

Mitteilungen aus der Biologischen Bundesanstalt  
für Land- und Forstwirtschaft  
Berlin-Dahlem

Heft 126

Dezember 1967



# Über die Anwendung von Herbiziden an Gewässern

von

**Dr. H. Johannes**

Biologische Bundesanstalt für Land- und Forstwirtschaft  
Institut für Pflanzenschutzmittelprüfung, Braunschweig

Berlin 1967

*Herausgegeben von der  
Biologischen Bundesanstalt für Land- und Forstwirtschaft Berlin-Dahlem*

Kommissionsverlag Paul Parey, Berlin und Hamburg  
1 Berlin 61, Lindenstr. 44—47 (Westberlin)



## Inhalt

1. Einleitung .....	5
2. Die Herbizide .....	6
2.1. Chemisch-physikalische Eigenschaften .....	6
2.2. Toxizität .....	8
Methodik	
Fische	
Fischnährtiere	
3. Laborversuche .....	31
3.1. Wirkung der Herbizide auf die physikalische und chemische Beschaffenheit des Wassers .....	32
3.2. Versuche zum Nachweis der Herbizide mit Hilfe von Testpflanzen .....	35
3.2.1. Einfluß der Präparate auf das Wachstum von Algen .....	36
3.2.2. Versuche mit <i>Lepidium sativum</i> .....	40
3.2.3. Versuche mit <i>Sinapis arvensis</i> .....	42
3.2.4. Versuche mit <i>Triticum vulgare</i> .....	43
3.3. Wirkung der Herbizide auf die Sauerstoffbilanz .....	48
3.3.1. Die Sauerstoffbilanz .....	48
3.3.2. Verfahren zur Sauerstoffmessung .....	49
Historischer Überblick	
Grundlagen der elektrochemischen Sauerstoffmessung	
Das Meßinstrument	
Temperaturabhängigkeit	
Der Zehrungseffekt	
Versuchsbedingungen	
3.3.3. Versuche und Ergebnisse .....	54
3.3.3.1. Versuche ohne Organismen .....	54
3.3.3.2. Versuche an belebten Gewässern .....	55
3.3.3.3. Aquariumversuche .....	57
Ergebnisse	
4. Freilandversuche an Gräben .....	62
4.1. Die Untersuchungsgebiete .....	64
4.2. Allgemeine Faktorenanalyse .....	73
Jade	
Landegge	
Jaderkreuzmoor	
Schwei	
4.3. Ergebnisse .....	83
4.3.1. Der Einfluß auf die O <sub>2</sub> -Bilanz .....	83
4.3.2. Der Einfluß auf Testpflanzen .....	86
Ergebnisse	

5. Freilandversuche an Teichen .....	90
6. Verbleib der Herbizide .....	94
6.1. Versuche mit anfangs unbelebten Herbizidlösungen .....	96
6.2. Aquarienversuch .....	101
6.3. Versuche mit behandeltem Gras .....	102
7. Schlußfolgerungen, die sich für den praktischen Einsatz von Herbiziden ergeben	102
8. Zusammenfassung .....	108
9. Literaturverzeichnis .....	114

## 1. Einleitung

Das Entwässerungsnetz des Bundesgebietes ist von Gebiet zu Gebiet sehr unterschiedlich dicht. Nach B a i t s c h (1966) kommen auf einen Hektar 5–50 lfd.m Gewässer II. und III. Ordnung und 600–800 lfd.m Gruppen. Die Unterhaltungspflichtigen dieses Entwässerungsnetzes sind nach dem Wasserhaushaltsgesetz (WHG) vom 27. 7. 1957 gehalten, einen möglichst gleichbleibenden Abfluß zu gewährleisten. Neben reinen wasserbautechnischen Voraussetzungen wird die Abflußganglinie wesentlich durch eine Verkrautung dieser Gewässer beeinflusst. Die in den letzten Jahrzehnten intensivierete Landwirtschaft trägt ungewollt dazu bei, daß mehr anorganische Dünger über die Dränagen den Oberflächengewässern zugeleitet werden (J o h a n n e s 1966). Auch die immer steigende Besiedlungsdichte bringt eine höhere Belastung unserer Oberflächengewässer durch Abwässer mit sich. Die Folge ist eine allgemeine Eutrophierung der Entwässerungssysteme. Das höhere Nährstoffangebot fördert besonders in warmen Jahren die Verkrautung und behindert den Abfluß. Die Untersuchungen von P a n t l e (1956) und G i l s (1962) haben bereits nähere Angaben über die Wechselwirkung zwischen Verkrautung, Krauträumung und Abflußganglinie möglich gemacht. Die zusammenfassende Darstellung von B a i t s c h (1965) zeigt zugleich die Schwierigkeiten auf, die einer ordnungsgemäßen Unterhaltung im Hinblick auf die Verkrautung entgegenstehen. Da die Grabenprofile und der wassertechnische Ausbau der Entwässerungsgräben außerordentlich stark variieren, ist der Einsatz von Grabenräumgeräten nur bedingt möglich. So weist bereits S c h m i d t (1964) darauf hin, daß nach anderen Verfahren neben der mechanischen Räumung gesucht werden muß (H o l z und J o h a n n e s 1963). Da von jeher die Unterhaltung der Abflußsysteme zeitraubend, teuer und schwierig gewesen ist, wirkt sich der allgemein herrschende Arbeitskräftemangel auch hier hemmend aus. Es ist daher naheliegend, daß man für den einen Teil der Unterhaltungsarbeiten, nämlich die Beseitigung des abflußhemmenden Pflanzenwuchses, nach dem Einsatz von Herbiziden verlangte. Diese enthalten aber chemische Substanzen, die nach bisherigem Recht nicht in Oberflächengewässern eingebracht werden dürfen. Das Wasserhaushaltsgesetz, das einerseits vom Unterhaltungspflichtigen eine Entkrautung verlangt, verbietet ihm andererseits das Einbringen artfremder Stoffe, die das Gewässer physikalisch, chemisch oder biologisch verändern. Einem Einsatz von Herbiziden als Hilfe bei der Beseitigung unerwünschten Pflanzenwuchses wird man also nur dann zustimmen können, wenn nachgewiesen wird, daß diese Wirkstoffe zwar die unerwünschten Pflanzen beseitigen, sich sonst aber nicht schädigend auf die Gesamtheit des Gewässers auswirken. Sie müssen deshalb nicht als eingebrachte Fremdstoffe angesehen werden, sondern ihre Anwendung stellt eine vom Staat zu fördernde Unterhaltungsmaßnahme dar.

Das Problem der Beseitigung unerwünschten Pflanzenwuchses in Gewässern beschränkt sