die Abbaurate ist aber deutlich niedriger, und entsprechend viele Senfaufwüchse konnten zur Berechnung der Gleichung herangezogen werden.

Aus der unterschiedlichen Anzahl der zur Berechnung der Abbaukurven für die einzelnen Böden und Herbizide verwendbaren Senfaufwüchse erklärt sich auch die unterschiedliche statistische Qualität der Gleichungen. Die niedrigere oder völlig fehlende

Tab. 15 I: Gleichungen der Abbaukurven

		Regressionsgerade $y = a + bx$ $y = \ln \text{ED}_{50}/\text{LD}_{50}$ f. Anbauper. x $a = \ln \text{ED}_{50\text{m-o}}$ $b = \text{Abbaurrate } \epsilon$				Prüf. auf Lin.	ED _{50m-o} = Numme- rus von a (kg/ha)	Halbw.- zeit $\frac{\ln 2}{\epsilon}$ Anbau- per.
Boden	Herb.	Einbezogene Senfaufw.	a	b	Sig. r			
1 AUEN	Tribunil	2 - 10	-0,147	0,255	***	(*)	0,86	2,7
	Igran	2 - 4	0,614	0,437	**	*	1,85	1,6
	Dicurán	2 - 6	-0,683	0,518	***	*	0,50	1,3
2 PODS	Tribunil	2 - 8	1,833	0,118	**	-	6,25	5,9
	Igran	7 - 10!	1,333	0,387		-	3,79	1,8
	Dicurán	2 - 8	1,243	0,178	***	(*)	3,46	3,9
3 REND	Tribunil	2 - 11	0,717	0,171	***	-	2,05	4,1
	Igran	2 - 4	0,354	0,613	***	*	1,42	1,1
	Dicurán	2 - 7	-0,161	0,439	***	*	0,85	1,6
4 PELO	Tribunil	2 - 11	0,292	0,212	***	*	1,34	3,3
	Igran	2 - 5	0,302	0,568	***	-	1,35	1,2
	Dicurán	2 - 7	-0,375	0,469	***	*	0,69	1,5
5 SCHW	Tribunil	2 - 10	0,816	0,164	***	*	2,26	4,2
	Igran	2 - 5	0,886	0,368	***	*	2,42	1,9
	Dicurán	2 - 10	-0,043	0,269	***	*	0,96	2,6
6 KBRL	Tribunil	2 - 11	0,310	0,192	***	-	1,36	3,6
	Igran	2 - 5	0,315	0,486	***	(*)	1,37	1,4
	Dicurán	2 - 7	-0,316	0,449	***	*	0,73	1,5
7 SBRE	Tribunil	2 - 11	0,134	0,225	***	-	1,14	3,1
	Igran	2 - 4	1,483	0,284	*	*	4,40	2,4
	Dicurán	2 - 9	0,026	0,320	***	*	1,03	2,2
8 GRIS	Tribunil	2 - 11	0,431	0,203	***	-	1,54	3,4
	Igran	2 - 4	1,428	0,281	*	*	4,17	2,5
	Dicurán	2 - 7	-0,444	0,454	***	*	0,64	1,5
9 MARS	Tribunil	2 - 7	0,143	0,365	***	(*)	1,15	1,9
	Igran	2 - 3	1,594	0,404	**	-	4,92	1,7
	Dicurán	2 - 6	0,444	0,362	***	(*)	1,56	1,9
10 CANM	Tribunil	2 - 11	1,736	0,138	***	-	5,68	5,0
	Igran	2 - 7	1,861	0,330	***	*	6,36	2,1
	Dicurán	2 - 10	1,220	0,237	***	*	3,39	2,9

Signifikanz von r: * = 5% ; ** = 1% ; *** = 0,1%

Linearität: * = linear ; (*) linear nur beim 99%F-Wer:

- = nicht linear

ED_{50m-o} = Phytotoxizität zum Zeitpunkt 0, abgeleitet aus ED₅₀- und LD₅₀-Werten
= Ausgangsphytotoxizität

Tab. 15 II: Beobachtete und abgeleitete ED₅₀/LD₅₀-Werte

Boden	Herb.	abgel.	beobachtet			abgel.	beobachtet			
		ED _{50m-1}	ED ₅₀₋₁	ED ₅₀₋₇	LD ₅₀₋₇	ED _{50m-2}	ED ₅₀₋₂	LD ₅₀₋₂	ED ₅₀₋₈	LD ₅₀₋₈
1 AUEN	Tribunil	1,1	-	<2,3	<2,3	1,4	1,3	1,8	<2,3	<2,4
	Igran	2,9	-	2,5	2,2	4,4	3,7	4,8	4,7	4,5
	Dicurran	0,9	-	1,4	1,9	1,4	1,9	1,5	1,4	1,6
2 PODS	Tribunil	7,0	<1,3	3,7	4,1	7,9	8,7	9,1	8,9	9,6
	Igran	5,6	<1,2	4,6	4,9	8,2	>15,5	>16,6	17,9	13,1
	Dicurran	4,1	3,0	5,5	6,0	4,9	5,5	5,2	4,4	4,5
3 REND	Tribunil	2,4	2,4	2,0	2,3	2,9	2,1	3,3	1,7	2,0
	Igran	2,6	<2,5	3,7	3,8	4,9	4,1	5,3	3,7	3,8
	Dicurran	1,3	7,0	3,0	3,4	2,0	2,1	2,5	<2,0	2,0
4 PELO	Tribunil	1,7	3,7	<1,5	<1,5	2,0	1,6	2,5	<1,5	<1,5
	Igran	2,4	<2,0	3,8	3,2	4,2	3,8	4,3	6,0	5,4
	Dicurran	1,1	14,5	1,7	1,2	1,8	1,5	1,6	<1,5	<1,5
5 SCHW	Tribunil	2,7	2,3	1,3	1,4	3,1	3,0	3,7	1,2	2,1
	Igran	3,5	<1,2	3,2	2,4	5,1	4,7	5,6	6,9	6,6
	Dicurran	1,3	2,6	2,5	2,2	1,6	1,8	2,0	1,4	1,8
6 KBRL	Tribunil	1,7	2,8	2,0	1,8	2,0	1,6	2,0	1,3	1,7
	Igran	2,2	1,2	2,2	1,7	3,6	3,3	3,5	2,7	3,0
	Dicurran	1,1	2,8	1,4	1,4	1,8	1,8	2,0	1,2	1,4
7 SBRE	Tribunil	1,4	<1,2	<1,5	<1,5	1,8	1,7	2,2	<1,5	<1,5
	Igran	5,9	<1,0	3,6	3,5	7,8	6,8	7,8	11,0	8,6
	Dicurran	1,4	2,7	1,8	1,4	1,9	1,8	2,0	1,3	1,4
8 GRIS	Tribunil	1,9	1,3	1,7	1,9	2,3	1,9	2,7	2,8	3,1
	Igran	5,5	1,4	4,4	4,2	7,3	6,6	8,4	12,3	11,7
	Dicurran	1,0	2,4	2,1	2,3	1,6	1,3	2,2	1,4	1,8
9 MARS	Tribunil	1,7	1,3	2,5	2,4	2,4	2,5	3,0	>6,0	>6,0
	Igran	7,4	1,3	6,5	6,6	11,0	10,8	11,8	19,0	16,5
	Dicurran	2,2	2,7	3,0	2,3	3,2	3,1	3,1	2,5	2,7
10 CANM	Tribunil	6,5	<4,4	>3,7	>3,5	7,5	5,1	7,7	>3,3	>3,5
	Igran	9,0	<6,0	3,3	3,3	12,4	9,6	13,2	14,4	14,4
	Dicurran	4,3	9,8	>3,0	>3,0	5,4	4,2	5,8	2,8	3,5

Signifikanz von r und das ebenfalls häufig negative Ergebnis der Prüfung auf Linearität für die Gleichungen des TERB werden durch die geringe Anzahl und die entsprechenden Abweichungen der einbezogenen Ernten erklärt. Die hohe Signifikanz von r bei gleichzeitig häufig fehlender Linearität im Falle des MBTA kann so gedeutet werden, daß infolge der geringen Abbaurate die Ungunst oder Gunst der Witterungsbedingungen zu einer besonders starken Streuung der ED/LD_{50} -Werte im Zeitablauf führten. Betrachten wir die Spalte 10 und 11 der Tabellen A7 - A17, so stellen wir fest, daß beim MBTA im Vergleich zu den anderen Herbiziden besonders häufig der Fall eintrat, daß ein folgender Aufwuchs niedrigere ED/LD_{50} -Werte aufwies, als der vorangegangene.

In Tabelle 15 II sind die aus den Gleichungen der Abbaukurven abgeleiteten Werte $ED_{50\ m - 1}$ und $ED_{50\ m - 2}$ den beobachteten ED/LD_{50} -Werten gegenübergestellt. Bei diesem Vergleich wird deutlich, daß die beobachteten Werte für die jeweils 2. Aufwüchse nach den Behandlungen, also nach der Einarbeitung der Herbizide, wesentlich besser mit den abgeleiteten Werten übereinstimmen, als die beobachteten Werte der 1. Aufwüchse.

Die in Tabelle 16 zusammengestellten Korrelationskoeffizienten für die Beziehungen zwischen den beobachteten und den entsprechenden abgeleiteten Werten und weiterhin zwischen den beobachteten Werten und dem $ED_{50\ m - 0}$ -Wert beweisen, daß die fehlende Übereinstimmung für die ersten Senfaufwüchse nicht als Folge der Extrapolation der abgeleiteten Werte über den Meßbereich der Gleichung hinaus anzusehen sind. Sie können ursächlich als besondere Abhängigkeit der Herbizidwirkung von der Gunst oder Ungunst der Witterungsverhältnisse gedeutet werden, die dann durch die Einarbeitung deutlich vermindert wurde. Dabei ist es erstaunlich, daß für den Aufwuchs Senf 1 unter den für die Wirkung von Bodenherbiziden wesentlich ungünstigeren Bedingungen die Korrelation zwischen dem abgeleiteten $ED_{50\ m - 1}$ - und dem beobachteten Wert beim Terbutryn nahezu genauso hoch ist, wie für den Senfaufwuchs 7 unter den günstigeren Bedingungen. Die Beziehungen bei den anderen beiden Herbiziden entsprechen eher den Erwartungen.

Tabelle 16: Korrelation* zwischen beobachteten und abgeleiteten ED₅₀/LD₅₀-Werten

Korrelierte Merkmale		Korrelations-Koeffizient (r)		
beob.	abgeleitet	MBTA	TERB	CHLT
		ED ₅₀ m-1/m-0	ED ₅₀ m-1/m-0	ED ₅₀ n-1/m-0
ED ₅₀₋₁	: ED _{50m-1} /ED _{50m-0}	0,24/0,24	0,49/0,46	0,09/0,06
ED ₅₀₋₇	: ED _{50m-1} /ED _{50m-0}	0,84/0,83	0,51/0,48	0,78/0,80
LD ₅₀₋₇	: ED _{50m-1} /ED _{50m-0}	0,87/0,86	0,57/0,54	0,72/0,75
ED ₅₀₋₂	: ED _{50m-2} /ED _{50m-0}	0,94/0,94	0,74/0,69	0,94/0,96
LD ₅₀₋₂	: ED _{50m-2} /ED _{50m-0}	0,99/0,99	0,83/0,78	0,99/0,98
ED ₅₀₋₈	: ED _{50m-2} /ED _{50m-0}	0,66/0,63	0,87/0,81	0,87/0,89
LD ₅₀₋₈	: ED _{50m-2} /ED _{50m-0}	0,68/0,65	0,93/0,87	0,93/0,95

* Bei der Berechnung dieser Korrelationen blieben die Vorzeichen > und < für die beobachteten ED₅₀/LD₅₀-Werte unberücksichtigt.
Signifikanzgrenzen 5 % : für ED₅₀₋₁ = 0,67; sonst 0,63

Ein Vergleich der Herbizidwirkungen aus den beiden Anwendungen über die beiden jeweils ersten Aufwüchse nach den Anwendungen hinaus zeigt, daß sich im Vergleich der drei Herbizide für beide Anwendungen die gleichen Tendenzen abzeichnen. Eine Erklärung für jede aufgetretene Abweichung finden zu wollen, erscheint aufgrund der Versuchsanlage und -durchführung kaum möglich.

3.2.2 Herbizidverlagerung durch Regen und Wind

Die in Tabelle 17 zusammengestellten Ergebnisse dieses Versuchs zeigen, daß in Abhängigkeit von der Behandlungsmenge mit dem durch Schlagregen und Wind verfrachteten Bodenmaterial auch Herbizid verlagert werden kann. Die Mengen von auf diese Weise verfrachteten Herbiziden dürften jedoch bei praxisüblichen Aufwandmengen relativ gering sein, denn es muß berücksichtigt werden, daß in die betreffenden Parzellenzwischenräume, denen das in die Versuchsgefäße verlagerte Herbizid entstammte, bei der Behandlung neben der beabsichtigten Gabe auch das von der Seitenabschirmung des Spritzgerätes abgefangene Herbizid abtropfte.

Tab. 17: Herbizidverlagerung durch Regen und Wind

Beurteiltes Kriterium	Exponiert in die Nachbarschaft von								
	Kontrolle (nicht a.d.Feld expon.)			24 kg/ha TERB + 24 kg/ha MBTA			48 kg/ha TERB + 48 kg/ha MBTA		
	a	b	c	a	b	c	a	b	c
Aufgang	10	9	10	9	9	10	9	8	10
abgest. Pflanzen	-	-	-	-	-	2	9	8	9
nekrotische Pfl.	-	-	-	4	-	7	-	-	1
chlorotische Pfl.	-	-	-	5	7	1	-	-	-
TM-Ertrag (g)	0,48	0,63	0,51	0,24	0,21	0,21	0,13	0,09	0,15
Mittelwert TM-Ertrag (g)	0,54			0,22			0,12		

3.2.3 Phytotoxizität der Herbizide auf in Quarzsand wachsenden Senf und andere Testpflanzen

Wie die in Tabelle 18 zusammengestellten Ergebnisse dieses Versuchs zeigen, bestehen teilweise deutliche Reaktionsunterschiede der verschiedenen Testpflanzen gegenüber den drei Herbiziden. Während bei den beiden dicotylen Testpflanzen Schädigungs- und Abtötungskonzentration offenbar eng beieinander liegen, reagieren die Monokotylen nicht so intensiv. Die stark unterschiedlichen Reaktionen von Einzelpflanzen bei den Gräsern sind wahrscheinlich dadurch zu erklären, daß das verwandte Saatgut genetisch sehr heterogen war.

Die Gartenkresse wird von allen drei Herbiziden in den gleichen Konzentrationen geschädigt oder abgetötet. Bei Senf fällt die deutlich empfindlichere Reaktion gegenüber dem MBTA auf, während das TERB auf den Senf genauso toxisch wie auf die Kresse wirkt.

Der Weizen reagiert von allen Testpflanzen am tolerantesten. Obwohl sich beim MBTA und auch CHLT schon bei relativ geringen Konzentrationen eine leichte Beeinträchtigung andeutet, kommt es selbst in den höchsten noch nicht zu einer Totalschädigung. Möglicherweise wäre diese etwas später noch eingetreten. Es war jedoch nicht möglich, den Versuch zu einem späteren Zeitpunkt noch einmal zu bewerten, da bedingt durch den dichten Bestand besonders bei Kresse und Senf es auch in den Kontrollen zu einer starken Schädigung der Pflanzen infolge von Umfallerscheinungen kam, die offensichtlich durch pilzliche Erreger verursacht wurden.

3.2.4 Einwaschungstiefe der Herbizide in den Kleinparzellen des Feldversuches

Die Ergebnisse dieses Versuchs sind in der Tabelle 19 zusammengestellt. Zur Erleichterung des Vergleichs sind den Ergebnissen die jeweiligen Herbizidaufwandmengen 1973 und 1974 gegenübergestellt. Während bei MBTA mit Ausnahme des Bodens 2 PODS und für die Wiederholungsanwendung bei 10 CANM für beide Anwendungster-

Tabelle 18: Phytotoxizität der Herbizide auf in Quarzsand wachsenden Testpflanzen

		Konzentration der Herbizide ($\mu\text{g AS/g}$ Quarzsand)							
		3,0	1,0	0,3	0,1	0,03	0,01	0,001	0,003
M B T A	Lepidium s.	+	+	+	(-)	0	0	0	0
	Sinapis a.	+	+	+	(+)	-	(-)	0	0
	Poa spp.	(+)-	-	-	0	0	0	0	0
	Agrostis spp.	(+)	-	-	0	0	0	0	0
	Triticum ae.	-	-	-	(-)	(-)			
T E R B	Lepidium s.	+	+	+	(-)	0	0	0	0
	Sinapis a.	+	+	+	(-)	0	0	0	0
	Poa spp.	(+)-	(+)-	-	0	0	0	0	0
	Agrostis spp.	(+)	(+)-	-	0	0	0	0	0
	Triticum ae.	-	-	(-)	0	0			
C H L T	Lepidium s.	+	+	(+)-	(-)0	0	0	0	0
	Sinapis a.	+	+	(+)-	0	0	0	0	0
	Poa spp.	(+)-	(+)-	(-)-	0	0	0	0	0
	Agrostis spp.	(+)-	(+)-	(-)-	0	0	0	0	0
	Triticum ae.	-	-	(-)	(-)	0			

Symbole: 0 Pflanzen ungeschädigt

(-) Pflanzen beeinträchtigt

- Pflanzen chlorotisch oder nekrotisch

(+) Pflanzen zum größten Teil abgestorben

+ Pflanzen alle abgestorben

Tab. 19: Einwaschtiefe der 1973 und 1974 im Freilandfeldversuch ausgebrachten Herbizide
im Frühjahr 1975
(Bestimmt mittels Biotest in der Klimakammer)

Boden	M B T A				C H L T				T E R B			
	Aufwandmenge (kg/ha)		Einwaschtiefe (cm)		Aufwandmenge (kg/ha)		Einwaschtiefe (cm)		Aufwandmenge (kg/ha)		Einwaschtiefe (cm)	
	1973	1974	Pflanzen abgest. geschäd.		1973	1974	Pflanzen abgest. geschäd.		1973	1974	Pflanzen abgest. geschäd.	
Auenlehm	1,5	3	5	9	6	6	0	0	12	12	0	0
	12	0	7	12	12	0	0	0				
Podsol	3	6	0	0	3	6	0	0	12	24	0	0
	12	0	0	0	12	0	0	0				
Rendzina	3	3	9	10	6	6	0	0	24	24	0	0
	24	0	14	14	24	0	0	0				
Pelosol	3	3	6	10	6	6	0	0	24	12	0	0
	24	0	19	19	24	0	0	0				
Schwarzerde	3	3	5	10	3	3	0	5	12	12	0	0
	12	0	5	8	12	0	0	0				
Kalkstein- braunlehm	3	3	11	15	6	6	0	7	12	12	0	0
	12	0	7	10	12	0	0	0				
Sandbraun- erde	1,5	3	6	8	3	3	0	5*	12	12	0	0
	12	0	7	8	12	0	0	0				
Griserde	3	3	6	7	6	6	8	20*	12	12	0	0
	12	0	6	9	12	0	2	15*				
Marschboden	3	6	0	7	6	12	8	10	12	24	0	0
	12	0	5	5	12	0	0	0				
Carbonat- Anmoor	6	3	0	0	6	3	0	0	24	24	0	0
	48	0	15	17	48	0	4	10	48	0	0	0

* Beurteilung nicht eindeutig, da stärkeres Auftreten von Fußkrankheiten

mine phytotoxische Herbizidkonzentrationen auftraten, war bei CHLT nur auf einigen Böden und hier zumeist aus der Wiederholungsanwendung und für TERB überhaupt keine Schädigung zu beobachten.

Beim MBTA liegen die Ausmessungen für abgestorbene und geschädigte Pflanzen sehr nahe beieinander. Bei CHLT liegen sie zwar deutlich weiter auseinander, aber auch hier trat in keinem Fall in den der Oberfläche näheren Schichten eine schwächere Schädigung als in tieferen auf. Hieraus kann geschlossen werden, daß die höchsten Konzentrationen für beide Herbizide nahe der Oberfläche auftreten.

3.2.5 Zusammenfassung und Diskussion der Ergebnisse aller Pflanzenversuche

Aus dem Kleinstparzellen-Feldversuch wurde eine Vielzahl von Daten gewonnen, die teilweise deutliche Unterschiede in der Reaktion der Testpflanzen gegenüber den Herbiziden auf den einzelnen Böden anzeigen. Ihre Eignung für den eigentlichen Zweck der Untersuchungen muß aber sehr differenziert betrachtet werden. Dies gilt besonders für den 1. Aufwuchs (Gerste, Weizen und Senf). Vor allem aufgrund der extrem trockenen Witterungsbedingungen, aber auch bedingt durch die Versuchsanlage, erfüllten sich unsere Erwartungen nicht, durch diesen Aufwuchs ein nach verschiedenen Testpflanzen differenziertes Bild von den Auswirkungen des unterschiedlichen Sorptionsverhaltens der Böden auf die Phytotoxizität der Herbizide zu erhalten. Die Vergleiche mit späteren Aufwüchsen und besonders auch mit dem Aufwuchs nach der Wiederholungsbehandlung verdeutlichen, daß erst nach der Einarbeitung der Herbizide bessere Daten erarbeitet werden konnten.

Wegen der relativ hohen Unsicherheit der Einzelwerte stellt unseres Erachtens die aus den Abbaukurven abgeleitete Ausgangsphytotoxizität ($ED_{50 \text{ m} - 0}$) eine geeignetere Vergleichsgröße für weitere Berechnungen dar.

Da jedoch die Abbaukurven besonders im Falle des TERB nur geringe statistische Qualitäten aufweisen, muß die Eignung des Maßstabes ED₅₀ m - o überprüft werden. Hierzu scheint am ehesten der 2. Senfaufwuchs geeignet, da zu diesem Zeitpunkt die durch unterschiedliche Persistenz der Herbizide bedingten Wirkungsunterschiede noch relativ gering sind.

Einen Anhaltspunkt zur Erklärung der für die ersten Aufwüchse nach den Herbizidanwendungen beobachteten Abweichungen im Verhalten des TERB im Vergleich zu den anderen Herbiziden ergibt sich aus dem Versuch zur Herbizidverlagerung. Dieser Versuch erklärt nicht nur den Ausfall des Senfs in einigen Kontrollen des ersten Aufwuchses. Er zeigt auch die grundsätzlich bestehende Möglichkeit auf, daß bodenappliziertes Herbizid verfrachtet und unter Umständen über die Blätter zur Wirkung gelangen kann. Dafür, daß die Wirkung in den betreffenden Kontrollen im wesentlichen über die Blätter der Pflanzen erfolgt sein muß, gibt es einen deutlichen Hinweis: Nach der Bearbeitung der Parzellen und der Parzellenzwischenräume konnten in den betroffenen Kontrollen beim 2. Senfaufwuchs keinerlei Herbizidsymptome beobachtet werden.

Die in dem Versuch zur Bestimmung der Phytotoxizität der Herbizide auf im Quarzsand wachsende Testpflanzen ermittelten Wirkungsunterschiede gegenüber Senf zeigen, daß ein Vergleich absoluter Aufwandmengen zwischen den Herbiziden selbst nach einer Umrechnung in Aktivsubstanz nicht möglich ist. Da es andererseits aber auch nicht möglich erscheint, die dort bestimmten Phytotoxizitätsunterschiede auf die Verhältnisse im Feldversuch umzurechnen, können sich alle Vergleiche deshalb nur auf die relativen Verhältnisse bzw. auf die praxisüblichen Aufwandmengen beziehen.

Dies gilt auch für den Versuch zur Bestimmung der Einwaschungstiefe, die sich jeweils auf gegen Senf phytotoxische Konzentrationen bezieht. Zur Verwendung des Senfs in diesem Versuch hatten wir uns trotz seiner unterschiedlichen Reaktion auf die drei Herbizide entschieden, weil wir seine höhere Nachweisempfindlichkeit gegenüber MBTA ausnutzen wollten, er sich in dem

Vorversuch als am unproblematischsten in der Handhabung erwiesen hatte und nicht zuletzt auch wegen der Vergleichbarkeit mit Ergebnissen des Feldversuchs.

Im Vergleich der Herbizide zeigen sich gute Übereinstimmungen mit diesen Ergebnissen. Einzelne Abweichungen zum Senfaufwuchs 11 sind zum einen durch die unterschiedlichen Wachstumsbedingungen erklärt, überwiegend aber wohl dadurch bedingt, daß im Feldversuch die Pflanzen mit zunehmendem Alter tiefer wurzelten und damit in Zonen niedrigerer Herbizidkonzentration gelangten, während im Klimakammerversuch Zonen gleicher Konzentration durchwachsen wurden.

Die in diesem Versuch eingesetzten Gefäße aus PVC-Drainrohr erwiesen sich als für das Vorhaben besonders gut geeignet. Durch die spiralige Wellung der Wandungen wurde das Wurzelwachstum parallel zur ehemaligen Oberfläche gelenkt und laterale Wasserbewegung weitgehend ausgeschlossen. Als wesentlich problematischer erwies sich die Probennahmetechnik.

Als wichtigstes Ergebnis dieses Versuchs kann festgestellt werden, daß, wenn überhaupt phytotoxische Konzentrationen auftraten, diese einen deutlichen Gradienten mit dem Maximum an der Oberfläche, zumindest aber in Oberflächennähe aufwiesen. Hieraus kann mit einiger Sicherheit auch für das TERB geschlossen werden, daß die Abnahme der Phytotoxizität nicht auf einem Durchwaschen der Aktivsubstanz in tiefere Bodenschichten beruhen kann. Diese Feststellung und das für die anderen beiden Herbizide beobachtete Verteilungsbild stimmen mit Untersuchungen von GERBER und GUTH (1973) überein, die nach 75 Tagen und 300 mm Niederschlag unter Freilandbedingungen mit chemischen Nachweisverfahren ähnliche Verteilungsbilder für Fluometuron und Terbutryn und für das letztere ebenfalls nur geringe Restmengen fanden.

Die als Maß für die Abnahme der Phytotoxizität errechneten Halbwertszeiten sind wegen der für die drei Herbizide unterschiedlichen Genauigkeit ihrer Ermittlung und aufgrund der Tatsache, daß sie sich nur auf den phytotoxisch aktiven Anteil der im Boden befindlichen Herbizidreste beziehen, nur als relativ grobe Schätzwerte anzusehen.

3.3 ZUSAMMENHÄNGE ZWISCHEN BODENMERKMALEN, GEMESSENER SORPTION UND PHYTOTOXIZITÄT

3.3.1 Abhängigkeit der Sorption von Bodenmerkmalen

Die qualitativen Beziehungen zwischen der Sorption der Herbizide und einzelnen Bodenmerkmalen sind in den Spalten 3 - 5 und 7 der Tabelle 20 in Form der Einfachkorrelationskoeffizienten dargestellt. Das am höchsten mit der Sorption aller drei Herbizide korrelierte Bodenmerkmal ist der Gehalt an organischem Kohlenstoff, wobei die Beziehungen für MBTA und CHLT deutlich schärfer als die für TERB sind. Die Beziehungen zu allen anderen Bodenmerkmalen mit Ausnahme der KAK_{org} und KAK_{ges} , die selbst eng mit dem C_{org} korreliert sind, erweisen sich als nicht signifikant. Bemerkenswert bei den Einfachkorrelationen ist, daß alle Merkmale, die in enger Beziehung zum Tongehalt stehen, zwar nicht signifikante aber für alle drei Herbizide negative Korrelationen zur Sorption aufweisen. Daneben fällt auf, daß die ebenfalls negativen und nicht signifikanten Korrelationen der Sorption zu den pH-Werten beim TERB deutlich höher sind als bei den anderen beiden Herbiziden.

In den Spalten 4 - 6 und 8 der Tabelle 20 sind die multiplen Korrelationskoeffizienten zwischen der Sorption und dem C_{org} jeweils in Verbindung mit einem weiteren Bodenmerkmal zusammengestellt. Zur Erleichterung der Interpretation dieser Daten sind in der Spalte 2 die Einfachkorrelationen zwischen dem C_{org} und den betreffenden Bodenmerkmalen aufgeführt. Weitere Einfachkorrelationen zwischen den verschiedenen Bodenmerkmalen können der Tabelle A19 des Tabellenanhangs entnommen werden.

Für die beiden Herbizide MBTA und CHLT führt nur die Kombination des Merkmals C_{org} in Verbindung mit all den Merkmalen, die in enger Beziehung zur Textur der Böden stehen, zu einer leichten Erhöhung des multiplen Korrelationskoeffizienten im Vergleich zur Einfachkorrelation.

Tab. 20: Einfache und multiple Korrelationen zwischen Sorption, Gehalt an organischem Kohlenstoff und weiteren Bodenmerkmalen.

Sorption (Sorpt.) = mittl. Verteilungs-Koeffizient
Organischer Kohlenstoff (C_{Org}) = in % des Bodens

Boden-Merkmal (BdMm)	C_{Org} : BdMm	M B T A		T E R B		C H L T	
		Sorpt: BdMm	Sorpt: C_{Org}^+ BdMm	Sorpt: BdMm	Sorpt: C_{Org}^+ BdMm	Sorpt: BdMm	Sorpt: C_{Org}^+ BdMm
	r	r	r_{mult}	r	r_{mult}	r	r_{mult}
1	2	3	4	5	6	7	8
C_{Org}	-	0,92	-	0,76	-	0,93	-
pH-H ₂ O	0,11	-0,08	0,89	-0,37	0,79	-0,08	0,91
pH-CaCl ₂	0,17	-0,02	0,89	-0,34	0,80	-0,02	0,90
pH-Ca-Acet.	0,04	-0,13	0,88	-0,44	0,79	-0,11	0,89
KAK _{ges}	0,80	0,59	0,91	0,38	0,72	0,59	0,94
KAK _{min}	0,05	-0,26	0,95	-0,41	0,78	-0,25	0,97
KAK _{org}	0,92	0,84	0,86	0,66	0,59	0,84	0,88
Sand	-0,12	0,16	0,93	0,40	0,82	0,16	0,95
Schluff	0,12	-0,09	0,90	-0,33	0,75	-0,98	0,92
Ton	0,08	-0,24	0,95	-0,38	0,77	-0,22	0,96
Ton+Feinschl.	0,06	-0,26	0,95	-0,40	0,78	-0,23	0,96
C : N	0,19	0,29	0,87	0,37	0,63	0,23	0,88
K ₂ O	-0,05	-0,13	0,86	0,11	0,60	-0,11	0,88
P ₂ O ₅	-0,32	-0,16	0,87	0,11	0,71	-0,20	0,88
Illite	-0,02	-0,22	0,90	-0,38	0,71	-0,20	0,91
Vermiculite	0,20	-0,09	0,94	-0,19	0,70	-0,09	0,95
Montmorillio- nite	0,16	-0,13	0,93	-0,24	0,71	-0,12	0,95
Chlorite	-0,22	-0,35	0,88	-0,38	0,63	-0,32	0,89
Kaolinite	-0,01	-0,13	0,87	-0,19	0,61	-0,11	0,88

5 % 1 % 0,1 %

Signifikanzgrenzen: r 0,53 0,66 0,78

r_{mult} 0,55 0,68 0,80

Bei der Höhe der gefundenen Korrelationskoeffizienten erscheint es sinnlos, für die beiden Herbizide durch die Vermehrung der Anzahl der Variablen oder durch Kombinationen anderer Faktoren eine weitere Erhöhung der Korrelationen herbeiführen zu wollen. So ergab z.B. die Kombination der Parameter KAK_{\min} und KAK_{org} eine deutlich schlechtere Korrelation zur Sorption, als die Kombination C_{org} mit KAK_{\min} , was wir auf die relativ schlechte Qualität des Merkmals KAK_{org} zurückführten, das durch die Differenzbildung mit den Meßfehlern von 2 Messungen belastet ist.

Eine Abschätzung der Meßgenauigkeit bei der Bestimmung sowohl der Sorption als auch der einzelnen Bodenmerkmale erklärt hinreichend die bestehenden Abweichungen von den Regressionsgeraden. Hieraus kann der Schluß gezogen werden, daß die Sorption von MBTA und CHLT bei den von uns untersuchten Böden entscheidend durch den Gehalt an organischem Kohlenstoff bestimmt und darüberhinaus in geringem Umfang durch die Textur, d.h. den Feinheitsgrad der betreffenden Böden beeinflusst wird. Dabei ist es relativ bedeutungslos, ob die Merkmale Sandgehalt, Tongehalt, Ton- und Feinschluffgehalt oder die KAK_{\min} zur Beschreibung der Textur herangezogen wird.

Bei TERB dagegen deutet sich neben der Abhängigkeit von den Texturmerkmalen auch eine Beziehung zum pH-Wert an. Dementsprechend schien hier eine Kombination der Merkmale C_{org} und pH in Verbindung mit einem die Textur charakterisierenden Parameter sinnvoll. Der höchste multiple Korrelationskoeffizient zur Erklärung der Sorption des TERB ergab sich mit $r = 0,88$ aus der Kombination der Merkmale C_{org} , pH-CaCl_2 und Sandgehalt.

In Abb. 10 wird für alle drei Herbizide die Abhängigkeit der Sorption von den Bodenmerkmalen C_{org} und Textur, und beim TERB auch vom pH-Wert deutlich, obwohl bei der zweidimensionalen Darstellungsweise nur ein Merkmal, das C_{org} , direkt dargestellt werden kann.

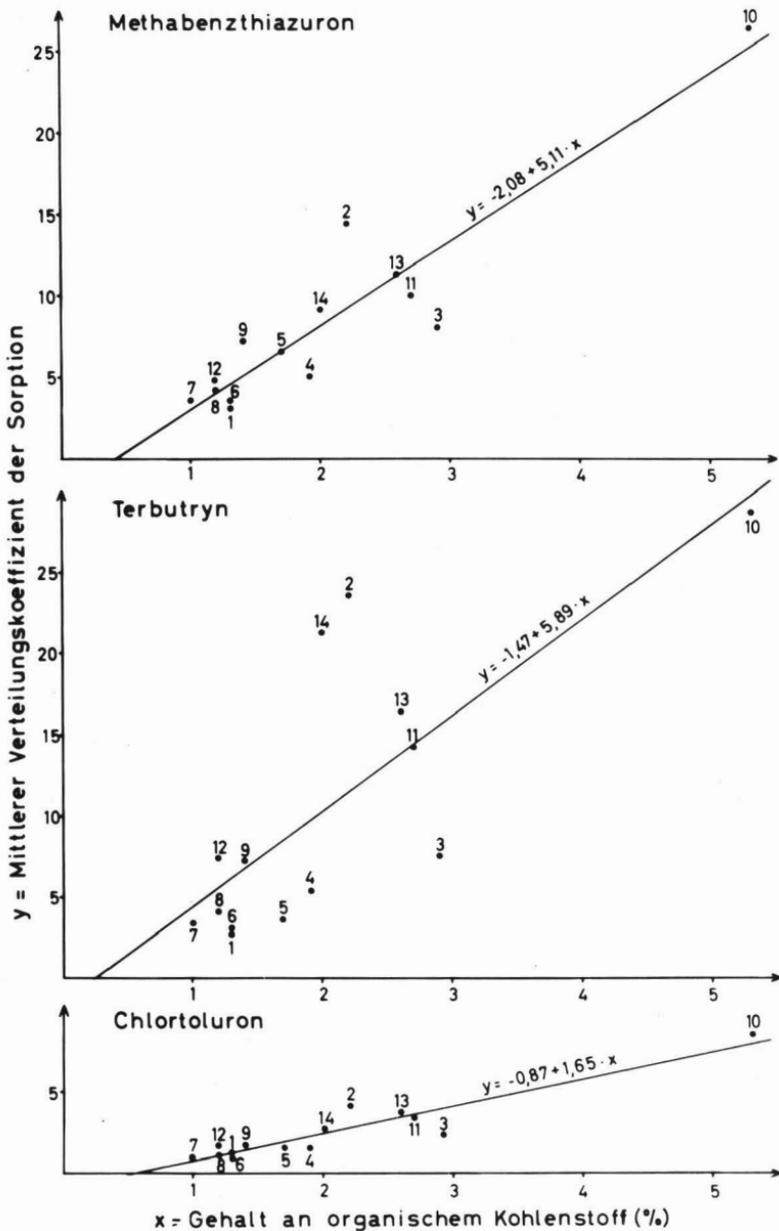


ABB. 10: ABHÄNGIGKEIT DER SORPTION VOM GEHALT AN ORGANISHEM KOHLENSTOFF

Die Nummerierung der Meßpunkte entspricht der der Böden (vergl. Tab. 1)

Bei allen drei Herbiziden liegen die tonreichen Böden 1, 3, 4, 6 und 11 deutlich unter der Regressionsgeraden, wogegen die Sandböden 2, 7 (mit Ausnahme des TERB), 12 und 14 darüber liegen. Auch der beim TERB negative Einfluß eines steigenden pH-Wertes auf die Sorption wird in dieser Darstellung deutlich, denn die stärker sauren Böden 2, 12, 13 und 14 zeigen eine im Vergleich zu den anderen Herbiziden deutlich stärkere Sorption. Die neutralen und alkalischen Böden dagegen sorbieren weniger TERB.

Beim Vergleich von MBTA und CHLT wird deutlich, daß sich beide Herbizide auf den verschiedenen Böden gleichsinnig verhalten. Die geringere Sorptionsneigung des CHLT bedingt jedoch einen deutlich geringeren Anstieg der Regressionsgeraden. Die Meßpunkte für die Extremböden zeigen im Vergleich zum MBTA deutlich geringere Abweichungen. Trotz einiger Verschiebungen ist das Sorptionsverhalten des TERB dem der beiden anderen Herbizide noch sehr ähnlich.

Durch die Errechnung der Gleichungen für die Regressionsgeraden der Merkmalskombinationen ist es möglich, den Einfluß der einzelnen Bodenmerkmale auf die Sorption zu quantifizieren. Über die Koeffizienten der einzelnen Parameter für die korrelierten Merkmale in den Regressionsgleichungen (Tabelle 21 I + II) ist jedoch nur eine relativ grobe Schätzung der Größenordnung ihres Einflusses möglich. Eine solche Abschätzung muß auch die Dimension und die Variationsbreite der Parameter berücksichtigen, die den entsprechenden Tabellen entnommen werden können.

Die Zuverlässigkeit der Koeffizienten kann am Beispiel der Einfachregression des Gehaltes an organischem Kohlenstoff auf die Sorption der einzelnen Herbizide verdeutlicht werden. Hier liegen bei MBTA Schwankungen von $\pm 26 \%$, bei TERB von $\pm 54 \%$ und bei CHLT von $\pm 24 \%$ noch im 5 %-Vertrauensbereich von a_1 .

Ein Vergleich der einzelnen Koeffizienten in der Tabelle 21 I zeigt, daß ihre Größenordnung in allen Kombinationen gleich und für das einzelne Herbizid typisch ist. Die quantitative Bedeutung des C_{Org} für die Sorption aller Herbizide wird durch die

Tab. 21 I: Regressionsgeraden $y = a_1 x_1 + \dots + a_n x_n + a_0$ für zum Sorptionsverhalten hochkorrelierte Bodenmerkmale und Merkmalskombinationen

Abhängiges Merkmal Sorpt. Verh. y	Unabhängige Merkmale				Einfacher od. multipler Korr.-Koeff. r
	x ₁	x ₂	x ₃		
	Koeffizienten der Regressionsgeraden				
	a ₁	a ₂	a ₃	a ₀	
<u>Vert.-Koeff.</u>	<u>C_{org}</u>	-	-		
MBTA	5,11	-	-	-2,08	0,92***
TERB	5,89	-	-	-1,47	0,76**
CHLT	1,65	-	-	-0,87	0,93***
	<u>C_{org}</u>	<u>KAK_{min}</u>	-		
MBTA	5,20	-0,56	-	1,24	0,95***
TERB	6,08	-1,14	-	5,27	0,78**
CHLT	1,68	-0,18	-	0,17	0,97***
	<u>C_{org}</u>	<u>Sand</u>	-		
MBTA	5,29	0,05	-	-4,09	0,93***
TERB	6,34	0,12	-	-6,50	0,82***
CHLT	1,71	0,02	-	-1,51	0,95***
	<u>C_{org}</u>	<u>pH-CaCl₂</u>	-		
TERB	6,52	-4,48	-	26,67	0,80***
	<u>C_{org}</u>	<u>KAK_{min}</u>	<u>pH-CaCl₂</u>		
MBTA	5,19	-0,59	0,17	0,34	0,95***
TERB	6,41	-0,64	-2,95	20,90	0,84***
CHLT	1,67	-0,18	0,05	-0,09	0,97***
	<u>C_{org}</u>	<u>Ton</u>	<u>pH-CaCl₂</u>		
TERB	6,45	-0,14	-3,03	20,30	0,83***
	<u>C_{org}</u>	<u>Ton+F.-Schl.</u>	<u>pH-CaCl₂</u>		
TERB	6,42	-0,13	-2,95	20,10	0,83***
	<u>C_{org}</u>	<u>Sand</u>	<u>pH-CaCl₂</u>		
TERB	6,59	0,08	-2,84	12,98	0,88***

Tab. 21 II: Regressionsgeraden $y = a_1 x_1 + \dots + a_n x_n + a_0$ für zum Sorptionsverhalten hochkorrelierte Bodenmerkmale und Merkmalskombinationen

Abhängiges Merkmal Sorpt. Verh. y	Unabhängige Merkmale				Einfacher od. multipler Korr.-Koeff. r
	x ₁	x ₂	x ₃		
	Koeffizienten der Regressionsgeraden				
	a ₁	a ₂	a ₃	a ₀	
<u>Vert.-Koeff.</u>	<u>C_{org}</u>	<u>KAK_{min}</u>			
Des. MBTA	6,09	-0,81	-	5,41	0,91***
Des.n.Tr. MBTA	6,09	-0,75	-	3,54	0,89***
Des. TERB	8,21	-1,54	-	5,64	0,77**
Des.n.Tr. TERB	5,89	-1,37	-	9,97	0,59*
Des. CHLT	2,00	-0,28	-	2,04	0,84***
Des.n.Tr. CHLT	2,27	-0,33	-	3,00	0,74**
	<u>C_{org}</u>	<u>Sand</u>	<u>pH-CaCl₂</u>		
Des. TERB	8,86	0,11	-3,61	14,53	0,86***
Des.n.Tr. TERB	6,61	0,09	-4,49	26,36	0,76**
<u>k d. Frdl.-Gl.</u>	<u>C_{org}</u>				
Sorpt. MBTA	5,83	-	-	4,74	0,65*
Sorpt. TERB	7,22	-	-	-2,86	0,79**
Sorpt. CHLT	2,08	-	-	0,92	0,83**
	<u>C_{org}</u>	<u>KAK_{min}</u>			
Sorpt. MBTA	6,04	-1,27	-	12,27	0,61
Sorpt. TERB	7,41	-1,17	-	4,08	0,78*
Sorpt. CHLT	2,14	-0,34	-	2,93	0,86**
	<u>C_{org}</u>	<u>KAK_{min}</u>	<u>pH-CaCl₂</u>		
Sorpt. TERB	7,82	-0,56	-3,66	23,43	0,85**
	<u>C_{org}</u>	<u>Sand</u>	<u>pH-CaCl₂</u>		
Sorpt. TERB	7,99	0,09	-3,25	13,90	0,89**

Signifikanzgrenzen für r: * = 5 %; ** = 1 %; *** = 0,1 %

Höhe der betreffenden Koeffizienten, die für TERB um 6, für MBTA um 5 und für CHLT um 1,5 herum liegen, unterstrichen. Aber auch die anderen Merkmale erweisen sich bei Berücksichtigung ihrer Variationsbreite als quantitativ bedeutsam. Das gilt z.B. auch für das Merkmal Sandgehalt.

Das negative Vorzeichen der Regressionskoeffizienten für die Merkmale Ton, Ton + Schluff und KAK_{\min} bestätigt den sich schon im Vorzeichen des Korrelationskoeffizienten andeutenden negativen Einfluß dieser Merkmale auf die Sorption. Auch der negative Einfluß eines steigenden pH-Wertes auf die Sorption des TERB wird durch das Vorzeichen der betreffenden Koeffizienten bestätigt. Der erhebliche Einfluß dieses Merkmals erklärt in Verbindung mit seiner geringen Variationsbreite auf relativ hohem Niveau auch die Höhe des Koeffizienten für a_0 (Absolutglied) in den Gleichungen, in denen es mit der Sorption des TERB verknüpft ist.

Im Teil II der Tabelle 21 sind die Koeffizienten der Regressionsgeraden für die Beziehung der Desorption und der Desorption nach Trocknung zu einigen Bodenmerkmalen zusammengestellt. Daneben sind die Regressionen einiger Merkmalskombinationen bei Verwendung der Konstanten k der Freundlich-Gleichung als Maßstab für die Sorption aufgeführt. Die Regressionskoeffizienten zeigen die herbizidtypischen Größenordnungen wie bei der Sorption an, sie sind aber entsprechend der höheren Verteilungskoeffizienten für diese Vorgänge alle etwas höher. Die insgesamt niedrigeren Korrelationskoeffizienten zeigen, daß die Beziehungen in der Regel weniger deutlich sind.

In der Tabelle 22 sind die durch die photometrische Messung bestimmten Verteilungskoeffizienten den entsprechenden aus den Regressionsgleichungen mit den höchsten Korrelationskoeffizienten abgeleiteten gegenübergestellt. Die Höhe der Abweichungen der abgeleiteten von den bestimmten Werten stellt im Grunde nur eine für den Einzelfall relativierte und transformierte Größe zur Kennzeichnung der Schärfe der Beziehungen ähnlich dem Korrelationskoeffizienten dar. Trotz der Abweichungen kann aus den Regressionsgleichungen auch für das TERB die Größenordnung

Tab. 22: Gegenüberstellung der aus den entsprechenden Regressionsgleichungen abgeleiteten und der beobachteten Sorption.

Regressionsgleichungen: $y = a_1 x_1 + \dots + a_n x_n + a_0$

y = Mittl.Vertl.g.Koeff. Sorption, $x_1 \dots x_n$ = Bodenmerkmale

	MBTA			TERB			CHLT		
	x_1	x_2	x_3	a_0	a_1	a_2	a_3	r	
	C_{org}	KAK_{min}	-	C_{org}	Sand	pH-CaCl ₂	C_{org}	KAK_{min}	-
	1,24	5,20	-0,56	-	-	-	12,98	6,59	0,08
	0,95			12,98	6,59	0,08	0,17	1,68	-0,18
				-2,84	0,88		-	-	0,97
Boden	gem.	abgel.	Abw. in % d.gem.	gem.	abgel.	Abw. in % d.gem.	gem.	abgel.	Abw. in % d.gem.
1 AUEN	3,1	3,6	+ 17	2,9	0,0	-101	1,1	1,0	- 11
2 PODS	14,6	12,1	- 17	23,7	18,5	- 22	4,1	3,7	- 11
3 REND	8,1	10,2	+ 27	7,5	11,1	+ 48	2,4	3,1	+ 33
4 PELO	5,1	5,1	- 1	5,3	5,5	+ 3	1,5	1,5	- 1
5 SCHW	6,6	6,1	- 7	3,7	4,1	+ 12	1,5	1,8	+ 19
6 KBRL	3,4	1,3	- 62	3,0	0,5	- 82	1,0	0,3	- 75
7 SBRE	3,6	5,0	+ 41	3,4	8,8	+159	1,0	1,4	+ 45
8 GRIS	4,2	4,8	+ 15	4,1	4,0	- 1	1,2	1,3	+ 16
9 MARS	7,3	5,9	- 19	7,2	6,7	- 6	1,8	1,7	- 8
10 CANM	26,4	26,2	- 1	28,6	29,6	+ 3	8,5	8,3	- 2
11 PSGL-Sch	10,0	11,0	+ 10	14,2	14,2	0	3,5	3,4	- 3
12 SBRE-P	4,8	6,1	+ 28	7,2	11,3	+ 56	1,9	1,7	- 7
13 PSGL-H	11,3	10,3	- 8	16,5	15,9	- 4	3,2	3,1	- 1
14 SBRE-B	9,2	9,8	+ 7	21,3	17,5	- 18	2,7	3,0	+ 8

des Sorptionsverhaltens aus den Bodenmerkmalen vorausgesagt werden. Das wird deutlich, wenn wir die Rangfolge der abgeleiteten und der bestimmten Verteilungskoeffizienten betrachten. Die auftretenden Abweichungen sind hinreichend durch die entsprechend der Größe $1 - r^2$ bei den einzelnen Herbiziden unterschiedlich hohe Restvarianz erklärt.

3.3.2 Abhängigkeit der Phytotoxizität von der Sorption

In Tabelle 23 sind die Einfachkorrelationskoeffizienten für die Beziehungen zwischen der Phytotoxizität und dem Sorptionsverhalten zusammengestellt, wobei sowohl für die Phytotoxizität als auch die Sorption verschiedene Maßstäbe eingesetzt wurden. Da die Abnahme der Phytotoxizität durch steigende ED/LD₅₀-Werte dargestellt wird, bestätigen die durchweg positiven Vorzeichen der Korrelationskoeffizienten eindeutig die negativen Beziehungen zwischen Phytotoxizität und Sorption.

Aus der Höhe der Korrelationskoeffizienten für die einzelnen Kombinationen wird deutlich, daß die aus den Abbaukurven abgeleiteten Größen ED_{50 m - 0} und ED_{50 m - 2} nur für das MBTA und das CHLT die annähernd optimalen Vergleichsgrößen darstellen, wobei sich die Größe ED_{50 m - 2} abgel. als die bei allen drei Herbiziden geeignetere erweist. Für TERB ist die ED_{50 m-2} beob. ein deutlich überlegener Maßstab. Für das TERB und das CHLT ergeben sich für die LD_{50 - 2}-Werte im Vergleich zu den Mittelwerten aus ED/LD₅₀ deutlich höhere Korrelationen.

Für die ersten Aufwüchse nach der Herbizidanwendung (vor der Einarbeitung der A.S.!) sind die Korrelationen wesentlich niedriger als für die Aufwüchse nach der Einarbeitung, wobei die Beziehungen für den Senf 7 enger sind, als für den Senf 1. Eine Ausnahme bildet hier das TERB, bei dem die ED_{50 - 1} unter

Tab. 23: Korrelationen zwischen Phytotoxizität und Sorptionsverhalten bei Verwendung verschiedener Kenngrößen für beide Merkmale

Korrelierte Merkmale	M B T A			T E R B			C H L T		
	Sorption	Desorpt.	Des.n.Tr.	Sorption	Desorpt.	Des.n.Tr.	Sorption	Desorpt.	Des.n.Tr.
	(M i t t l e r e) V e r t e i l u n g s k o e f f i z i e n t e n								
ED _{50m-0} abgel.	0,88	0,92	0,93	0,60	0,57	0,49	0,86	0,89	0,87
ED _{50m-2} abgel.	0,90	0,95	0,94	0,67	0,64	0,57	0,89	0,92	0,87
ED _{50m-2} beob.	0,79	0,85	0,86	0,78	0,80	0,86	0,84	0,88	0,87
ED ₅₀₋₂ beob.	0,70			0,73			0,73		
LD ₅₀₋₂ beob.	0,86			0,82			0,91		
ED ₅₀₋₁ beob.	0,55			0,72			0,40		
ED _{50m-7} beob.	0,80			0,22			0,51		
ED ₅₀₋₇ beob.	0,82			0,16			0,51		
LD ₅₀₋₇ beob.	0,77			0,27			0,50		
	K o n s t a n t e n k u n d n d e r F r e u n d l i c h - G l e i c h u n g								
ED _{50m-0} : k	0,96	0,93		0,56	0,57		0,94	0,94	
ED _{50m-0} : k+n	0,94	0,89		0,58	0,40		0,89	0,90	
ED _{50m-2} beob. : k				0,78	0,83				
ED _{50m-2} beob. : k+n				0,75	0,70				

Signifikanzgrenzen für r, (r_{mult.}): 5%=0,63 (0,67); 1%=0,77 (0,80); 0,1%=0,87 (0,90)

den ungünstigen Witterungsbedingungen eine signifikante Korrelation zur Sorption anzeigt, wogegen unter den wesentlich günstigeren Bedingungen für den Senf 7 keine signifikanten Beziehungen nachzuweisen sind. Bei CHLT und MBTA dagegen entsprechen die höheren Korrelationen für den Senf 7 eher den Erwartungen. Hier muß berücksichtigt werden, daß für diese beiden Herbizide aufgrund der geringeren Anzahl der zur Verfügung stehenden Aufwandstufen aus der Nachbehandlung die Ermittlung der ED/LD₅₀-Werte für den Senf 7 relativ ungenau war, und die Zeichen > und < für diese Werte bei der Korrelationsrechnung nicht berücksichtigt werden konnten. Allerdings wären signifikante Beziehungen noch am ehesten beim TERB und CHLT erwartet worden, da bei diesen beiden Herbiziden mehr Stufen aus der Nachbehandlung zur Verfügung standen.

Überraschend ist auch die gute Eignung der Konstanten k der Freundlich - Gleichung als Maßstab für das Sorptionsverhalten, wogegen sich aus der Kombination von k und n deutlich geringere Korrelationen ergeben. Während sich jedoch bei der Verwendung von k und n oder der Verteilungskoeffizienten als Maßstäbe für das Sorptionsverhalten die Tendenz abzeichnet, daß für die Desorption und die Desorption nach Trocknung höhere Korrelationen zur Phytotoxizität bestimmt werden, liegen die Werte für k bei der Sorption am höchsten.

Versuche, mittels multipler Korrelationsrechnung durch die Kombination von Sorptionsmerkmalen mit solchen Bodenmerkmalen, die in enger Beziehung zur Nährstoffversorgung oder zur Textur des Bodens stehen, höhere Korrelationen auch zu der Phytotoxizität vor der Einarbeitung zu bestimmen, führten zu keinem Erfolg.

Die quantitativen Beziehungen zwischen dem Sorptionsverhalten und der Phytotoxizität nach der Einarbeitung der Herbizide können in der Tabelle 24 zusammengestellten Koeffizienten der Regressionsgeraden entnommen werden. Es erübrigt sich, die in Abschnitt 3.3.1 geführte Diskussion über die Regressionen für die Beziehungen zwischen den Bodenmerkmalen und dem Sorptionsverhalten hier zu wiederholen. Zur Interpretation der einzelnen Koeffizienten ist es jedoch wichtig zu beachten, daß sich das

Tab. 24: Einfachkorrelationen und -Regressionen zwischen verschiedenen Phytotoxizitäts- und Sorptionsmerkmalen
 $(y = a_0 + a_1 x_1)$

Korrelierte Merkmale		Herb.	Koeff. d. Regr.Ger.		Korr.-Koeff.	Vertr.-Ber. 5% für a_1	
			a_0	a_1	r	min.	max.
y = Phytotox. x = Sorpt.							
<u>x = Mittl.Vertlg.Koeff.</u>							
ED _{50m-0}	Sorption	MBTA	0,43	0,24	0,88	0,13	0,34
ED _{50m-0}	Desorpt.	MBTA	-0,16	0,20	0,92	0,13	0,27
ED _{50m-0}	Des.n.Tr.	MBTA	0,04	0,20	0,93	0,14	0,27
ED _{50m-0}	Sorption	TERB	2,18	0,11	0,60	-0,01	0,24
ED _{50m-0}	Desorpt.	TERB	2,36	0,08	0,57	-0,01	0,17
ED _{50m-0}	Des.n.Tr.	TERB	2,30	0,08	0,49	-0,04	0,20
ED _{50m-0}	Sorption	CHLT	0,39	0,41	0,86	0,21	0,61
ED _{50m-0}	Desorpt.	CHLT	0,02	0,37	0,89	0,22	0,52
ED _{50m-0}	Des.n.Tr.	CHLT	0,02	0,28	0,87	0,15	0,42
ED _{50m-2} beob.	Des.n.Tr.	TERB	3,83	0,33	0,86	0,17	0,49
<u>x = Konst.k d.Fr.-Gl.</u>							
ED _{50m-2} abgel.	Sorption	MBTA	0,23	0,20	0,97	0,16	0,25
ED _{50m-2} abgel.	Desorpt.	MBTA	-0,12	0,19	0,96	0,14	0,24
LD ₅₀₋₂	Sorption	TERB	4,75	0,28	0,74	0,07	0,48
LD ₅₀₋₂	Desorpt.	TERB	5,36	0,22	0,83	0,10	0,33
LD ₅₀₋₂	Sorption	CHLT	0,60	0,44	0,95	0,32	0,55
LD ₅₀₋₂	Desorpt.	CHLT	0,04	0,43	0,94	0,30	0,56

Signifikanzgrenzen für r: 5% = 0,63; 1% = 0,77; 0,1% = 0,87

Niveau der Werte für die $ED_{50\ m - o}$ - und die ED_{50-2}/LD_{50-2} -Werte infolge des unterschiedlichen Abbauverhaltens der drei Herbizide nicht im gleichen Verhältnis ändert. Analog zur Darstellung in Abschnitt 3.3.1 sind in Tabelle 25 die mittels der Regressionsgleichung der jeweils höchstkorrelierten Merkmalspaare abgeleiteten Phytotoxizitäten für die einzelnen Böden den beobachteten Werten gegenübergestellt.

Die auch noch für das TERB relativ gute Übereinstimmung zwischen den beobachteten und den abgeleiteten Phytotoxizitätswerten verdeutlicht, daß es unter bestimmten Voraussetzungen möglich ist, aus dem Sorptionsverhalten eines Bodens Dosierungsstaffeln für Herbizide abzuleiten, um damit einen bestimmten gewünschten Phytotoxizitätsgrad zu erzielen.

In Abb. 11 wird die Abhängigkeit der Phytotoxizität von der Sorption graphisch dargestellt. Bei der Interpretation dieser Darstellungen muß beachtet werden, daß aufgrund des für die drei Herbizide unterschiedlichen Sorptions- und Phytotoxizitätsniveaus nicht für alle die gleichen Maßstäbe angewandt werden konnten. Besonders am Beispiel des TERB, aber auch beim CHLT wird deutlich, daß die Verteilung der Meßpunkte über den Meßbereich nicht ideal ist. Trotz der ungleichgewichtigen Verteilung bestätigen jedoch auch die graphischen Darstellungen die Brauchbarkeit der Regressionsgleichungen. Am Beispiel des MBTA wird die Abhängigkeit der Phytotoxizität von der Sorption besonders deutlich.

In Tabelle 26 sind die Beziehungen zwischen der Sorption und den Halbwertzeiten der drei Herbizide dargestellt. Für das MBTA und CHLT ergeben sich eindeutig positive Beziehungen zwischen der Sorption und der Abbaugeschwindigkeit. Da die Halbwertzeiten sich jedoch nur auf den jeweils biologisch aktiven Teil der applizierten Herbizidmenge beziehen, bedeutet diese positive Korrelation, daß die zur Erzielung einer bestimmten phytotoxischen Konzentration auf einem stark sorbierenden Boden notwendige höhere Herbizidgabe zu einer entsprechend verlängerten Aufrechterhaltung dieser Konzentration führt.

Tab. 25: Gegenüberstellung der aus den entsprechenden Regressionsgleichungen abgeleiteten und der beobachteten Phytotoxizität

Regressionsgleichung: $y = a_1 x_1 + a_0$

y = Phytotoxizität, x = Sorption

	MBTA			TERB			CHLT		
x	k Sorption			Vert.-Koeff. Des.n.Tr.			k Sorption		
y	ED _{50m-2} abgel.			ED _{50m-2} beob.			LD ₅₀₋₂		
a ₀	0,23			3,83			0,60		
a ₁	0,20			0,33			0,44		
r	0,97			0,86			0,95		
Boden	beob.	abgel.	rel.Abw. % beob.	beob.	abgel.	rel.Abw. % beob.	beob.	abgel.	rel.Abw. % beob.
1 AUEN	1,4	1,1	- 25	4,3	5,3	+ 25	1,5	1,6	+ 8
2 PODS	7,9	8,2	+ 4	16,1	15,4	- 4	5,2	5,0	- 4
3 REND	2,9	3,2	+ 12	4,7	7,1	+ 51	2,5	2,8	+ 11
4 PELO	2,0	2,2	+ 9	4,1	6,1	+ 52	1,6	2,1	+ 31
5 SCHW	3,1	3,6	+ 18	5,2	5,7	+ 10	2,0	2,7	+ 37
6 KBRL	2,0	1,5	- 27	3,4	5,2	+ 52	2,0	1,7	- 13
7 SBRE	1,8	1,8	+ 2	7,3	5,6	- 23	2,0	2,0	+ 2
8 GRIS	2,3	2,0	- 12	7,5	5,5	- 27	2,2	2,0	- 6
9 MARS	2,4	3,4	+ 41	11,1	6,9	- 38	3,1	2,1	- 33
10 CANM	7,5	6,4	- 15	11,4	12,6	+ 11	5,8	5,8	- 1
11 PSGL-Sch	-	5,4	-	-	10,2	-	-	3,4	-
12 SBRE-P	-	2,6	-	-	6,5	-	-	2,2	-
13 PSGL-H	-	5,0	-	-	11,1	-	-	3,2	-
14 SBRE-B	-	4,0	-	-	12,0	-	-	3,3	-

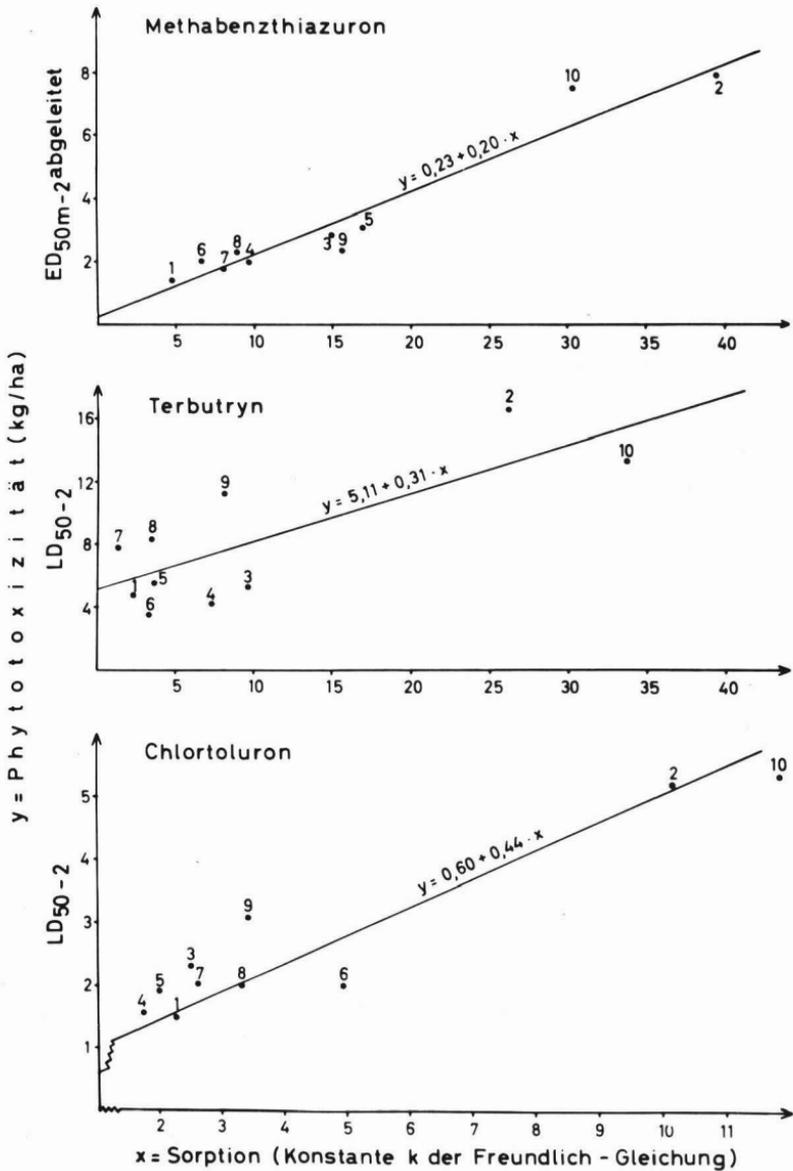


ABB. 11: ABHÄNGIGKEIT DER PHYTOToXIZITÄT VON DER SORPTION

Die Nummerierung der Meßpunkte entspricht der der Böden (vergl. Tab. 1)

Tabelle 26: Korrelationen zwischen Sorptionsverhalten und Halbwertzeit

	(Mittlere) Vert.-Koeff.			mult
	Sorption	Desorpt.	Des.n.Tr.	Korr.Koeff.
Halbwertzeit MBTA	0,66 *	0,72 *	0,75 *	0,90**
Halbwertzeit TERB	0,14	0,13	0,09	0,05
Halbwertzeit CHLT	0,62	0,67 *	0,69 *	0,62

Signifikanzgrenzen für r: * = 5 %; ** = 1 %

Aufgrund der schlechten Qualität der Abbaukurven des TERB kann nicht gesagt werden, ob die fehlende Korrelation zwischen Abbaugeschwindigkeit und Sorption für dieses Herbizid durch ein grundsätzlich anderes Abbauverhalten oder nur durch die nicht ausreichende Genauigkeit der Datenerfassung begründet ist.

3.3.3 Abhängigkeit der Phytotoxizität von Bodenmerkmalen im Vergleich zu den Abhängigkeiten der Sorption von Bodenmerkmalen und der Phytotoxizität von der Sorption

Die Berechnung dieser Abhängigkeiten erfolgte analog zur Bestimmung der Korrelationen zwischen dem Sorptionsverhalten und den Bodenmerkmalen. Da sich im wesentlichen die gleichen Tendenzen ergeben, kann sich die Ergebnisdarstellung für die Berechnungen auf wenige Beispiele beschränken. In Tabelle 27 sind deshalb nur die Merkmale bzw. Merkmalskombinationen zusammengestellt, die die höchsten Korrelationen aufweisen.

Auch bei der direkten Gegenüberstellung von Phytotoxizität und Bodenmerkmalen bestätigt sich der beherrschende Einfluß des C_{org} . Die Vorzeichen der Koeffizienten für die KAK_{min} und bei TERB auch für den pH-Wert bestätigen, daß eine Erhöhung dieser beiden Faktoren zu einem Ansteigen der Phytotoxizität führt. Ein steigender Gehalt an organischem Kohlenstoff dagegen bedingt eine Verringerung der Phytotoxizität.

In den drei letzten Spalten der Tabelle sind die Korrelationskoeffizienten für die Beziehungen zwischen Phytotoxizität und Bodenmerkmalen denen der Beziehungen zwischen Sorption und entsprechenden Bodenmerkmalen und denen der Beziehungen zwischen Sorption und Phytotoxizität gegenübergestellt. Die Beziehungen zwischen der Sorption und den Bodenmerkmalen sind besonders für das MBTA und CHLT deutlich schärfer als zwischen Phytotoxizität und Bodenmerkmalen. Beim TERB erreichen jedoch besonders die multiplen Korrelationen die gleichen Größenordnungen, wogegen die Abhängigkeit der Phytotoxizität von dem C_{org} in der Einfachkorrelation deutlich schwächer ist als die der Sorption von dem gleichen Merkmal. Die Korrelationskoeffizienten für die Abhängigkeit der Phytotoxizität von den beiden Bodenmerkmalen C_{org} und KAK_{min} zeigen für alle drei Herbizide die gleiche Größenordnung, wobei es überrascht, daß der Wert bei MBTA am niedrigsten ist.

Tabelle 27: Abhängigkeit der Phytotoxizität von solchen Bodenmerkmalen, die Einfluß auf das Sorptionsverhalten nehmen

$$\text{Regressionsgeraden } y = a_1 x_1 + \dots a_n x_n + a_0$$

Abhängiges Merkmal = Phytotox. y	Unabhängiges Merkmal				Vergleich der Korr.-Koeff. r		
	x ₁	x ₂	x ₃	a ₀	r bzw. r _{mult} f. Regr.- Gleichg.	r für entsprechende Beziehungen zur Sorpt.	r aus Korr. Phytotox. : k Sorpt. bzw. k Des.
	Koeffizienten der Regressionsgeraden						
	a ₁	a ₂	a ₃				
	<u>C_{org}</u>						<u>k Sorpt.</u>
ED _{50m-2} MBTA abgel.	1,33	-	-	0,65	0,72 *	0,92***	0,97***
LD ₅₀₋₂ TERB	1,38	-	-	5,34	0,41	0,76**	0,77**
LD ₅₀₋₂ CHLT	0,88	-	-	1,01	0,75 *	0,93***	0,95***
	<u>C_{org}</u>	<u>KAK_{min}</u>					<u>k Des.</u>
ED _{50m-2} MBTA abgel.	1,28	-0,30		2,75	0,75 *	0,95***	0,96***
LD ₅₀₋₂ TERB	1,23	-0,95		11,95	0,81 *	0,78**	0,83**
LD ₅₀₋₂ CHLT	0,85	-0,21		2,47	0,83 **	0,97***	0,94***
	<u>C_{org}</u>	<u>KAK_{min}</u>	<u>pH-CaCl₂</u>				
LD ₅₀₋₂ TERB	1,42	-0,89	-0,79	16,77	0,82 *	0,84***	0,83 *

Signifikanzgrenzen für r: * = 5 %; ** = 1 %; *** = 0,1 %

Bei den Beziehungen zwischen der Phytotoxizität und Sorption bzw. Desorption zeigen sich die gleichen Verhältnisse. Die Korrelationskoeffizienten weisen für alle drei Herbizide die gleichen Größenordnungen wie die Beziehungen zwischen der Sorption und den Bodenmerkmalen auf. Sie sind also für TERB deutlich niedriger als für die anderen beiden Herbizide. Für MBTA und CHLT stellt also die Kenntnis des Sorptionsverhaltens selbst einen deutlich besseren Maßstab für die Abschätzung der zu erwartenden Phytotoxizität dar, als die Kenntnis der die Sorption bedingenden Bodenfaktoren. Bei TERB dagegen sind beide Bezugsgrundlagen gleich gut geeignet, aber deutlich schlechter als das Sorptionsverhalten als Bezugsgröße für die Phytotoxizität der anderen beiden Herbizide.

In der Tabelle 28 sind analog zum Vorgehen in den Abschnitten 3.3.1 und 3.3.2 die beobachteten Phytotoxizitäten denen über die entsprechenden Regressionsgleichungen aus den Bodenmerkmalen abgeleiteten gegenübergestellt.

In Analogie zum Abschnitt 3.3.1 ist in Abb. 12 die Abhängigkeit der Phytotoxizität von dem Gehalt an organischem Kohlenstoff graphisch dargestellt. Die Ähnlichkeit der beiden Darstellungen, die sich - abgesehen von den veränderten Maßstäben und den in Abb. 12 fehlenden Böden 11 bis 14 - fast wie Kopien gleichen, unterstreicht die engen Beziehungen zwischen der Sorption und der Phytotoxizität. Angesichts der Ähnlichkeit der Beziehungen erübrigt sich eine Wiederholung der in Abschnitt 3.3.1 getroffenen Feststellung.

In Tabelle 29 I sind die Korrelationen für die Beziehungen der Phytotoxizität der Herbizide zur Sorption der anderen zusammengestellt. Da die Sorption der drei Herbizide an den verschiedenen Böden sehr eng miteinander korreliert ist (Tab. 29 II), ergeben sich auch für die Phytotoxizität eines Herbizides im Vergleich zur Sorption der anderen sehr enge Korrelationen. Hieraus wird deutlich, daß bei der Beachtung des unterschiedlichen Sorptionsniveaus, aus der Sorption des einen Herbizids sich auch gut Voraussagen über die Phytotoxizität des anderen ableiten lassen. Die Beziehungen sind für die beiden Harnstoff-

Tab. 28: Gegenüberstellung der aus den entsprechenden Regressionsgleichungen abgeleiteten und der beobachteten Phytotoxizität

$$\text{Regressionsgleichungen: } y = a_1 x_1 + \dots + a_n x_n + a_0$$

y = Phytotoxizität, $x_1 \dots x_n$ = Bodenmerkmale

	MBTA			TERB			CHLT		
x ₁	C _{org}			C _{org}			C _{org}		
x ₂	KAK _{min}			pH-CaCl ₂			KAK _{min}		
x ₃	-			KAK _{min}			-		
y	ED _{50m-2} abgel.			LD ₅₀₋₂			LD ₅₀₋₂		
a ₀	2,75			16,77			2,47		
a ₁	1,28			1,42			0,85		
a ₂	-0,30			-0,89			-0,21		
a ₃	-			-0,79			-		
r	0,75			0,82			0,83		
Boden	beob.	abgel.	rel.Abw. % beob.	beob.	abgel.	rel.Abw. % beob.	beob.	abgel.	rel.Abw. % beob.
1 AUEN	1,4	2,0	+ 45	4,3	5,5	+ 29	1,5	1,9	+ 28
2 PODS	7,9	5,2	- 34	16,1	13,8	- 14	5,2	4,1	- 21
3 REND	2,9	3,2	+ 9	4,7	5,5	+ 18	2,5	2,6	+ 6
4 PELO	2,0	1,9	- 4	4,1	4,2	+ 3	1,6	1,8	+ 14
5 SCHW	3,1	2,8	- 10	5,2	7,1	+ 38	2,0	2,4	+ 21
6 KBRL	2,0	0,8	- 61	3,4	2,2	- 35	2,0	1,1	- 47
7 SBRE	1,8	3,3	+ 82	7,3	10,9	+ 50	2,0	2,8	+ 39
8 GRIS	2,3	2,8	+ 23	7,5	9,2	+ 23	2,2	2,5	+ 13
9 MARS	2,4	3,1	+ 30	11,1	9,0	- 19	3,1	2,7	- 14
10 CANM	7,5	8,1	+ 9	11,4	14,0	+ 22	5,8	6,0	+ 3
11 PSGL-Sch	-	3,9	-	-	9,1	-	-	3,1	-
12 SBRE-P	-	3,5	-	-	11,4	-	-	3,0	-
13 PSGL-H	-	3,7	-	-	9,5	-	-	3,0	-
14 SBRE-B	-	4,3	-	-	12,2	-	-	3,5	-

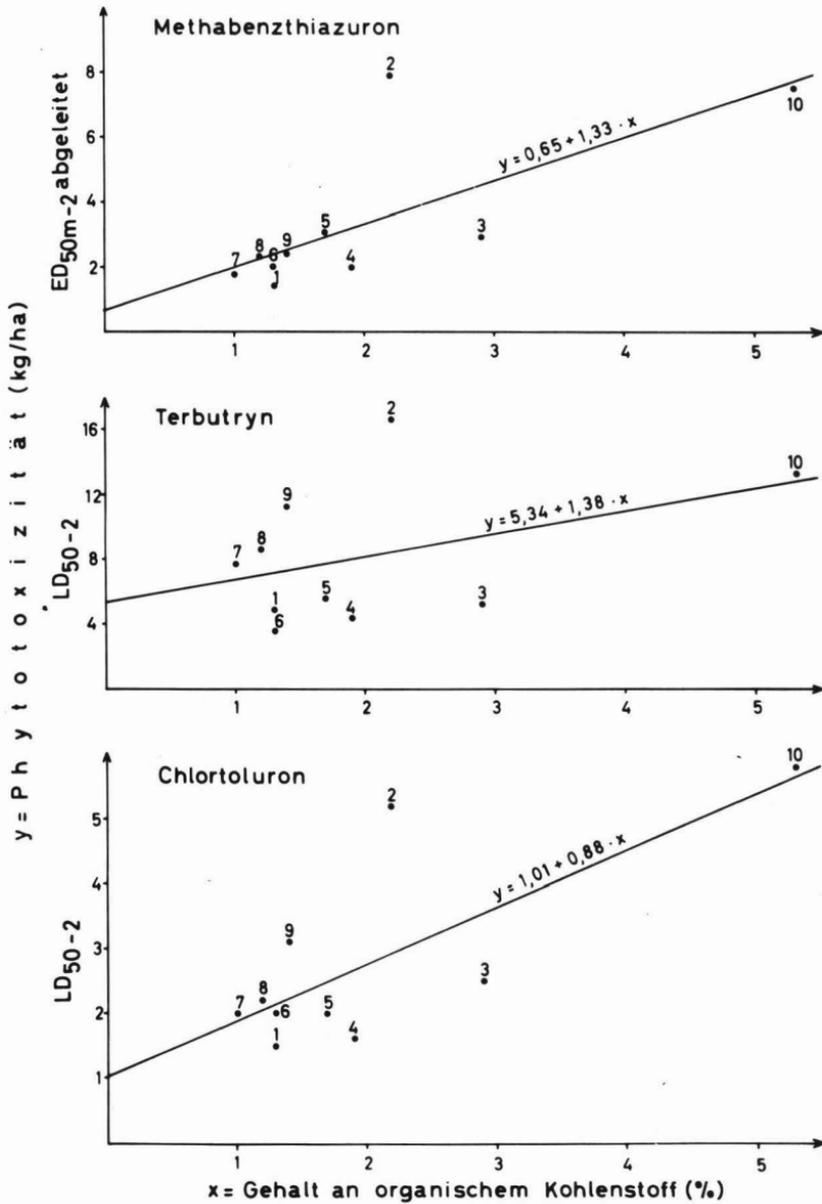


ABB. 12: ABHÄNGIGKEIT DER PHYTOTOXIZITÄT VOM GEHALT AN ORGANISCHEM KOHLENSTOFF

Die Nummerierung der Meßpunkte entspricht der der Böden (vergl. Tab. 1)

Tabelle 29 I: Korrelationen zwischen der Phytotoxizität eines Herbizides und der Sorption der anderen

		k Sorpt.	k Sorpt.	k Sorpt.
		MBTA	TERB	CHLT
ED _{50m-2}	MBTA abgel.	0,97	0,95	0,98
LD ₅₀₋₂	TERB	0,86	0,77	0,76
LD ₅₀₋₂	CHLT	0,92	0,96	0,95

II: Korrelationen zwischen den mittleren Verteilungskoeffizienten der Sorption der drei Herbizide

MBTA : TERB 0,955

MBTA : CHLT 0,995

TERB : CHLT 0,944

Signifikanzgrenzen: 5% = 0,63; 1% = 0,77; 0,1% = 0,87

derivate MBTA und CHLT untereinander enger als zum Triazinderivat TERB. Aber auch die wechselseitigen Beziehungen zwischen MBTA und CHLT zum TERB sind sowohl für die Sorption als auch Phytotoxizität enger als zu jedem anderen Bodenmerkmal.

3.3.4 Diskussion

Ein unmittelbarer Vergleich unserer Befunde mit denen anderer Autoren, selbst mit denen LAERMANNs (1972), der z.T. mit gleichen Böden und Herbiziden gearbeitet hat, ist wegen der Verschiedenheit von Material und Methoden schwierig. Es muß daher versucht werden, die Ergebnisse der einzelnen Versuche kausal zu interpretieren, auch wenn die Interpretation, insbesondere bei widersprüchlichen Ergebnissen, nur hypothetischen Charakter hat. Außerdem soll die praxisbezogene Bedeutung der Arbeit und die Eignung einzelner Kenngrößen für die Beurteilung der Böden und der bodenspezifischen Herbizidwirkung erörtert werden.

Bei der Untersuchung sowohl der Beziehung zwischen Bodenmerkmalen und Sorption als auch der Beziehung zwischen Bodenmerkmalen und Phytotoxizität erwiesen sich der Gehalt des Bodens an organischem Kohlenstoff, die Textur und im Fall des TERB auch der pH-Wert als bestimmende Faktoren für diese Beziehungen.

Enge Beziehungen der Sorption bzw. Phytotoxizität zum Gehalt an organischem Kohlenstoff bzw. Humus fanden unter anderem PESTEMER (1973) und PESTEMER und BECKMANN (1975) für Linuron und PESTEMER (1975) für verschiedene gemüsebaulich genutzte Triazine.

Auch SCHMIDT (1973) fand einen negativen Einfluß des C_{org} auf die Phytotoxizität von Metribuzin. Aus den Übersichtsreferaten von ADAMS (1973) und GERBER und GUTH (1973) wird deutlich, daß offenbar die Sorption aller Harnstoff- und Triazinderivate mit steigendem Humusgehalt zunimmt. In unseren Untersuchungen wird

auch die Feststellung ADAMS bestätigt, daß das Sorptionsverhalten der organischen Bodenkomponente für Herbizide weitgehend unabhängig von ihrer bodengenetischen Herkunft ist.

Eine große Anzahl von Arbeiten, die sich mit der Sorption von Triazin- und Harnstoff-Derivaten an reinen Lagerstättentonmineralen befaßt hat (u.a. FRISSEL, 1961; BAILEY et al., 1968; HANCE, 1969), ergab, daß offenbar auch die Tonkomponente der Böden zur Herbizidsorption befähigt sein müßte. Dies schlägt sich auch in den Dosierungsangaben des Pflanzenschutzmittelverzeichnisses nieder, nach dem bei steigendem Tongehalt der Böden (Gruppierung in leichte, mittlere und schwere Böden) auch höhere Herbizidaufwandmengen zugelassen werden.

Unsere Ergebnisse stehen hierzu in einem deutlichen Widerspruch. Bei den Einfachkorrelationen zwischen Herbizidsorption und den Bodenmerkmalen Gehalt an Ton, Ton und Schluff und der KAK_{min} deuteten die negativen Vorzeichen trotz unbefriedigender Signifikanz bereits an, daß ein zunehmender Feinheitsgrad der Bodenkörnung zu einer Verminderung der Sorption führt und damit eine Erhöhung der Phytotoxizität bewirkt. In den multiplen Regressionsgleichungen bestätigte sich dieser negative Einfluß durch die negativen Vorzeichen der Regressionskoeffizienten.

Da die Textur unserer Versuchsböden ein Merkmal darstellt, das über den gesamten Meßbereich eine gleichmäßige Streuung aufweist, ist dieser Befund nicht durch den Einfluß der Bodenauswahl auf die Ergebnisse der Korrelations- und Regressionsrechnungen zu erklären. Einen Ansatzpunkt zur Klärung dieses scheinbaren Widerspruchs bietet die o.a. Arbeit von HANCE. Er fand, daß bei einer Mischung von Humuspräparaten mit Montmorillonit die gemessene Sorption von Diuron und Atrazin deutlich geringer als die Summe der Sorptionswerte der Einzelkomponenten war. Er zog daraus den Schluß, daß in den meisten Böden die für die Sorption der Herbizide verfügbare Oberfläche der Tonminerale infolge einer Bedeckung durch Huminstoffe verringert würde. Andererseits wäre auch der Schluß zulässig, daß durch den Kontakt von organischer Substanz mit dem Ton die spezifische Herbizidsorption beider

Komponenten erniedrigt wird. Wohl aufgrund dieser Verhältnisse zogen GERBER und GUTH (1973) den Schluß, daß Sorptionsuntersuchungen verstärkt an nativem Bodenmaterial vorgenommen werden sollten.

Für den von uns gefundenen negativen Einfluß eines steigenden Tongehaltes auf das Sorptionsverhalten der Böden bietet sich die folgende Erklärung an: Unter den Verhältnissen im Boden kann die Sorptionskapazität der Tonminerale für organische Substanzen als weitgehend durch Huminstoffe abgesättigt betrachtet werden, und zwar auch dann, wenn - wie in einzelnen Versuchsböden - höhere Gehalte an Vermikulit und Montmorillonit vorliegen.

Die Bindung der Huminstoffe an die Tonminerale kann auf verschiedenen chemischen Mechanismen beruhen, die auch für die Bindung von nichtionischen Herbiziden im schwach sauren und neutralen pH-Bereich von Bedeutung sind, wie z.B. Van der Waalskräfte und Wasserstoffbrückenbindung (THENG, 1974). Durch gegenseitige Absättigung von Bindungspositionen der Tonminerale durch Bindungspositionen der Huminstoffe kann offenbar die Sorptionskapazität der Tonminerale für Herbizide völlig unterdrückt und die der Humuskomponente um den Betrag der durch die Kopplung an den Ton beanspruchten Bindungspositionen erniedrigt werden.

Über die Beeinflussung der Sorption eines Herbizids durch den pH-Wert der Bodenlösung liegen ebenfalls eine Vielzahl von Veröffentlichungen vor. In einem Übersichtsreferat stellte ADAMS (1973) fest, daß Substanzen mit einem pK -Wert zwischen 4 und 9 in ihrem Sorptionsverhalten merklich durch den pH-Wert des Bodens beeinflusst werden können. Dementsprechend fanden CORBIN et al. (1971) für 14 Herbizide aus verschiedenen Gruppen eine unterschiedliche Beeinflussung der Phytotoxizität durch die Variation des pH-Wertes zwischen 4 - 8. In diesen Versuchen erhöhte sich die Phytotoxizität für Prometon mit steigendem pH. Bei Diuron dagegen zeigten sich keine signifikanten pH-Einflüsse.

Einen ebenfalls positiven Einfluß auf die Phytotoxizität durch pH-Erhöhung infolge Aufkalkung fanden bei Atrazin und Prometryn BEST et al. (1975). In Übereinstimmung mit diesem Befund stellten COLBERT et al. (1975) eine Abnahme der Sorption und eine Zunahme der Phytotoxizität von Atrazin und Terbutryn mit steigendem pH fest und zwar sowohl bei einer Reihe von Böden mit unterschiedlichem pH wie auch bei einer Anhebung des pH durch Aufkalkung.

Daß sich in unseren Versuchen für das TERB die gleichen Abhängigkeiten vom pH-Wert ergeben wie bei LAERMANN (1972), nicht aber für das MBTA, ist unter Umständen durch die veränderte Bodenauswahl zu erklären. Sie ist möglicherweise durch den hohen Anteil an Böden mit freiem Ca-Carbonat in unserer Versuchsserie bedingt. Eine pH-Bestimmung im Labor liefert bei Anwesenheit von freiem Carbonat im Boden wenig relevante Werte. Hieraus erklärt sich möglicherweise auch die für das TERB trotz der Erhöhung der Anzahl der unabhängigen Variablen im Vergleich zu den beiden anderen Herbiziden deutlich niedrigeren Korrelationen zwischen der Sorption und den Bodenmerkmalen. Aufgrund der pk-Werte von 4 für TERB und von 13,5 für MBTA wäre für das Letztere nach den oben zitierten Angaben von ADAMS (1973) auch keine Beeinflussung der Sorption durch den pH-Wert zu erwarten. Der pk-Wert des CHLT ist uns leider nicht bekannt.

Die Ergebnisse der Korrelationsbestimmung zwischen Sorption und Phytotoxizität der Herbizide auf die Ernten vor der Einarbeitung in den Boden bestätigten den u.a. von ADAMS (1973) und GERBER und GUTH (1973) dargestellten Befund, daß offenbar die Umweltfaktoren neben der Sorption einen entscheidenden Einfluß sowohl auf die Phytotoxizität als auch das Einwaschungsverhalten nehmen. Da in unserem Versuch jedoch die Witterungsfaktoren gleich waren, müssen andere Umweltfaktoren dafür verantwortlich sein, daß sich für die Beziehungen zwischen Sorption und Phytotoxizität der Herbizide bei der Oberflächenapplikation so geringe Korrelationen ergaben.

Nach der Einarbeitung der Herbizide konnten für die Beziehungen zwischen der Sorption und Phytotoxizität in unserem Feldversuch Korrelationen in der gleichen Größenordnung bestimmt werden, wie sie andere Autoren im Gewächshaus ermittelten (UPCHURCH und MASON, 1962; HARRIS und SHEETS, 1965).

Neben den Witterungseinflüssen wird bei der Oberflächenapplikation die Phytotoxizität zunächst offenbar entscheidend durch die sehr stark von den Einflüssen der mechanisch-physikalischen Bodenstruktur abhängigen, primären Lösungsvorgänge der Herbizide determiniert. Erst nach der Einarbeitung bzw. unter der Voraussetzung, daß Niederschläge und Bodenfeuchte ausreichen, die Herbizide trotz unterschiedlichen Strukturzustandes des Bodens zu lösen und in die Zonen gelangen zu lassen, in denen sie ihre Wirkung auf die Unkräuter entfalten können, wird die Phytotoxizität entscheidend durch die Sorption bestimmt.

Das angesichts der unterschiedlichen Witterungsbedingungen nach den Herbizidanwendungen 1973 und 1974 in den ersten Aufwüchsen den Erwartungen so widersprechende Verhalten des TERB kann unseres Erachtens nur so erklärt werden, daß diese A.S. für den Senf über Sproßteile eine höhere Phytotoxizität als über die Wurzel entfaltet. Zunächst hatten wir geglaubt, daß wir die Wirkung über den Sproß allein durch die in Abschnitt 3.2.2 beschriebenen Herbizidverlagerung durch Wind und Regen erklären könnten. Es erscheint jedoch auch denkbar, daß die Senfpflanzen beim Durchstoßen des noch direkt an der Oberfläche liegenden Herbizidfilmes die entsprechenden Mengen an A.S. aufnahmen. Diese Überlegung verdeutlicht, daß offenbar die Beziehungen der Phytotoxizität zu den Faktoren Sorptionsverhalten, Witterungsbedingungen und Bodenstruktur zusätzlich durch spezifische Reaktionsweisen der Unkraut- und Kulturpflanzen noch unübersichtlicher gestaltet werden könne.

Betrachtet man die Beziehungen zwischen der Phytotoxizität der Herbizide und den Bodenmerkmalen, so ergeben sich die engsten Bezüge zu den Parametern, zu denen auch die Sorption eng korreliert ist. Die Korrelationen zwischen Bodenmerkmalen und Phytotoxizität sind jedoch für das MBTA und CHLT deutlich niedriger als die zwischen Sorption und Phytotoxizität. Zu dem gleichen Befund kamen HARRIS und SHEETS (1965) für die Herbizide Diuron, Simazin und CIPC. In unseren Versuchen ließ sich trotz der festgestellten engen Zusammenhänge zwischen Bodenmerkmalen und Sorption einerseits und zwischen Sorption und der Phytotoxizität andererseits das von ADAMS (1973) für seine Arbeitsgruppe formulierte Ziel nicht erreichen, das darin bestand, eine Regressionsgleichung zu entwickeln, die mit maximal drei Variablen 90 % der Variabilität der Phytotoxizität erklärt. Unter der Voraussetzung, daß das Herbizid eingearbeitet würde, ließe sich dieses Ziel wahrscheinlich durch die Ermittlung nur einer Bodeneigenschaft, nämlich seines Sorptionsverhaltens, erreichen.

Die von UPCHURCH und MASON (1962) zur Errechnung ihrer Regressionsgleichungen für die Abhängigkeit der Phytotoxizität von Bodenmerkmalen eingesetzten Parameter organische Substanz, KAK_{ges} und austauschbares Calcium sind mit den von uns verwendeten Merkmalen C_{org} , Tongehalt (KAK_{min}) und pH sehr eng korreliert. So steht der pH-Wert in enger Beziehung zum austauschbaren Ca, die KAK ist abhängig vom Tongehalt und dem C_{org} und der Humusgehalt wiederum ergibt sich aus der Umrechnung des C_{org} . Da diese Autoren die Verwendbarkeit derselben Merkmale für Korrelations- und Regressionsberechnungen von 11 zumeist sehr unterschiedlichen A.S. beweisen konnten, kann gefolgert werden, daß als Kenngröße für den Humusgehalt, die Textur und die Acidität zweckmäßigerweise diejenigen Meßwerte eingesetzt werden sollten, die sich aufgrund der zur Verfügung stehenden Analysemethoden am einfachsten und sichersten bestimmen lassen. Aufgrund unserer Ergebnisse könnte als Parameter für die Textur sowohl die KAK_{min} als auch der Ton-, der Ton- und Schluff- oder selbst der Sandgehalt dienen. Diese Größen hätten im

Vergleich zur KAK_{ges} den Vorteil, daß sie nicht selbst eng mit dem C_{org} korreliert sind. Bei der Wahl von Kenngrößen für die Acidität ergeben sich sowohl im Hinblick auf die Bestimmung des austauschbaren Ca wie auch der pH-Messung in Gegenwart von freiem $CaCO_3$ die gleichen Probleme. Es wäre zu überlegen, ob in diesem Fall nicht alle über 7 liegenden pH-Werte diesem Grenzwert gleichgesetzt werden sollten.

Da mit der von uns entwickelten Methode zur photometrischen Bestimmung von Gleichgewichtskonzentrationen ein sehr einfaches und billiges Verfahren zur Verfügung steht, erscheint es jedoch sinnvoller, die Sorption in einem Analysengang direkt zu bestimmen, als sie über Regressionsgleichungen aus der Bestimmung von zwei oder gar drei Bodeneigenschaften abzuleiten.

Die beim TERB im Vergleich zum MBTA und auch CHLT geringe Eignung des Phytotoxizitätsmaßstabes $ED_{50\ m - o}$, den wir im Abschnitt 3.2.5 hypothetisch als optimal betrachteten, stellt aufgrund der Schwierigkeiten, die sich besonders für das TERB bei der Ermittlung der Abbaukurven ergaben, keine Überraschung dar.

Zur Ermittlung von besser brauchbaren Werten für die Ausgangsphytotoxizität auch für das TERB hätte der Versuch anders angelegt werden müssen. So hätte z.B. bei der Dosierung der Herbizide auch ihre unterschiedliche Persistenz berücksichtigt werden müssen. Aufgrund der guten Eignung der LD_{50} -Werte wäre es möglich gewesen, viel häufiger Aussaaten in gleichmäßigeren Abständen durchzuführen und auf die Ermittlung der TM-Erträge zu verzichten. Die durch unterschiedliche Beanspruchung von Nährstoff- und Wasservorräten in den Kontrollen und Behandlungsstufen bedingten Fehlerquellen hätten bei einer solchen Versuchsdurchführung deutlich geringere Bedeutung erlangt. Bei vergleichbarem Arbeitsaufwand hätten auf diese Weise Abbaukurven höherer Qualität ermittelt werden können. Neben besseren Maßstäben für die Ausgangsphytotoxizität (LD_{50-0}) hätte ein solches Vorgehen auch eine bessere Beurteilung des unterschiedlichen Abbauverhaltens der drei Herbizide ermöglicht.

Die im Vergleich zu den mittleren Verteilungskoeffizienten des Sorptionsganges bessere Eignung des k -Wertes der Freundlich-Gleichung als Vergleichsmaßstab für die Sorption zur Bestimmung der Korrelationen zwischen dem Sorptionsverhalten und der Phytotoxizität überraschte uns zunächst, weil sich beim Vergleich der photometrischen mit der Flüssig-Scintillationsmessung von Gleichgewichtskonzentrationen für den k -Wert teilweise recht beträchtliche Differenzen ergeben hatten. Andererseits zeigte sich auch bei Verwendung der Verteilungskoeffizienten die Tendenz einer Erhöhung der Korrelation von der Sorption zur sofortigen Desorption und zur Desorption nach Trocknung. Bei der Verwendung des k -Wertes für die Desorption als Kenngröße für das Sorptionsverhalten ergaben sich dagegen niedrigere Korrelationen zur Phytotoxizität.

Diese Widersprüche sind wahrscheinlich durch die statistisch ungünstige Verteilung der Meßpunkte (vgl. Abb. 11) bedingt. Da sowohl die k -Werte als auch die Verteilungskoeffizienten für die Desorption und die Desorption nach Trocknung absolut höhere Zahlenwerte als die mittleren Verteilungskoeffizienten für die Sorption darstellen, verstärkt sich unter Umständen die durch die ungünstige Verteilung der Meßwerte bedingte Tendenz zu formalen Korrelationen.

Diese Erklärung für die beobachteten Widersprüche und die sowie so nur geringen Unterschiede der Korrelationskoeffizienten lassen den Schluß zu, daß Untersuchungen der Desorption und des Einflusses einer Antrocknung auf die Desorption keine zusätzliche Information zur Erklärung der Phytotoxizität liefern.

Zusammenfassend können aus der Betrachtung aller Ergebnisse der vorliegenden Arbeit die folgenden Schlüsse gezogen werden:

Mit der U.V.-photometrischen Methode läßt sich im Bereich mittlerer Konzentrationen der von uns geprüften Herbizide das unterschiedliche Sorptionsverhalten von Böden gut bestimmen. Zur Verbesserung ihrer Nachweisgenauigkeit auch im Bereich niedriger Konzentrationen wären weitere methodische Anstrengungen erforderlich.

Die bisher erzielte Nachweisgenauigkeit läßt sie theoretisch auch zur Bestimmung der Sorptionsneigung aller anderen im U.V.-Bereich absorbierenden Substanzen geeignet erscheinen. Sie könnte deshalb bei allen Modelluntersuchungen über konzentrationsabhängige, direkte und indirekte Wirkungen und Nebenwirkungen von Herbiziden und auch anderen Pflanzenschutzmitteln im Boden die notwendige Information über deren Sorptionsverhalten liefern, wenn ihre U.V.-Absorption für den quantitativen Nachweis ausreicht. Das gilt auch für Bodenherbizidversuche im Feld, wo auf diese Weise eine methodische Trennung der wirkungsbeeinträchtigenden Auswirkungen der Sorption von denen anderer Umweltfaktoren, insbesondere den Witterungsfaktoren, ermöglicht würde.

Als Routinemethode zur Ableitung von Dosierungsstufen für die Praxis wäre sie jedoch erst dann geeignet, wenn es gelänge, Applikationstechniken zu entwickeln, die eine genaue Einmischung des Herbizids in bestimmte Bodenzonen erlauben. Solche Applikationstechniken müßten umso genauer und in Beziehung zur Aussattiefe der Kulturpflanzen differenzierter arbeiten, wie die physiologisch bedingte Selektivität der Herbizide abnimmt, und die bodenphysikalisch-pflanzenmorphologisch gesteuerte Selektivitätsfaktoren an Bedeutung gewinnen.

4 ZUSAMMENFASSUNG

Ziel der Untersuchungen war es, die Zusammenhänge zwischen Bodeneigenschaften, Sorption und Phytotoxizität der Herbizide Methabenzthiazuron, Terbutryn und Chlortoluron qualitativ und quantitativ zu erfassen, um hieraus möglicherweise Grundlagen für die Auswahl und Dosierung von Bodenherbiziden ableiten zu können. Deren Anwendungsrisiko in der landwirtschaftlichen Praxis ließe sich durch bessere Dosierungshinweise vermindern.

Zu diesem Zweck wurde eine einfache Methode entwickelt, mit der durch U.V.-photometrische Messung die Gleichgewichtskonzentration direkt in dem zentrifugierten Überstand von Boden-Herbizid-Schüttelösung bestimmt werden kann. Durch Differenzbildung aus den Extinktionen entsprechender Kontrollen zu denen der Herbizidansätze kann der Anteil der durch das Herbizid verursachten Extinktion und damit seine Konzentration errechnet werden. Der Vorteil dieses Verfahrens ist es, daß es keine aufwendigen Extraktionsschritte erfordert und dadurch alle mit der Extraktion verbundenen Fehlermöglichkeiten ausgeschlossen sind.

Die Meßgenauigkeit dieser Methode liegt zwischen 0,1 bis 1 mg/l. In vergleichenden Untersuchungen mittels Gaschromatographie und 14-C-Messungen wurde die Brauchbarkeit der Methode für Sorptionsuntersuchungen bestätigt. Für Rückstandsuntersuchungen ist das Verfahren jedoch nicht geeignet. Bei den 14-C-Messungen zeigte es sich, daß die Sorption offenbar ein weitgehend reversibler Prozeß ist. Desorptionsuntersuchungen mit der U.V.-photometrischen Bestimmungsmethode bestätigten diesen Befund und zeigten, daß auch eine Antrocknung des Herbizids vor der Desorption keinen bedeutenden Einfluß auf die Reversibilität der Sorption ausübt.

Im Feldversuch zeigten die drei Herbizide sehr unterschiedliche Persistenz. Diese Unterschiede konnten nicht durch unterschiedliches Einwaschungsverhalten erklärt werden, denn in einem ergänzenden Versuch wurden nach 2-jähriger Versuchsdauer phytotoxische Konzentrationen nur in der oberen Schicht des Profils mit deutlichem Maximum direkt an der Oberfläche festgestellt. Die Ergebnisse des Feldversuchs wurden mittels Korrelations- und Regressionsrechnung zu den Werten der Sorptionsuntersuchungen in Beziehung gesetzt.

Für den Pflanzenaufwuchs nach der Einarbeitung der Herbizide ergaben sich hochsignifikante Beziehungen zwischen der Sorption und Phytotoxizität, nicht aber für die ersten Ernten nach der oberflächlichen Applikation der Herbizide. Hieraus wird der Schluß gezogen, daß die Primärwirkung der Herbizide zunächst durch stark witterungs- und bodenstrukturabhängige Lösungsvorgänge bestimmt wird. Erst wenn Bodenfeuchte und Niederschläge ausreichen, das Herbizid vollständig zu lösen und in den Boden zu inkorporieren, gewinnt das Sorptionsverhalten des Bodens entscheidenden Einfluß auf ihre Wirkung. Eine gezielte Dosierung der Herbizide nach dem Sorptionsverhalten erscheint deshalb nur bei sehr günstigen Witterungsbedingungen oder bei gleichmäßiger Einarbeitung in die oberen Bodenschichten möglich.

In Einfachkorrelationsrechnungen zwischen den verschiedenen Bodenmerkmalen und der Sorption bzw. Phytotoxizität erwies sich nur die Beziehung zum Humusgehalt als signifikant. Bei der Berechnung von multiplen Regressionen und Korrelationen für die Beziehungen der Bodenmerkmale zur Phytotoxizität ergaben die gleichen Kombinationen, die auch zur Sorption in enger Beziehung standen, wiederum die höchsten Korrelationen. Die Korrelationen zwischen Bodenmerkmalen und Phytotoxizität waren jedoch für das Methabenzthiazuron und das Chlortoluron deutlich weniger scharf als die zwischen Sorption und Phytotoxizität.

Für die Sorption und Phytotoxizität dieser beiden Herbizide ergaben sich aus der Kombination des Parameters C_{org} mit einem weiteren, die Textur kennzeichnenden, die höchsten Korrelationen. Die Sorption des Terbutryns wurde zusätzlich durch den pH-Wert beeinflusst.

Während ein steigender Humusgehalt zu einer Erhöhung der Sorption und damit zur Verminderung der Phytotoxizität führte, verursachte die Erhöhung des pH-Wertes für das Terbutryn und überraschenderweise auch ein zunehmender Tongehalt eine Verminderung der Sorption aller drei Herbizide und damit eine Erhöhung ihrer Phytotoxizität.

5 L I T E R A T U R V E R Z E I C H N I S

- ADAMS, R.S. (1973) Factors influencing soil adsorption and bioactivity of pesticides. Residue Rev. 47, 1-54
- BAILEY, G.W. and J.L. WHITE (1970) Factors influencing the adsorption, desorption, and movement of pesticides in soil. Residue Rev. 32, 29-92
- BAILEY, G.W., J.L. WHITE and T. ROTHBERG (1968) Adsorption of organic herbicides by montmorillonite: role of pH and chemical character of adsorbate. Soil Sci. Amer. Proc. 32, 222-234
- BEST, J.A., J.B. WEBER and T.J. MONACO (1975) Influence of soil pH on s-Triazine availability to plants. Weed Science 23, 5, 378-382
- CHU, H.W., P.W. SANTELMANN and J.M. DAVIDSON (1974) Influence of soil temperature and moisture on Terbutryn activity and persistence. Weed Science 22, 6, 571-574
- COLBERT, F.O., V.V. VOLK and P.A. APPLEBY (1975) Sorption of Atrazine, Terbutryn, and GS-14254 on natural and lime-amended soils. Weed Science 23, 5, 390-394
- CORBIN, F.T., R.P. UPCHURCH and F.L. SELMAN (1971) Influence of pH on the phytotoxicity of herbicides in soil. Weed Science 19, 3, 233-239
- EBNER, L. und M. GEIGER (1975) persönliche Mitteilung vom 7.2.1975
- EBING, W. (1973) Belastung des Areals der Bundesrepublik Deutschland einschließlich Westberlin durch tatsächlich ausgebrachte Herbizidmengen sowie Erfassung der beobachteten unerwünschten Nebenwirkungen. Berichte über Landwirtschaft 51, 4, 742-755

- FIGUEROLA, L.F. and W.R. FURTICK (1972) Edaphic factors affecting the activity of Terbutryn. *Weed Science* 20, 1, 28-30
- FRISSEL, M.J. (1961) The adsorption of some organic compounds, especially herbicides, on clay minerals. *Verlagen van landbouwkundige onderzoekingen* Nr. 67.3, Wageningen
- GARBURG (1974) Untersuchungen zur Ermittlung der ökonomischen Schadensschwelle und der Bekämpfungsschwelle von Unkräutern in Getreide. Dissertation Göttingen 1974
- GEBHARD, H., B. MEYER und F. SCHEFFER (1966) Zwischenschichtbelegung und Expansionsverhalten von Dreischicht-Tonmineralen im CaCO_3 -gepufferten Hydrogencarbonatmilieu kalkreicher Lockersedimentböden (Beispiel LÖB). *Z. Pflanzenernähr., Düng., Bodenkunde* 114, 2, 90-100
- GERBER, H.R. and J.A. GUTH (1973) Short theory, techniques and practical importance of leaching and adsorption studies - an introductory lecture. *Proc. Eur. Weed Res. Coun. Symp. Herbicides-Soil*, 51-69
- GILMOUR, J.T. and N.T. COLEMAN (1971) S-triazine adsorption studies: Ca-H-humic acid. *Soil Sci. Soc. Amer. Proc.* 35, 256-259
- GREEN, R.E. and V.K. YAMANE (1970) Precision in pesticide adsorption measurements. *Soil Sci. Soc. Amer. Proc.* 34, 353-355
- HANCE, R.J. (1969) Influence of pH, exchangeable cation and the presence of organic matter on the adsorption of some herbicides by montmorillonite. *Can. J. Soil Sci.* 49, 357-364
- HANF, M. (1972) Pflanzenschutzentwicklung in Deutschland 1946-1971. *BASF-Mittlg. f.d. Landb.-Pflanzensch.*, März 1972

- HARRIS, C.I. and T.J. SHEETS (1965) Influence of soil properties on adsorption and phytotoxicity of CIPC, Diuron, and Simazine. *Weeds* 13, 215-219
- HAYES, M.H.B. (1970) Adsorption of triazine herbicides on soil organic matter, including a short review on soil organic matter chemistry. *Residue Rev.* 32, 131-174
- HORNIG (1971) Unkraut- und Ungrasbekämpfung mit chemischen Mitteln nicht ohne Risiko. *Gesunde Pflanze* 23, 4, 70-72
- HOUSEWORTH, L.D. and B.G. TWEEDY (1971) Interactions of light, temperature and moisture on Terbutryn toxicity. *Weed Science* 19, 6. Nov. 1971, 732-735
- HURLE, K.B. and V.H. FREED (1972) Effect of electrolytes on the solubility of some 1,3,5-triazines and substituted ureas and their adsorption on soil. *Weed Res.* 12, 1
- JARCZYK, H.J. (1972) Gaschromatographische Methode zur Bestimmung von Tribunil-Rückständen in Boden, Wasser und Pflanzmaterial. *Pflanzensch.-Nachr. Bayer* 25, 1, 21-31
- KERPEN (1975) Vortrag anlässlich der 10. Deutschen Arbeitsbesprechung über Fragen der Unkrautbiologie und -bekämpfung vom 17. bis 19. Februar 1975 in Stuttgart-Hohenheim (nicht veröffentlicht)
- KOCH, W. (1970) Unkrautbekämpfung. Verlg. E. Ulmer, Stuttgart
- LAERMANN, H.T. (1972) Die Wirkung von Terbutryn und Methabenzthiazuron auf Wintergerste in Abhängigkeit von verschiedenen Bodeneigenschaften und Umweltbedingungen. Dissertation Göttingen
- LAERMANN, H.T. und R. HEITEFUSS (1974 a) Die Wirkung von Terbutryn und Methabenzthiazuron in Abhängigkeit von verschiedenen Bodeneigenschaften. *Z. f. Pflanzenkrankheiten* 81, 177-195

- LAERMANN, H.T. und R. HEITEFUSS (1974 b) Die Wirkung von Terbutryn und Methabenzthiazuron in Abhängigkeit von Feuchtigkeit und Temperatur auf verschiedenen Böden. Z. f. Pflanzenkrankheiten 81, 479-489
- MAAS, G. (1975) Bei der Herbizidauswahl den Standort beachten. Mitt. d. DLG 1975, 442-444
- NIEMANN, P. (1973) Über Möglichkeiten, die Aufwandmenge von Voraufflaufferbiziden nach einigen Bodeneigenschaften zu bemessen. Nachrichtenbl. Deutsch. Pflanzenschutzd. (Braunschweig) 25, 11-14
- NIEMANN, P. (1974) Untersuchungen über die Wirkung von Bodenherbiziden auf Immissionsstandorten im rheinischen Braunkohlenrevier. Mitt. Biolog. Bundesamt, Berlin-Dahlem 157
- PAESCHKE, R. (1975) Wirkung, Nebenwirkung und Abbau von Herbiziden nach unterschiedlich häufiger Anwendung in einer Fruchtfolge von Getreide und Rüben. Dissertation Göttingen 1975
- PESTEMER, W. und E.O. BECKMANN (1975) Zur Wirkung von Linuron in einem Boden mit unterschiedlicher Humusversorgung. Z. f. Pflanzenkrankheiten 82, 2, 1P9-122
- PESTEMER, W. (1975) Verhalten gemüsebaulich genutzter Triazine in sorptionsstarken Böden. Z. f. Pflanzenkrankheiten, Sonderheft VII, 125-133
- PESTEMER, W. (1973) Dynamik und Wirkung des Herbizids Linuron in einem Boden mit langjährig differenzierter organischer Düngung. Dissertation aus dem Institut für Nutzpflanzenforschung-Gemüsebau der TU Berlin
- SACHS, L. (1973) Angewandte Statistik. Verlg. Springer, Berlin, Heidelberg, New York, 4. Aufl.
- SCHACHTSCHABEL, P. (1951) Die Methoden zur Bestimmung des Kalkbedarfs im Boden. Z. Pflanzenernährg., Düng.-Bodenkunde 54, 134-145

- SCHLICHTING, E. und H.B. BLUME (1966) Bodenkundliches Praktikum. Verlg. P. Parey, Hamburg u. Berlin
- SCHMIDT, R.R. (1973) Calculations on the herbicidal activity of Metribuzin in relation to various soil properties. Proc. Eur. Weed Res. Coun. Symp. Herbicides-Soil, 51-69
- SCHMIDT, R.R. und H. HOYER (1975) Untersuchungen zur biologischen Verfügbarkeit von Metribuzin. Z. f. Pflanzenkrankheiten, Sonderheft VII, 109-115
- SILVERSTEIN, R.M. and G.C. BASSLER (1968) Spectrometric Identification of organic compounds. John Wiley & Sons, Inc. New York, London, Sydney
- SÜSS, A. und FUCHSBICHLER (1975) Sorptionsverhalten verschiedener Böden gegenüber Herbiziden. Mitt. Dtsch. Bodenkdl. Gesellsch. 22, 537-550
- STAUFF, (1960) Kolloidchemie. (zit. von McBAIN) Springer-Verlag, Berlin-Göttingen-Heidelberg
- THENG, B.K.G. (1974) The chemistry of clay-organic reactions. Verlg. A. Hilger, London
- UPCHURCH, R.P. and D.D. MASON (1962) The influence of soil organic matter on the phytotoxicity of herbicides. Weeds 10, 9
- WEBER, E. (1972) Grundriß der biologischen Statistik. Verlg. G. Fischer, Stuttgart, 7. Aufl.
- WEBER, J.B. (1970) Mechanismus of adsorption of s-triazines by clay colloids and factors affecting plant availability. Residue Rev. 32, 93-130

Tabelle A1: Bestimmung der Korngrößenklassen (Sieb- und Schlämverfahren nach Atterberg)
(Angaben in % des kalk-, humus- und eisenfreien Bodens)

Boden	SAND				SCHLUFF					TON	TON+F.-SCHL.
	2000- 630 µm	630- 200 µm	200- 63 µm	2000- 63 µm	63- 36 µm	36- 20 µm	20- 6 µm	6- 2 µm	63- 2 µm	< 2 µm	< 6 µm
1 AUEN	0,15	0,64	3,03	3,82	7,01	30,32	21,44	7,14	65,91	30,26	37,40
2 PODS	7,23	64,79	21,23	93,25	1,28	1,97	0,92	0,39	4,56	2,20	2,59
3 REND	1,06	1,00	1,97	4,03	7,86	26,31	16,55	5,51	56,23	39,75	45,26
4 PELO	1,28	2,11	12,64	16,03	6,43	13,93	13,22	7,47	41,05	42,92	50,39
5 SCHW	0,64	1,80	2,17	4,61	11,70	40,66	17,64	3,91	73,91	21,48	25,39
6 KBRL	2,16	3,60	5,01	10,77	5,80	17,55	12,93	7,33	43,61	45,64	52,97
7 SBRE	0,26	56,85	17,39	74,50	4,29	7,97	5,15	2,14	19,55	5,96	8,10
8 GRIS	0,10	1,72	4,11	5,93	13,78	45,08	17,40	3,64	79,90	14,16	17,80
9 MARS	0,24	1,14	46,53	47,91	20,64	12,50	4,87	1,94	39,95	12,14	14,08
10 CANM	0,77	15,60	20,40	36,77	9,53	22,62	11,02	3,19	46,36	16,88	20,07
11 PSGL- Sch	0,71	0,73	4,36	5,80	10,18	29,18	22,22	7,77	69,35	24,85	32,62
12 SBRE-P	1,10	54,89	26,13	82,12	1,81	2,28	2,98	2,58	9,64	8,24	10,82
13 PSGL-H	1,08	0,93	4,36	6,37	10,47	27,39	21,46	2,25	66,76	26,87	29,19
14 SBRE-B	4,01	49,36	29,48	82,86	1,65	2,10	2,79	1,97	8,51	8,64	10,61

Tabelle A2: Relativer Anteil der Tonminerale

a. an der Tonfraktion

b. am Gesamtboden

Boden	Illite		Vermiculite		Montmorillonite		Chlorite		Kaolinit	
	a	b	a	b	a	b	a	b	a	b
1 AUEN	25	7,58	30	9,09	30	9,09	15	4,55	+	
2 PODS	15	0,32	40	0,84	30	0,63	-		15	0,32
3 REND	15	5,97	25	9,95	60	23,88	-		+	
4 PELO	45	19,31	15	6,44	10	4,29	20	8,58	10	4,29
5 SCHW	25	5,38	30	6,45	40	8,60	-		5	1,08
6 KBRL	35	15,96	15	6,84	40	18,24	5	2,28	5	2,28
7 SBRE	30	1,80	35	2,10	25	1,50	10	0,60	+	
8 GRIS	40	5,68	25	3,55	30	4,26	-		5	0,71
9 MARS	25	3,03	30	3,63	40	4,84	5	0,61	+	
10 CANM	40	6,76	25	4,23	30	5,07	-		5	0,85
11 PSGL-Sch	15	3,74	35	8,72	45	11,21	-		5	1,25
12 SBRE-P	25	2,05	20	1,64	45	3,69	5	0,41	5	0,41
13 PSGL-H	15	4,04	40	10,76	45	12,11	-		+	
14 SBRE-B	10	0,86	40	3,44	45	3,87	-		5	0,43

+ = Spuren, weniger als 2 %

- = nicht nachweisbar

Tab. A 3: Bestimmungen der Kationenaustauschkapazitäten (Relationen zu verschiedenen Bezugsgrößen)

Boden	Kat. Aust. Kapazität [mval/100g]			Austauschbare Kationen [mval/100g]						pH Ca- Acetat	CaCO ₃ [‰]	KAKorg mval je 100g Humus (Corg·1,724)	KAKmin mval je 100g Ton des Bodens
	KAKges	KAKmin	Diff.= KAKorg	Na ⁺	K ⁺	Mg ⁺⁺	Ca ⁺⁺	∑ AK	- ∑ AK				
1 AUEN	19,8	7,9	11,9	0,2	0,5	1,4	23,3	25,4	- 5,6	7,3	6,2	531	26
2 PODS	12,0	1,1	10,9	0,1	0,2	0,4	7,5	8,2	+ 3,8	6,5	-	288	50
3 REND	25,4	10,9	14,5	0,1	1,3	3,2	27,5	31,1	- 5,7	7,1	7,5	290	27
4 PELO	21,9	10,8	11,1	0,2	1,8	5,4	17,0	24,4	- 2,5	7,1	5,1	338	25
5 SCHW	22,4	7,1	15,3	0,3	0,3	1,6	20,4	22,6	- 0,2	7,0	0,1	522	33
6 KBRL	21,5	12,0	9,5	0,2	1,3	1,1	27,2	29,8	- 5,7	7,1	8,2	424	26
7 SBRE	10,1	2,5	7,6	-	0,6	0,4	5,6	6,6	+ 3,5	6,7	-	442	42
8 GRIS	11,6	4,8	6,8	0,2	0,7	0,5	8,8	10,2	+ 1,4	6,7	-	329	34
9 MARS	13,2	4,7	8,5	0,2	1,4	1,1	9,2	11,9	+ 1,3	6,9	0,1	353	39
10 CANM	35,6	4,6	31,0	0,2	0,5	2,4	41,3	44,3	- 8,8	7,1	6,5	339	27
11 PSGL- Sch	23,5	7,7	15,8	0,1	1,7	2,4	14,6	18,8	+ 4,7	6,5	-	340	31
12 SBRE-P	9,0	2,5	6,5	-	1,3	0,5	5,3	7,1	+ 1,9	6,7	-	314	30
13 PSGL-H	29,7	8,0	21,7	0,1	1,7	2,3	16,2	20,3	+ 9,4	6,2	-	484	30
14 SBRE-B	15,8	3,3	12,5	0,1	0,8	1,0	7,1	9,0	+ 6,8	6,4	-	362	38

Tabelle A 4: Vergleich der photometrischen mit den Flüssig-Scintillations-Messungen

a photometrisch

b Fl.Scintill.

Boden	Herb.	Sorption						Desorption						
		Sorb.Herb. in % der Ausg.konz.					Mittelw.	Sorb.Herb. in % der Ausg.konz.					Mittelw.	
2 PODS	MBTA	a	87	80	69	61	53	70	74	67	55	45	40	50
		b	77	71	65	61	54	66	66	60	52	47	40	53
	TERB	a	74	72	73	73	68	72	73	63	63	61	54	63
		b	76	75	73	70	68	74	65	63	61	57	55	60
4 PELO	MBTA	a	47	44	39	34	30	39	33	27	22	19	15	23
		b	47	44	38	35	31	39	33	29	25	22	19	26
	TERB	a	43	43	36	35	33	38	23	26	20	20	17	21
		b	38	36	34	32	32	34	21	20	19	16	18	19
9 MARS	MBTA	a	62	56	47	41	39	49	50	42	32	25	22	34
		b	54	49	45	41	39	46	40	35	30	26	23	31
	TERB	a	46	42	43	43	40	43	27	32	26	26	23	27
		b	48	46	43	40	41	44	32	30	26	24	24	27
10 CANM	MBTA	a	67	79	79	73	69	74	55	71	68	60	54	67
		b	84	81	79	74	71	78	76	72	68	62	58	67
	TERB	a	83	78	77	73	74	77	82	71	68	62	60	67
		b	77	76	74	73	71	74	65	63	60	59	57	61
11 PSGL-Sch	TERB	a	56	63	62	59	57	59	39	45	45	42	40	46
		b	64	63	60	59	56	64	49	48	45	43	41	45

Tab. A 5: Ergebnisse der photometrischen Sorptions- und Desorptionsbestimmungen für Methabenzthiazuron
 a = Sorption b = Desorption

Boden Vorgang	Konst. d. Freundl. Gl.		Mittl. Vert.-	Ausgangskonzentration (µg/ml)					Mittelwert	Des.n. Tr. Abw.zu Des.sof. in % d. Ausg.-k.	
	k	n	Koeff.	2,5	5,0	10,0	20,0	40,0			
	Sorbiert verbl.Herb.in % d.Ausg.konz.										
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	
1 AUEN	a	4,07	1,11	3,08	26	28	26	23	22	25	
	b	6,26	1,09	5,57	13	14	12	10	10	12	
2 PODS	a	39,43	1,79	14,58	87	80	69	61	53	70	
	b	36,09	1,47	22,66	74	67	55	45	39	56	
3 REND	a	14,94	1,32	8,08	55	61	51	45	40	50	
	b	14,70	1,16	11,72	32	44	35	28	24	33	
4 PELO	a	9,67	1,31	5,12	47	44	39	34	30	39	
	b	12,62	1,42	7,93	33	27	22	19	15	23	
5 SCHW	a	16,91	1,56	6,62	63	57	48	42	34	49	
	b	18,49	1,46	11,46	47	40	32	26	20	33	
6 KBRL	a	6,06	1,26	3,41	35	33	29	26	23	29	
	b	8,48	1,24	6,40	21	18	16	14	11	16	
7 SBRE	a	8,00	1,41	3,57	42	36	31	27	23	32	
	b	10,39	1,40	6,85	27	22	18	15	11	19	
8 GRIS	a	8,87	1,38	4,17	44	41	35	30	26	35	
	b	13,32	1,63	7,59	32	27	20	16	13	22	
9 MARS	a	15,58	1,43	7,25	62	56	47	41	39	49	
	b	21,16	1,67	11,08	50	42	32	25	22	34	
10 CANM	a	30,40	1,08	26,43	67	79	79	73	69	74	
	b	42,81	1,21	33,44	55	71	68	60	54	62	
11 PSGL- Sch	a	25,44	1,62	10,02	76	67	60	50	44	60	
	b	23,17	1,47	13,84	60	49	42	33	28	42	
12 SBRE- P	a	11,89	1,51	4,77	54	45	39	34	28	40	
	b	16,27	1,56	9,87	41	31	24	20	16	26	
13 PSGL- H	a	23,57	1,45	11,25	72	67	61	54	47	60	
	b	22,91	1,19	17,94	52	53	46	39	33	45	
14 SBRE- B	a	18,82	1,41	9,19	66	62	55	49	43	55	
	b	19,64	1,34	13,01	48	45	38	31	26	38	

Tab. A 6: Ergebnisse der photometrischen Sorptions- und Desorptionsbestimmungen für Terbutryn
 a = Sorption b = Desorption

Boden Vorgang	Konst. d. Freundl. Gl.		Mittl. Vert.-	Ausgangskonzentration (µg/ml)					Mittelwert	Des.n. Tr. Abw.zu Des.sof. in % d. Ausg.-k.	
	k	n	Koeff.	1,13	2,26	4,52	9,04	18,09	wert		
				Sorbiert verbl.Herb.in % d.Ausg.konz.							
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	
1 AUEN	a	2,22	0,89	2,85	18	18	23	22	22	21	+ 1,8
	b	2,08	0,61	3,40	2	5	8	8	8	6	
2 PODS	a	26,21	1,10	23,66	74	72	73	73	68	72	+12,2
	b	42,08	1,73	34,15	73	63	63	61	54	63	
3 REND	a	9,63	1,17	7,50	51	49	45	43	41	46	+ 2,0
	b	10,53	1,12	9,54	32	30	27	25	23	27	
4 PELO	a	7,27	1,20	5,34	43	43	36	35	33	38	+ 4,4
	b	6,20	1,17	5,37	23	26	20	20	17	21	
5 SCHW	a	3,59	0,99	3,66	26	25	30	28	25	27	+ 4,7
	b	2,74	0,86	3,19	11	12	16	15	12	13	
6 KBRL	a	3,21	1,03	3,03	23	25	26	22	22	24	+ 3,2
	b	2,48	1,00	2,48	11	12	13	11	11	12	
7 SBRE	a	1,62	0,73	3,38	11	20	25	27	25	22	+ 3,6
	b	2,35	0,75	3,20	3	10	14	14	14	11	
8 GRIS	a	3,30	0,90	4,09	22	27	29	30	28	27	+ 0,8
	b	4,06	0,92	4,41	13	16	17	17	16	16	
9 MARS	a	8,02	1,07	7,16	46	42	43	43	40	43	+ 4,5
	b	8,28	1,07	7,44	27	32	26	26	23	27	
10 CANM	a	33,76	1,22	28,64	83	78	77	73	74	77	+ 1,5
	b	45,77	1,69	36,85	82	71	68	62	60	67	
11 PSGL- Sch	a	14,84	1,03	14,24	56	63	62	59	57	59	+ 7,3
	b	16,05	1,00	16,05	39	45	45	42	40	42	
12 SBRE- P	a	9,80	1,21	7,24	53	48	44	43	40	46	+ 2,5
	b	8,98	1,16	7,81	33	30	27	26	22	28	
13 PSGL- H	a	20,98	1,22	16,45	72	69	66	63	59	66	+ 7,4
	b	26,46	1,32	21,85	63	58	53	49	44	53	
14 SBRE- B	a	22,53	1,05	21,28	67	72	71	69	65	69	+ 6,1
	b	24,76	1,10	23,08	55	56	55	54	49	54	

Tab. A 7: Ergebnisse der photometrischen Sorptions- und Desorptionsbestimmungen für Chlortoluron
 a = Sorption b = Desorption

Boden Vorgang	Konst. d. Freundl. Gl.		Mittl. Vert.-	Ausgangskonzentration (µg/ml)					Mittelwert	Des.n. Tr. Abw. zu Des. sof. in % d. Ausg.-k.	
	k	n		4,25	8,29	16,30	32,66	64,42			
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
1 AUEN	a	2,34	1,29	1,08	15	14	11	10	9	12	
	b	3,31	1,32	2,00	6	9	6	5	4	6	
2 PODS	a	10,15	1,39	4,11	45	38	33	30	25	34	
	b	11,97	1,44	6,07	31	23	20	17	13	21	
3 REND	a	5,01	1,29	2,36	27	26	22	19	17	22	
	b	6,16	1,33	3,58	15	14	12	10	7	12	
4 PELO	a	3,45	1,33	1,48	21	17	15	14	11	15	
	b	4,68	1,48	2,35	12	8	7	6	4	7	
5 SCHW	a	4,92	1,54	1,49	26	20	16	14	11	17	
	b	6,76	1,61	3,08	17	11	9	8	5	10	
6 KBRL	a	2,62	1,40	0,98	16	13	10	9	8	11	
	b	4,71	1,80	1,88	11	8	6	5	3	7	
7 SBRE	a	3,31	1,55	0,97	18	14	11	10	7	12	
	b	5,10	1,99	1,83	13	7	5	6	3	7	
8 GRIS	a	3,38	1,45	1,16	19	15	13	11	8	13	
	b	4,34	1,51	2,16	11	7	7	6	4	7	
9 MARS	a	3,39	1,22	1,84	20	21	18	16	13	18	
	b	4,60	1,11	3,68	11	12	10	9	8	10	
10 CANM	a	11,86	1,13	8,45	51	52	46	46	44	48	
	b	12,92	1,10	10,55	34	35	29	29	28	31	
11 PSGLr	a	6,37	1,23	3,46	35	31	28	26	24	29	
	Sch b	9,06	1,14	7,03	24	20	18	16	16	19	
12 SBRE-	a	3,61	1,24	1,88	24	18	18	15	15	18	
	P b	5,25	1,11	4,29	15	10	11	9	10	11	
13 PSGLr	a	5,97	1,24	3,17	34	29	26	24	22	27	
	H b	9,22	1,24	6,16	25	18	15	15	14	17	
14 SBRE-	a	6,23	1,18	2,74	35	31	30	28	26	30	
	B b	7,11	1,02	6,82	21	18	17	17	17	18	

AUENLEHM (1)		KONTROLLE		GD 5% in % der Kontr.	TRIBUNIL						IGRAN 50					DICURAN							
		Ertrag Parzelle			Aufwandmengen (kg/ha) 1973 (1974)				ED50 LD50 (kg/ha) Anwendg.		Aufwandmengen (kg/ha) 1973 (1974)				ED50 LD50 (kg/ha) Anwendg.	Aufwandmengen (kg/ha) 1973 (1974)				ED50 LD50 (kg/ha) Anwendg.			
		abs. g (Anz.)	rel. zu Kontr. aller Böden		1,5 (3)	3 -	6 -	12 -	1973	1974	1,5 (1,5)	3 (3)	6 (6)	12 (12)	1973	1974	1,5 (1,5)	3 (3)	6 (6)	12 -	1973	1974	
		Erträge rel.zur Kontrolle				1973		1974		Erträge rel.zur Kontrolle				1973		1974		Erträge rel.zur Kontrolle				1973	
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	
Gerste	TM Anzahl	3,11	-	70	100	112	59	22	6,9		90	77	20	15	4,2		96	114	66	84	<12		
Weizen	TM Anzahl	0,91		25	93	111	78	78	14,2		77	67	64	57	12,7		127	112	93	82	<12		
Senf 1	TM Anzahl																						
Senf 2	TM Anzahl	17,35 (47,25)	179* (110)	10 (10)	35 (64)	2 (7)			1,3 (1,8)		97 (98)	77 (99)	6 (13)		3,7 (4,8)		30 (51)	20 (5)			1,9 (1,5)		
Senf 3	TM Anzahl	8,99 (43,00)	111 (98)	20 (11)	56 (39)	6 (2)			1,6 (1,3)		104 (103)	131 (106)	170 (88)		8,4 (6,8)		130 (69)	9 (6)			2,3 (1,8)		
Senf 4	TM Anzahl	5,47 (30,50)	74* (81)*	25 (28)	78 (95)	10 (20)			2,0 (2,4)		106 (106)	106 (114)	119 (114)	22 (25)	10,0 (10,2)		109 (113)	74 (62)			3,5 (3,3)		
Senf 5	TM Anzahl	1,21 (40,25)	135* (97)	22 (24)	99 (109)	63 (99)	14 (38)		3,5 (5,5)		102 (99)	82 (96)	104 (103)	95 (96)	>12 >12		73 (87)	92 (109)	58 (80)	12 (29)	6,6 (8,9)		
Senf 6	TM Anzahl	15,96 (43,75)	112* (107)	20 (17)	99 (99)	77 (79)	3 (7)		3,6 (3,8)		102 (106)	97 (104)	96 (98)	102 (102)			93 (102)	98 (101)	103 (95)	45 (45)	11,6 (11,6)		
Senf 7	TM Anzahl	7,85 (30,00)	63* (82)	40 (29)	5 (8)	73 (118)	20 (27)	<1 (1)	4,1 <2,3 (5,2) (<2,3)		102 (91)	18 (14)			2,5 (2,2)		45 (33)	4 (27)		128 (108)	>12 >12 (1,9)		
Senf 8	TM Anzahl	11,06 (36,00)	76* (95)	36 (25)	17 (10)	93 (82)	107 (110)	5 (18)	9,0 <2,4 (9,8) (<2,3)		98 (98)	80 (72)	34 (33)		4,7 (4,5)		44 (62)	<1 (3)		80 (77)	1,4 (1,6)		
Senf 9	TM Anzahl	7,55 (28,75)	82 (88)	36 (29)	7 (13)	103 (93)	84 (109)	3 (13)	7,6 <2,3 (9,5) (<2,4)		112 (106)	113 (108)	148 (123)	1 (2)	8,4 (8,6)		126 (102)	17 (27)	35 (27)	131 (129)	2,4 (2,6)		
Senf 10	TM Anzahl	8,32 (37,00)	115 (106)	51 (32)	11 (5)	100 (103)	138 (105)	3 (5)	8,7 <2,4 (9,0) (<2,3)		97 (99)	77 (91)	84 (93)	353 (104)	>16,8 (>16,8)		87 (97)	266 (76)	65 (32)	56 (97)	7,0 (4,5)		
Senf 11	TM Anzahl	3,87 (38,00)	73* (96)	32 (31)	72 (79)	113 (108)	120 (110)	108 (106)	>12 >3,5 (>12) (>3,6)		95 (100)	112 (111)	105 (116)	112 (113)			98 (111)	104 (114)	101 (111)	95 (112)	>6 (>6)		

* = Mehr-oder Minderertrag der Kontrollen gegenüber den anderen Böden bei 5% gesichert

PODSOL (2)		KONTROLLE		GD 5% in % der Kontr.	TRIBUNIL					IGRAN 50					DICURAN							
		Ertrag Parzelle			Aufwandsmengen (kg/ha) 1973 (1974)				ED ₅₀ LD ₅₀ (kg/ha) Anwendg.	Aufwandsmengen (kg/ha) 1973 (1974)				ED ₅₀ LD ₅₀ (kg/ha) Anwendg.	Aufwandsmengen (kg/ha) 1973 (1974)				ED ₅₀ LD ₅₀ (kg/ha) Anwendg.			
		abs.	rel. zu Kontr. aller Böden		1,5 (3)	3 (6)	6 (12)	12 -		1,5 (1,5)	3 (3)	6 (6)	12 (24)		1,5 (3)	3 (6)	6 -	12 -				
		(Anz.)			Erträge rel.zur Kontrolle				1973	1974	Erträge rel.zur Kontrolle				1973	1974	Erträge rel.zur Kontrolle				1973	1974
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23
Gerste	TM	17,10	83	38	112	94	120	80			110	99	109	96			95	88	95	95		
	Anzahl	(44,50)	(104)	(7)	(96)	(96)	(100)	(98)			(97)	(94)	(94)	(93)			(98)	(96)	(94)	(94)		
Weizen	TM	39,23	96	43	84	85	96	80			103	109	108	95			106	105	100	101		
	Anzahl	(41,00)	(97)	(9)	(105)	(105)	(104)	(101)			(109)	(105)	(106)	(104)			(109)	(101)	(107)	(101)		
Senf 1	TM			19	28	5		<1,3			16	2		<1,2			100	49	15	1	3,0	
	Anzahl																					
Senf 2	TM	4,80	50*	49	90	90	78	24	8,7		104	98	106	92	>15,5		104	75	46	9	5,5	
	Anzahl	(39,50)	(92)	(25)	(90)	(85)	(78)	(32)	(9,1)		(97)	(89)	(106)	(98)	(>16,6)		(92)	(72)	(44)	(12)	(5,2)	
Senf 3	TM	7,21	89	14	100	101	69		6,8		106	111	107	91	>15,3		91	84	60	3	6,6	
	Anzahl	(41,00)	(94)	(16)	(97)	(99)	(60)		(6,5)		(105)	(106)	(112)	(97)	(>16,3)		(98)	(76)	(34)	(4)	(4,7)	
Senf 4	TM	6,77	74*	23	97	71	72	26	8,5		93	103	86	74	>13,8		96	70	38	10	4,7	
	Anzahl	(39,00)	(103)	(20)	(97)	(85)	(79)	(43)	(10,4)		(90)	(98)	(87)	(88)	(>15,2)		(97)	(79)	(58)	(13)	(6,6)	
Senf 5	TM	0,90	101	21	80	96	89	84	14,7		102	78	78	78	>14,2		77	88	81	47	11,0	
	Anzahl	(45,00)	(109)	(15)	(99)	(103)	(104)	(99)	(16,8)		(105)	(99)	(82)	(100)	(>16,8)		(96)	(102)	(98)	(69)	(13,5)	
Senf 6	TM	11,29	79*	16	102	93	92	44	11,0		97	90	101	103			97	91	74	7	7,3	
	Anzahl	(37,75)	(92)	(18)	(98)	(101)	(102)	(59)	(12,6)		(101)	(83)	(87)	(91)			(109)	(99)	(80)	(8)	(7,7)	
Senf 7	TM	8,69	69*	44	69	15	98		16,7 3,7		117	89	27		4,6		88	48	119	113	>16,8 5,6	
	Anzahl	(27,50)	(75)	(55)	(77)	(19)		(114)	(16,8) (4,1)		(121)	(95)	(29)		(4,9)		(109)	(51)	(106)	(71)	(>13,8) (6,0)	
Senf 8	TM	13,39	92	24	87	93	13	66	13,2 8,9		106	88	100	26	17,9		66	40	70	56	>12,8 4,4	
	Anzahl	(34,00)	(90)	(29)	(110)	(107)	(15)	(68)	(13,5) (9,6)		(96)	(77)	(83)	(29)	(13,1)		(70)	(38)	(68)	(66)	(>13,2) (4,5)	
Senf 9	TM	6,17	67*	26	82	86	2	89	7,6		123	96	47	9	5,8		97	44	112	90	5,6	
	Anzahl	(22,50)	(69)*	(34)	(100)	(130)	(2)	(116)	(8,6)		(156)	(102)	(44)	(11)	(5,6)		(122)	(47)	(131)	(121)	(5,8)	
Senf 10	TM	9,12	126	48	133	99	89		8,4		88	130	197	320	>24		121	199	81	118	>8,4	
	Anzahl	(27,25)	(78)	(27)	(111)	(96)		(109)	(8,1)		(106)	(116)	(114)	(118)	(1,24)		(121)	(108)	(90)	(95)	(8,4)	
Senf 11	TM	2,98	56*	26	85	78	26	94	9,0		87	91	60	82			76	47	78	63	5,4	
	Anzahl	(45,00)	(114)	(37)	(90)	(99)	(25)	(96)	(10,3)		(70)	(82)	(53)	(88)			(87)	(47)	(76)	(70)	(5,6)	

* = Mehr- oder Minderertrag der Kontrollen gegenüber den anderen Böden bei 5% gesichert

RENZDINA (3)		KONTROLLE		GD 5% in % der Kontr.	T R I B U N I L						I G R A N 5 0					D I C U R A N								
		Ertrag Parzelle			Aufwandmengen (kg/ha) 1973 (1974)				ED ₅₀ LD ₅₀ (kg/ha) Anwendg.		Aufwandmengen (kg/ha) 1973 (1974)				ED ₅₀ LD ₅₀ (kg/ha) Anwendg.		Aufwandmengen (kg/ha) 1973 (1974)				ED ₅₀ LD ₅₀ (kg/ha) Anwendg.			
		abs. g (Anz.)	rel. zu Kontr. aller Böden		3	6	12	24	3	6	12	24	3	6	12	24	3	6	12	24	3	6	12	24
					Erträge rel.zur Kontrolle	1973		1974		Erträge rel.zur Kontrolle		1973		1974		Erträge rel.zur Kontrolle		1973		1974				
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23		
Gerste	TM	12,34	60*	22	83	97	82	69	> 27		115	109	78	51	24,1		83	91	84	94				
	Anzahl	(43,00)	(101)	(10)	(99)	(101)	(99)	(98)	(98)		(100)	(103)	(97)	(77)	>28,0		(100)	(99)	(93)	(98)				
Weizen	TM	21,97	54*	20	78	90	80	87			100	93	74	58	>25,0		88	88	82	77				
	Anzahl	(41,50)	(98)	(14)	(106)	(104)	(99)	(101)			(104)	(98)	(96)	(64)	>25,0		(104)	(95)	(99)	(96)				
Senf 1	TM			13	27	15	2		2,4		16	2	4		<2,5		100	56	22		7,0			
	Anzahl																							
Senf 2	TM	12,68	131*	12	22	1			2,1		81	16			4,1		20	1			2,1			
	Anzahl	(45,50)	(106)	(15)	(62)	(3)			(3,3)		(93)	(40)			(5,3)		(36)	(3)			(2,5)			
Senf 3	TM	9,05	112	14	46	1			2,9		117	154	18		9,8		52	1			3,1			
	Anzahl	(46,50)	(106)	(6)	(40)	(2)			(2,7)		(99)	(101)	(15)		(9,6)		(34)	(3)			(2,5)			
Senf 4	TM	7,84	105	15	77	5			3,7		107	121	114		16,8		84	22			4,4			
	Anzahl	(46,25)	(122)*	(10)	(86)	(17)			(4,3)		(100)	(96)	(86)		(15,0)		(88)	(26)			(4,7)			
Senf 5	TM	0,66	74	24	118	71	3		7,0		91	92	98	126	>24,0		118	88	11	2	8,4			
	Anzahl	(42,25)	(102)	(13)	(95)	(83)	(4)		(7,7)		(91)	(92)	(98)	(93)	>24,0		(97)	(98)	(12)	(2)	(9,4)			
Senf 6	TM	15,45	109	13	106	44	<1		5,6		107	109	120	128			118	109	30	9	10,5			
	Anzahl	(38,75)	(94)	(13)	(114)	(68)	(4)		(7,0)		(113)	(105)	(103)	(107)			(115)	(112)	(33)	(8)	(10,7)			
Senf 7	TM	11,23	90	28	18	38		5,4	2,0		74	8			3,7		49	5	123	36	21,7	3,0		
	Anzahl	(36,00)	(99)	(26)	(28)	(59)		(6,4)	(2,3)		(75)	(10)			(3,8)		(63)	(10)	(77)	(29)	(17,3)	(3,4)		
Senf 8	TM	13,02	89	32	4	122	16		9,6	1,7	105	84	5		7,8		6		110	94	<2,0			
	Anzahl	(40,00)	(107)	(25)	(17)	(106)	(47)		(11,7)	(2,0)	(102)	(68)	(5)		(7,1)		(18)		(103)	(76)	(2,0)			
Senf 9	TM	9,28	101	15	1	69	3		6,9	1,6	101	113	1		8,4		62		101	96	3,2			
	Anzahl	(38,75)	(119)	(17)	(4)	(71)	(12)		(7,5)	(1,7)	(106)	(87)	(3)		(7,7)		(54)		(103)	(86)	(3,1)			
Senf 10	TM	5,97	82	91	58	154	33		10,7	3,2	91	121	61	128	>24,0		245	64	87	193	7,0			
	Anzahl	(39,75)	(114)	(34)	(35)	(90)	(24)		(9,3)	(2,6)	(103)	(103)	(102)	(36)	(21,5)		(94)	(32)	(96)	(95)	(5,0)			
Senf 11	TM	7,09	134*	20	81	104	85		14,7	>3,6	110	100	89	107			94	105	110	111	>6,0			
	Anzahl	(45,67)	(116)	(13)	(82)	(99)	(78)		(14,2)	(>3,6)	(96)	(98)	(96)	(93)			(96)	(93)	(97)	(100)	>6,0			

*= Mehr- oder Minderertrag der Kontrollen gegenüber den anderen Böden bei 5% gesichert

PELOSOL (4)		KONTROLLE		GD 5% in % der Kontr.	T R I B U N I L				I G R A N 50				D I C U R A N										
		Ertrag Parzelle			Aufwandmengen (kg/ha) 1973 (1974)		ED ₅₀ LD ₅₀ (kg/ha) Anwendg.		Aufwandmengen (kg/ha) 1973 (1974)		ED ₅₀ LD ₅₀ (kg/ha) Anwendg.		Aufwandmengen (kg/ha) 1973 (1974)		ED ₅₀ LD ₅₀ (kg/ha) Anwendg.								
		abs. g (Anz.)	rel. zu Kontr. aller Böden		3	6	12	24	3	6	12	24	3	6	12	24	3	6	12	24			
		Erträge rel.zur Kontrolle				1973 1974				Erträge rel.zur Kontrolle				1973 1974									
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	
Gerste	TM Anzahl	22,83 (41,50)	111 (97)	30 (17)	90 (100)	86 (95)	77 (98)	60 (98)	>26,0		100 (93)	95 (96)	63 (84)	29 (66)	15,1 (>26,0)		82 (100)	98 (101)	95 (101)	92 (99)			
Weizen	TM Anzahl	41,37 (40,50)	101 (96)	39 (11)	113 (99)	104 (101)	95 (103)	95 (103)			94 (97)	86 (99)	75 (100)	48 (65)	2,1 (>26,0)		97 (100)	90 (101)	76 (101)	68 (99)			
Senf 1	TM Anzahl			34	63	20	5		3,7		3	3		<2,0		100	77	82			14,5		
Senf 2	TM Anzahl	14,90 (47,00)	154* (109)	11 (12)	14 (30)	1			1,6 (2,5)		78 (92)	5 (12)			3,8 (4,3)		11 (14)					1,5 (1,6)	
Senf 3	TM Anzahl	5,60 (41,75)	69* (95)	31 (10)	22 (18)				2,1 (2,0)		147 (108)	253 (105)	8 (2)		9,1 (8,6)		97 (32)	2 (1)				4,2 (2,5)	
Senf 4	TM Anzahl	7,33 (34,75)	99 (92)	22 (21)	35 (55)	4 (6)			2,5 (3,1)		98 (103)	96 (98)	32 (25)		10,6 (10,2)		72 (79)	24 (24)				4,1 (4,4)	
Senf 5	TM Anzahl	0,83 (41,50)	93 (100)	28 (19)	89 (96)	31 (49)	2 (2)		4,8 (6,0)		108 (98)	127 (99)	53 (92)	5 (61)	24,8 (26,0)		116 (96)	65 (81)	10 (17)	1 (1)		7,0 (8,4)	
Senf 6	TM Anzahl	15,52 (38,25)	109 (93)	18 (21)	91 (86)	18 (65)	1 (7)		4,5 (6,9)		95 (99)	103 (96)	94 (99)	106 (113)	>24,0 (>24,0)		107 (94)	116 (99)	46 (52)	3 (30)		11,6 (13,1)	
Senf 7	TM Anzahl	13,48 (39,75)	107 (109)	15 (9)	<1 (1)	25 (28)			4,5 <1,5 (4,7) (<1,5)		85 (81)	76 (55)	13 (11)		3,8 (3,2)		15 (16)	<1 (1)	125 (75)	5 (5)		18,4 (14,7)	1,7 (1,2)
Senf 8	TM Anzahl	16,62 (37,50)	114* (99)	23 (16)		126 (109)	5 (17)		9,0 <1,5 (9,7) (<1,5)		110 (116)	98 (101)	50 (36)	<1 (1)	6,0 (5,4)		4 (5)		87 (101)	95 (74)		<1,5 (<1,5)	
Senf 9	TM Anzahl	8,09 (32,25)	88 (99)	20 (23)	<1 (1)	95 (95)	10 (17)		8,8 <1,5 (9,2) (<1,5)		117 (115)	117 (101)	145 (99)		8,4 (8,4)		30 (31)		118 (98)	152 (111)		2,5 (2,5)	
Senf 10	TM Anzahl	5,15 (38,50)	71 (110)	78 (21)	1	107 (100)	105 (12)		16,8 <1,5 (9,4) (<1,5)		47 (94)	62 (95)	101 (103)	500 (108)	>12,0 (>12,0)		347 (107)	220 (61)	63 (108)	84 (97)		>6,0 (6,6)	
Senf 11	TM Anzahl	8,71 (44,00)	164* (111)	18 (22)		75 (102)	35 (47)		9,3 <1,5 (11,7) (<1,5)		84 (98)	80 (102)	70 (95)	86 (105)			80 (103)	80 (102)	74 (98)	76 (102)		>6,6 (>6,6)	

* = Mehr- oder Minderertrag der Kontrollen gegenüber den anderen Böden bei 5% gesichert

SCHWARZERDE (5)	KONTROLLE			GD 5% in % der Kont.	T R I B U N I L						I G R A N 50				D I C U R A N							
	Ertrag Parzelle		rel. zu Kontr. aller Böden		Aufwandmengen (kg/ha) 1973 (1974)				ED ₅₀ LD ₅₀ (kg/ha) Anwendg.	Aufwandmengen (kg/ha) 1973 (1974)				ED ₅₀ LD ₅₀ (kg/ha) Anwendg.	Aufwandmengen (kg/ha) 1973 (1974)				ED ₅₀ LD ₅₀ (kg/ha) Anwendg.			
	abs. g (Anz.)	rel.			1,5	3	6	12		1,5	3	6	12		1,5	3	6	12				
					(1,5)	(3)	-	-		(1,5)	(3)	(6)	(12)		(1,5)	(3)	-	-				
			Erträge rel.zur Kontrolle				Erträge rel.zur Kontrolle				Erträge rel.zur Kontrolle				1973 1974							
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23
Gerste	TM	20,11	97	20	100	106	95	79			121	111	111	81			103	118	113	97		
	Anzahl	(43,50)	(102)	(13)	(97)	(100)	(100)	(102)			(106)	(100)	(100)	(94)			(94)	(99)	(102)	(99)		
Weizen	TM	41,15	101	18	100	93	85	86			102	98	105	92			102	99	100	105		
	Anzahl	(45,00)	(107)	(7)	(98)	(97)	(91)	(99)			(100)	(100)	(98)	(94)			(96)	(98)	(96)	(99)		
Senf 1	TM			19	100	9			2,3		13				<1,2		86	33	1			2,6
	Anzahl																					
Senf 2	TM	6,71	69*	25	83	50	7		3,0		94	95	21		4,7		69	8				1,8
	Anzahl	(46,25)	(108)	(17)	(96)	(69)	(16)		(3,7)		(95)	(95)	(43)		(5,6)		(75)	(14)				(2,0)
Senf 3	TM	8,47	105	13	88	43	3		2,7		103	96	111	1	8,4		73	6				1,8
	Anzahl	(46,50)	(106)	(12)	(99)	(39)	(4)		(2,7)		(104)	(95)	(81)	(1)	(7,3)		(71)	(6)				(1,8)
Senf 4	TM	8,53	115	10	86	51	8	<1	3,0		103	97	94	8	8,4		62	19	1			1,8
	Anzahl	(41,25)	(109)	(13)	(101)	(96)	(22)	(1)	(4,8)		(108)	(102)	(96)	(16)	(9,3)		(81)	(32)	(2)			(2,4)
Senf 5	TM	1,16	130	32	90	102	70	9	7,2		105	97	98	101	>16,8		98	84	21	4		4,4
	Anzahl	(44,75)	(108)	(17)	(94)	(106)	(94)	(14)	(9,0)		(106)	(103)	(101)	(103)	(>16,8)		(102)	(105)	(32)	(5)		(5,3)
Senf 6	TM	11,83	83*	10	105	104	49	5	6,0		107	98	103	113			106	98	23	1		5,0
	Anzahl	(48,50)	(118)*	(8)	(94)	(97)	(57)	(9)	(6,6)		(97)	(97)	(96)	(95)			(92)	(94)	(18)	(2)		(4,7)
Senf 7	TM	13,98	111	20	33	5	62	2	6,6 1,3		92	56	4		3,2		83	33	88	1		7,6 2,5
	Anzahl	(46,75)	(128)*	(19)	(32)	(8)	(54)	(2)	(6,2) (1,4)		(78)	(37)	(4)		(2,4)		(75)	(32)	(55)	(2)		(6,2) (2,2)
Senf 8	TM	15,57	107	18	39	14	94	19	9,3 1,2		103	95	69	4	6,9		46	1	100	9		9,2 1,4
	Anzahl	(40,25)	(107)	(26)	(73)	(27)	(107)	(55)	(12,4) (2,1)		(98)	(90)	(60)	(2)	(6,6)		(76)	(5)	(110)	(25)		(10,0) (1,8)
Senf 9	TM	11,26	122*	15	43	7	78	10	7,8 1,4		101	97	62	1	6,5		73	2	94	10		9,2 1,8
	Anzahl	(37,50)	(115)	(24)	(77)	(22)	(103)	(31)	(10,5) (2,1)		(107)	(109)	(84)	(2)	(7,5)		(97)	(10)	(101)	(37)		(11,0) (2,3)
Senf 10	TM	6,12	84	87	147	24	116	25	10,2 2,5		96	100	141	567	>16,8		162	71	114	83		>14,4 3,9
	Anzahl	(27,25)	(78)	(48)	(100)	(37)	(108)	(13)	(9,5) (2,8)		(111)	(128)	(143)	(140)	(>16,8)		(143)	(26)	(122)	(40)		(11,0) (2,6)
Senf 11	TM	2,61	53*	48	103	49	112	84	>12,0 3,0		93	103	130	138			125	92	125	93		>12,0 >3,0
	Anzahl	(31,67)	(80)	(42)	(98)	(54)	(114)	(96)	(>12,0) (3,1)		(107)	(104)	(120)	(122)			(141)	(123)	(122)	(124)		(>12,0) (>3,0)

* = Mehr- oder Minderertrag der Kontrollen gegenüber den anderen Böden bei 5% gesichert

Tab. A 13: Ergebnisse des Kleinparzellenversuches

KALKSTEIN- BRAUNLEHM (6)		KONTROLLE		GD 5% in % der Kontr.	T R I B U N I L						I G R A N 50						D I C U R A N						
		Ertrag Parzelle			Aufwandmengen (kg/ha) 1973 (1974)				ED ₅₀ LD ₅₀ (kg/ha) Anwendg.		Aufwandmengen (kg/ha) 1973 (1974)				ED ₅₀ LD ₅₀ (kg/ha) Anwendg.		Aufwandmengen (kg/ha) 1973 (1974)				ED ₅₀ LD ₅₀ (kg/ha) Anwendg.		
		abs. g (Anz.)	rel. zu Kontr. aller Böden		1,5 (1,5)	3 (3)	6 -	12 -	1973	1974	1,5 (1,5)	3 (3)	6 (6)	12 (12)	1973	1974	1,5 (1,5)	3 (3)	6 (6)	12 -	1973	1974	
		Erträge rel.zur Kontrolle				1973		1974		Erträge rel.zur Kontrolle				1973		1974		Erträge rel.zur Kontrolle				1973	
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	
Gerste	TM	18,29	89	25	71	85	79	65			81	89	75	71			96	91	89	92			
	Anzahl	(40,50)	(95)	(17)	(99)	(101)	(104)	(101)			(99)	(99)	(105)	(87)			(112)	(99)	(104)	(105)			
Weizen	TM	32,60	80	23	99	92	85	90			100	118	109	78			108	92	115	106			
	Anzahl	(42,00)	(99)	(9)	(93)	(98)	(96)	(98)			(101)	(98)	(99)	(95)			(106)	(100)	(99)	(101)			
Senf 1	TM			34	96	42	14	1	2,8		25	14	1		1,2		100	40	41	14		2,8	
	Anzahl																						
Senf 2	TM	6,92	71	23	55	5	<1		1,6		90	63			3,3		73	4				1,8	
	Anzahl	(42,00)	(98)	(17)	(78)	(16)	(1)		(2,0)		(113)	(74)			(3,5)		(86)	(7)				(2,0)	
Senf 3	TM	6,57	81	16	106	14	<1		2,4		93	116	101		8,4		94	58	<1			3,2	
	Anzahl	(48,00)	(110)	(10)	(88)	(9)	(1)		(2,1)		(91)	(96)	(55)		(6,2)		(87)	(23)	(1)			(2,3)	
Senf 4	TM	6,52	88	21	101	13	1		2,4		94	102	91		7,7		97	61	6			3,3	
	Anzahl	(38,50)	(102)	(20)	(100)	(31)	(5)		(2,7)		(97)	(99)	(89)		(7,7)		(90)	(69)	(10)			(3,7)	
Senf 5	TM	1,09	122	27	96	91	23	2	4,7		108	96	99	109	>16,8		95	99	61	13		7,0	
	Anzahl	(42,25)	(102)	(16)	(106)	(102)	(46)	(3)	(5,8)		(103)	(99)	(104)	(108)	(>16,8)		(98)	(100)	(93)	(22)		(9,3)	
Senf 6	TM	11,40	80	20	92	80	5		3,8		91	114	99	124			105	114	125	70		13,4	
	Anzahl	(35,00)	(85)	(15)	(98)	(96)	(31)		(5,2)		(94)	(99)	(101)	(99)			(96)	(98)	(109)	(64)		(13,3)	
Senf 7	TM	11,69	95	21	95	1	3		4,4	2,0	86	19	5		2,2		46	1	92		>15,4	1,4	
	Anzahl	(42,25)	(116)	(16)	(83)	(1)	(5)		(4,5)	(1,8)	(59)	(12)	(2)		(1,7)		(44)	(1)	(66)		(13,3)	(1,4)	
Senf 8	TM	15,04	103	18	29	1	105	2	8,6	1,3	88	48	1		2,7		27	2	106		>12,0	1,2	
	Anzahl	(44,25)	(117)	(13)	(61)	(5)	(95)	(13)	(9,0)	(1,7)	(89)	(49)	(6)		(3,0)		(46)	(2)	(103)		(>12,0)	(1,4)	
Senf 9	TM	8,01	87	21	92	3	79	2	7,4	2,0	91	102	32		5,3		121	8	<1	109		2,3	
	Anzahl	(34,00)	(104)	(21)	(115)	(6)	(91)	(12)	(8,6)	(2,3)	(100)	(90)	(35)		(5,1)		(119)	(13)	(1)	(108)		(2,4)	
Senf 10	TM	3,34	46	103	129	4	152	5	9,0	2,2	100	129	460	472	>16,8		88	444	26	99		5,2	
	Anzahl	(38,50)	(110)	(19)	(99)	(1)	(86)	(1)	(7,5)	(2,1)	(88)	(102)	(105)	(92)	(>15,4)		(84)	(82)	(7)	(102)		(3,9)	
Senf 11	TM	3,72	70	20	85	3	91	24	9,4	2,2	89	102	118	113			103	104	88	97		>6,0	
	Anzahl	(41,00)	(104)	(13)	(106)	(7)	(109)	(26)	(10,4)	(2,3)	(112)	(110)	(111)	(107)			(112)	(116)	(100)	(106)		(>6,0)	

* = Mehr- oder Minderertrag der Kontrollen gegenüber den anderen Böden bei 5% gesichert

SANDBRAUNERDE (7)		KONTROLLE		GD 5% in % der Kontr.	TRIBUNIL						IGRAN 50						DICUPAN					
		Ertrag Parzelle			Aufwandsmengen (kg/ha) 1973 (1974)				ED ₅₀ LD ₅₀ (kg/ha) Anwendg.		Aufwandsmengen (kg/ha) 1973 (1974)				ED ₅₀ LD ₅₀ (kg/ha) Anwendg.		Aufwandsmengen (kg/ha) 1973 (1974)				ED ₅₀ LD ₅₀ (kg/ha) Anwendg.	
		abs. g (Anz.)	rel. zu Kontr. aller Böden		1,5 (3)	3 -	6 -	12 -	1973	1974	1,5 (1,5)	3 (3)	6 (6)	12 (12)	1973	1974	1,5 (1,5)	3 (3)	6 -	12 -	1973	1974
					Erträge rel.zur Kontrolle				1973 1974		Erträge rel.zur Kontrolle				1973 1974		Erträge rel.zur Kontrolle				1973 1974	
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23
Gerste	TM	21,18	106	32	109	93	82	61	>12,0		122	114	103	52	12,0		112	96	97	93		
	Anzahl	(41,50)	(97)	(28)	(105)	(101)	(93)	(99)			(101)	(96)	(89)	(69)	(>12,0)		(89)	(92)	(89)	(94)		
Weizen	TM	43,44	105	40	98	106	103	75			102	107	102	85			112	111	104	79		
	Anzahl	(40,50)	(96)	(27)	(107)	(104)	(98)	(101)			(102)	(101)	(99)	(88)			(94)	(93)	(91)	(93)		
Senf 1	TM			25	8				<1,2						<1,0		100	34			2,7	
	Anzahl																					
Senf 2	TM	8,28	85	27	69	3			1,7		109	99	66	4	6,8		66	12			1,8	
	Anzahl	(39,25)	(91)	(14)	(94)	(8)			(2,2)		(105)	(101)	(78)	(9)	(7,8)		(78)	(17)			(2,0)	
Senf 3	TM	8,61	106	20	83	1			1,9		100	93	110	65	13,8		97	62	1		3,3	
	Anzahl	(43,50)	(99)	(14)	(69)	(3)			(1,7)		(100)	(97)	(102)	(20)	(10,0)		(78)	(17)	(1)		(2,0)	
Senf 4	TM	9,33	126*	13	76	12	1		1,9		99	87	79	45	11,0		70	49	3		3,0	
	Anzahl	(40,25)	(106)	(14)	(91)	(24)	(4)		(2,4)		(96)	(94)	(86)	(65)	(15,0)		(88)	(68)	(6)		(3,6)	
Senf 5	TM	0,97	108	19	107	78	44	6	5,1		107	116	99	103	>12,0		98	102	44	11	5,6	
	Anzahl	(46,00)	(111)	(20)	(98)	(88)	(66)	(24)	(7,7)		(108)	(102)	(98)	(97)	(>12,0)		(105)	(98)	(57)	(10)	(6,8)	
Senf 6	TM	15,54	112*	16	89	51	21	<1	3,0		100	95	97	101			96	96	52	1	6,2	
	Anzahl	(39,25)	(96)	(17)	(94)	(71)	(14)	(1)	(3,8)		(101)	(94)	(110)	(103)			(110)	(107)	(48)	(1)	(5,8)	
Senf 7	TM	16,72	133*	18		82	45		5,6 <1,5		90	71	5		3,6		66	8	99	79	14,3	1,8
	Anzahl	(39,50)	(108)	(23)		(85)	(29)		(4,7) <1,5)		(89)	(69)	(6)		(3,5)		(48)	(9)	(103)	(46)	(11,6)	(1,4)
Senf 8	TM	16,75	115*	28	17	89	109	43	11,3 <2,4		95	87	112	40	11,0		42	11	91	64	13,3	1,3
	Anzahl	(42,50)	(113)	(23)	(17)	(86)	(86)	(51)	(12,0) <2,4)		(85)	(85)	(79)	(24)	(8,6)		(46)	(8)	(98)	(84)	(14,7)	(1,4)
Senf 9	TM	11,54	125*	16	8	72	65	13	7,2 <2,3		91	87	59	14	7,3		49	7	86	71	>13,8	1,5
	Anzahl	(38,75)	(119)	(23)	(11)	(80)	(85)	(34)	(9,8) <2,4)		(101)	(92)	(77)	(21)	(8,3)		(69)	(17)	(86)	(92)	(>15,5)	(1,9)
Senf 10	TM	9,64	133	39	17	105	94	16	9,2 <2,4		77	94	151	318	>12,0		161	82	89	100	4,7	
	Anzahl	(38,75)	(111)	(22)	(3)	(95)	(74)	(4)	(7,2) <2,2)		(81)	(94)	(103)	(108)	(>12,0)		(84)	(15)	(74)	(64)	(2,1)	
Senf 11	TM	4,77	90	34	41	58	78	60	12,9 2,8		86	87	94	100			90	50	89	84	3,0	
	Anzahl	(43,33)	(110)	(31)	(37)	(63)	(95)	(73)	(14,0) (2,8)		(84)	(88)	(84)	(98)			(81)	(70)	(93)	(95)	(4,7)	

* = Mehr- oder Minderertrag der Kontrollen gegenüber den anderen Böden bei 5% gesichert

GRISERDE (8)	KONTROLLE		GD 5% in der Kontr.	T R I B U N I L						I G R A N 50						D I C U R A N						
	Ertrag Parzelle			Aufwandmengen (kg/ha) 1973 (1974)			ED ₅₀ LD ₅₀ (kg/ha) Anwendg.			Aufwandmengen (kg/ha) 1973 (1974)			ED ₅₀ LD ₅₀ (kg/ha) Anwendg.			Aufwandmengen (kg/ha) 1973 (1974)			ED ₅₀ LD ₅₀ (kg/ha) Anwendg.			
	abs. g (Anz.)	rel. zu Kontr. aller Böden		1,5 (1,5)	3 (3)	6 -	12 -	1,5 (1,5)	3 (3)	6 (6)	12 (12)	1,5 (1,5)	3 (3)	6 (6)	12 -	1,5 (1,5)	3 (3)	6 (6)	12 -			
	Erträge rel.zur Kontrolle			1973			1974			Erträge rel.zur Kontrolle			1973			1974						
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23
Gerste	TM	20,31	98	16	104	108	96	79			110	116	105	66			118	92	111	92		
	Anzahl	(44,50)	(104)	(12)	(94)	(98)	(91)	(96)			(97)	(98)	(93)	(75)			(98)	(97)	(96)	(94)		
Weizen	TM	45,85	112	25	78	97	83	71			102	98	93	78			94	90	83	68		
	Anzahl	(44,00)	(104)	(10)	(93)	(97)	(93)	(106)			(95)	(101)	(100)	(91)			(97)	(97)	(93)	(98)		
Senf 1	TM			51	45				1,3		48				1,4		100	16			2,4	
	Anzahl																					
Senf 2	TM	6,51	67*	25	72	13	3		1,9		111	98	64	1	6,6		41	4			1,3	
	Anzahl	(38,50)	(90)	(20)	(101)	(34)	(5)		(2,7)		(114)	(108)	(95)	(5)	(8,4)		(94)	(9)			(2,2)	
Senf 3	TM	7,24	89	15	74	2			1,8		100	105	116	11	9,4		110	18			2,5	
	Anzahl	(38,00)	(87)*	(16)	(80)	(1)			(1,8)		(97)	(114)	(112)	(9)	(9,3)		(86)	(11)			(2,1)	
Senf 4	TM	5,73	77*	22	84	32	1		2,4		113	102	101	47	11,6		92	56	1		3,2	
	Anzahl	(28,25)	(75)*	(23)	(99)	(65)	(3)		(3,4)		(118)	(117)	(109)	(85)	(14,7)		(102)	(74)	(3)		(3,5)	
Senf 5	TM	0,50	56*	40	140	156	70	2	6,8		138	118	114	172			154	156	64	14	7,2	
	Anzahl	(28,75)	(69)*	(26)	(124)	(150)	(88)	(3)	(7,8)		(141)	(125)	(115)	(146)			(138)	(143)	(97)	(12)	(9,1)	
Senf 6	TM	9,53	67*	37	98	126	51	5	6,0		125	99	92	141			119	115	99	36	10,7	
	Anzahl	(31,50)	(77)*	(30)	(113)	(145)	(48)	(6)	(5,7)		(131)	(90)	(102)	(127)			(116)	(125)	(111)	(12)	(9,4)	
Senf 7	TM	13,72	109	17	77	1	101	1	8,4	1,7	97	91	17		4,4		80	19	2	81	>14,4	2,1
	Anzahl	(26,00)	(71)*	(22)	(86)	(3)	(88)	(3)	(7,8)	(1,9)	(106)	(77)	(24)		(4,2)		(88)	(22)	(3)	(72)	>13,7)	(2,3)
Senf 8	TM	15,37	105	22	87	48	55	42	7,6	2,8	104	104	131	55	12,3		47	15	1	83	1,4	
	Anzahl	(33,00)	(87)	(20)	(109)	(52)	(111)	(65)	(13,8)	(3,1)	(113)	(126)	(111)	(48)	(11,7)		(60)	(15)	(1)	(96)	(1,8)	
Senf 9	TM	9,78	106	20	87	11	75	13	7,8	1,8	105	96	43	7	5,4		57	3	<1	69	1,6	
	Anzahl	(27,00)	(83)	(25)	(93)	(33)	(104)	(36)	(10,4)	(2,6)	(104)	(106)	(52)	(19)	(6,4)		(96)	(8)	(1)	(101)	(2,2)	
Senf 10	TM	8,25	114	47	137	51	120	16	9,6	3,1	94	121	205	351	>17,0		194	128	6	139	4,5	
	Anzahl	(29,75)	(85)	(18)	(103)	(13)	(103)	(8)	(9,2)	(2,4)	(95)	(107)	(103)	(124)	(>17,0)		(102)	(31)	(2)	(74)	(2,7)	
Senf 11	TM	4,38	83	28	82	60	87	58	12,8	>3,3	100	64	81	94			96	71	38	95	4,7	
	Anzahl	(25,33)	(64)*	(46)	(112)	(59)	(96)	(38)	(11,0)	(>3,3)	(105)	(83)	(105)	(78)			(97)	(89)	(46)	(100)	(5,7)	

* = Mehr- oder Minderertrag der Kontrollen gegenüber den anderen Böden bei 5% gesichert

MARSCH (9)		KONTROLLE		GD 5% in % der Kontr.	T R I B U N I L						I G R A N 50						D I C U R A N						
		Ertrag Parzelle			Aufwandmengen (kg/ha) 1973 (1974)				ED ₅₀ LD ₅₀ (kg/ha) Anwendg.	Aufwandmengen (kg/ha) 1973 (1974)				ED ₅₀ LD ₅₀ (kg/ha) Anwendg.	Aufwandmengen (kg/ha) 1973 (1974)				ED ₅₀ LD ₅₀ (kg/ha) Anwendg.				
		abs. g (Anz.)	rel. zu Kontr. aller Böden		1,5 (3)	3 (6)	6 -	12 -		1,5 (1,5)	3 (6)	6 (12)	12 (24)		1,5 (3)	3 (6)	6 (12)	12 -					
		Erträge rel.zur Kontrolle				1973		1974		Erträge rel.zur Kontrolle				1973		1974		Erträge rel.zur Kontrolle				1973	
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	
Gerste	TM	23,74	115	16	113	117	116	101			113	120	112	108			110	106	121	106			
	Anzahl	(42,50)	(99)	(7)	(99)	(100)	(100)	(106)			(104)	(98)	(101)	(99)			(104)	(104)	(104)	(104)			
Weizen	TM	49,93	122	20	102	99	102	87			111	111	102	104			99	106	106	114			
	Anzahl	(42,50)	(101)	(6)	(98)	(99)	(96)	(102)			(100)	(102)	(101)	(98)			(102)	(104)	(101)	(100)			
Senf 1	TM			34	44	8		1,3			35				1,3		100	35	2		2,7		
	Anzahl																						
Senf 2	TM	8,18	84	40	83	33	2	2,5			108	113	99	33	10,8		92	52	5		3,1		
	Anzahl	(39,00)	(91)	(28)	(107)	(51)	(7)	(3,0)			(103)	(108)	(101)	(41)	(11,3)		(87)	(55)	(1)		(3,1)		
Senf 3	TM	9,06	112	29	104	44	11	2,8			105	98	115	129	>16,8		97	104	16		4,8		
	Anzahl	(43,75)	(100)	(28)	(94)	(23)	(4)	(2,4)			(98)	(95)	(99)	(97)	(>16,3)		(87)	(90)	(24)		(4,7)		
Senf 4	TM	7,50	101	21	108	68	17	3,8			88	95	92	94			97	85	53	1	6,2		
	Anzahl	(34,00)	(90)	(20)	(112)	(99)	(38)	(2)	(5,5)		(88)	(89)	(91)	(102)			(106)	(104)	(64)	(1)	(6,6)		
Senf 5	TM	0,67	75	34	91	131	107	28	10,3		96	61	94	93			85	127	143	31	10,5		
	Anzahl	(37,75)	(91)	(26)	(105)	(112)	(106)	(50)	(12,0)		(91)	(103)	(97)	(97)			(93)	(113)	(117)	(46)	(11,7)		
Senf 6	TM	19,61	138*	13	102	106	79	20	8,4		98	101	107	102			104	107	106	67	>13,2		
	Anzahl	(48,75)	(119)*	(13)	(90)	(94)	(83)	(22)	(8,8)		(97)	(96)	(94)	(92)			(96)	(96)	(93)	(47)	(11,7)		
Senf 7	TM	14,41	115	27	37	8	101	91	>5,2	2,5	105	62	1		6,5		49	6		97	3,0		
	Anzahl	(30,00)	(82)	(32)	(38)	(12)	(133)	(68)	>3,5)	(2,4)	(112)	(60)	(3)		(6,6)		(36)	(8)		(118)	(2,3)		
Senf 8	TM	12,91	88	35	82	114	98	81	>6,0		108	119	128	13	19,0		39	5		78	2,5		
	Anzahl	(24,75)	(66)*	(32)	(87)	(119)	(123)	(94)	(>6,0)		(135)	(129)	(92)	(8)	(16,5)		(42)	(4)		(123)	(2,7)		
Senf 9	TM	10,14	110	26	44	37	84	71	2,8		94	78	17		8,1		23			78	2,2		
	Anzahl	(26,50)	(81)	(29)	(52)	(47)	(90)	(90)	(4,2)		(99)	(79)	(27)		(8,9)		(40)			(86)	(2,6)		
Senf 10	TM	9,30	128	60	169	232	108	181	>8,4		92	142	320	397	>33,6		223	2		104	4,3		
	Anzahl	(35,50)	(102)	(28)	(79)	(85)	(95)	(92)	(>7,4)		(95)	(106)	(108)	(93)	(>31,3)		(56)	(1)		(56)	(3,2)		
Senf 11	TM	6,50	123*	29	153	115	136	99			124	102	121	116			127	86	23	105	9,2		
	Anzahl	(39,33)	(99)	(19)	(99)	(92)	(103)	(91)			(105)	(102)	(103)	(97)			(92)	(72)	(14)	(89)	(7,6)		

* = Mehr- oder Minderertrag der Kontrollen gegenüber den anderen Böden bei 5% gesichert

Tab. A 17: Ergebnisse des Kleinsparzellenversuches

CARBONAT- ANMOOR (10)		KONTROLLE		GD 5% in der Kontroll- parzelle rel. zu Kontr. aller Böden	T R I B U N I L						I G R A N 50						D I C U R A N							
		Ertrag Parzelle			Aufwandmengen (kg/ha) 1973 (1974)			ED ₅₀ LD ₅₀ (kg/ha) Anwendg.			Aufwandmengen (kg/ha) 1973 (1974)			ED ₅₀ LD ₅₀ (kg/ha) Anwendg.			Aufwandmengen (kg/ha) 1973 (1974)			ED ₅₀ LD ₅₀ (kg/ha) Anwendg.				
		abs. g (Anz.)	rel. zu Kontr. aller Böden		6	12	24	48	6	12	24	48	6	12	24	48	6	12	24	48				
					(3)	-	-	-	(3)	(12)	(24)	-	(3)	(12)	(24)	-	(3)	-	-	-				
					Erträge rel.zur Kontrolle			1973 1974			Erträge rel.zur Kontrolle			1973 1974			Erträge rel.zur Kontrolle			1973 1974				
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23		
Gerste	TM	29,42	142*	28	104	90	76	25	33,6		102	98	35	1	21,3		108	105	124	104				
	Anzahl	(43,50)	(102)	(24)	(102)	(93)	(94)	(69)			(94)	(97)	(61)	(6)	(27,0)		(97)	(92)	(102)	(91)				
Weizen	TM	52,80	129	22	97	84	89	89			98	90	57	8	26,0		100	97	99	80				
	Anzahl	(43,00)	(102)	(11)	(101)	(97)	(90)	(93)			(92)	(92)	(59)	(8)	(26,0)		(98)	(98)	(100)	(98)				
Senf 1	TM			42	4	2			<4,4						<6,0		100	19					9,8	
	Anzahl																							
Senf 2	TM	10,63	110	17	34	2			5,1		87	30			9,6		20	1					4,2	
	Anzahl	(45,25)	(105)	(17)	(77)	(11)			(7,7)		(92)	(67)			(13,2)		(45)	(3)						(5,8)
Senf 3	TM	10,11	125*	20	89	1			7,4		113	123	8		18,4		67	7					6,9	
	Anzahl	(45,50)	(103)	(12)	(65)	(5)			(6,8)		(102)	(92)	(9)		(17,1)		(42)	(4)						(5,5)
Senf 4	TM	9,30	125*	16	79	18			8,2		99	104	34		21,5		82	9					7,9	
	Anzahl	(46,00)	(121)*	(17)	(100)	(57)			(12,7)		(102)	(102)	(55)		(24,5)		(97)	(28)						(10,2)
Senf 5	TM	0,96	107	21	98	72	22		16,0		107	103	115	34	42,8		94	69	5				14,1	
	Anzahl	(45,75)	(110)	(21)	(92)	(78)	(37)		(19,8)		(96)	(104)	(96)	(67)	>53,0		(103)	(85)	(7)					(15,6)
Senf 6	TM	16,16	114*	24	92	47	2		11,6		107	102	116	27	41,4		109	69					13,5	
	Anzahl	(49,25)	(120)*	(19)	(95)	(65)	(2)		(13,3)		(96)	(94)	(96)	(25)	(39,0)		(93)	(68)						(13,5)
Senf 7	TM	13,48	107	38	84	121	1		16,8 >3,7		63			119	>67,0 3,3		92	108	7				18,1 >3,0	
	Anzahl	(46,75)	(128)*	(26)	(72)	(81)	(3)		(15,0) (>3,5)		(61)			(71)	(54,0) (3,3)		(97)	(96)	(8)					(17,7) (>3,0)
Senf 8	TM	16,20	111	25	62	99	13		19,0 >3,3		104	72	6	131	14,4		44	109	39	10			22,0 2,8	
	Anzahl	(45,50)	(120)*	(19)	(92)	(96)	(63)		(26,0) (>3,5)		(95)	(71)	(5)	(90)	(14,4)		(76)	(96)	(60)	(14)				(28,0) (3,5)
Senf 9	TM	10,44	113	31	77	97	6		17,2		98	62		117	13,0		72	113	52	23			26,0	
	Anzahl	(41,00)	(125)*	(24)	(99)	(93)	(23)		(19,1)		(91)	(61)		(96)	(13,0)		(89)	(102)	(59)	(15)				(27,0)
Senf 10	TM	7,27	100	65	163	82			14,4		95	234	371	107	>36,5		85	36	228	48			46,0	
	Anzahl	(37,75)	(107)	(32)	(89)	(69)			(13,4)		(90)	(84)	(60)	(83)	(>25,4)		(56)	(40)	(50)	(20)				(24,0)
Senf 11	TM	8,23	155*	41	118	127	88		30,1		102	124	154	125			124	94	130	109				
	Anzahl	(42,00)	(106)	(23)	(106)	(101)	(93)		(31,2)		(113)	(106)	(102)	(113)			(90)	(89)	(103)	(96)				

* = Mehr- oder Minderertrag der Kontrollen gegenüber den anderen Böden bei 5% gesichert

Tab. A 18: Klimadaten für die Dauer des Feldversuches

(Monatssummen bzw. Monatsmittel und Abweichungen vom
langjährigen Durchschnitt)
für Göttingen

MONAT	JAHR	MONATSMITTEL TEMPERATUR (°C)		MONATSSUMME SONNENSCH.- DAUER (h)		MONATSSUMME NIEDERSCHLÄGE		FROST- TAGE (ANZAHL)	RELAT. LUFT- FEUCHTE (%)	MONATS- SUMME VERDUNST. (mm)
		BEOB.	ABW.	BEOB.	ABW.	(mm)	IN %			
						BEOB.	LANGJ.M.			
MAI	73	12,8	-0,1	202	-13	37	66	1	69	91
JUNI	73	16,6	+0,8	231	+22	30	43	-	68	106
JULI	73	17,4	0,1	196	+ 3	76	101	-	74	93
AUGUST	73	18,1	+1,2	257	+84	21	29	-	66	138
SEPTEMBER	73	14,8	+1,2	151	- 4	48	102	-	74	83
OKTOBER	73	7,8	-1,1	105	0	83	167	3	83	30
NOVEMBER	73	4,0	-1,0	67	+16	59	123	10	79	19
DEZEMBER	73	0,9	-0,6	37	+ 2	47	102	16	83	11
JANUAR	74	4,7	+4,5	37	- 9	36	81	7	82	15
FEBRUAR	74	3,8	+3,3	45	-28	39	93	8	79	20
MÄRZ	74	6,5	+2,6	97	-32	29	91	8	73	33
APRIL	74	8,6	+0,2	224	+44	27	68	4	63	84
MAI	74	11,3	-1,6	157	-58	47	83	-	73	69
JUNI	74	14,2	-1,6	188	-21	86	136	-	77	71
JULI	74	15,5	-1,8	143	-50	64	85	-	76	63
AUGUST	74	17,0	+0,1	184	+11	60	86	-	77	96
SEPTEMBER	74	13,4	-0,2	140	-15	21	45	-	76	63
OKTOBER	74	6,2	-2,7	26	-79	101	202	0	86	16
NOVEMBER	74	6,1	+1,1	36	-15	48	95	3	80	22
DEZEMBER	74	5,8	+4,3	25	-10	118	256	2	83	12
JANUAR	75	5,9	+5,7	48	+ 2	69	156	1	77	23
FEBRUAR	75	1,7	+1,2	128	+55	16	38	19	76	25
MÄRZ	75	4,7	+0,8	112	-17	54	169	13	75	30
APRIL	75	7,7	-0,7	114	-66	54	135	2	71	53
MAI	75	11,9	-1,0	182	-33	64	114	1	70	85

LANGJÄHRIGE MITTEL BZW. JAHRESSUMMEN:

NIEDERSCHLAG: 602 mm
MITTL. JAHRESTEMPORATUR: 8,6 °C
JÄHRL. SONNENSCHENDAUER: 1564 h
ANZAHL DER FROSTTAGE: 83 TAGE

Auszugsweise entnommen dem "Monat-
licher Witterungsbe-
richt für das östliche
Niedersachsen" mit Geneh-
migung des Deutschen Wetterdienst, Wet-
teramt Hannover.

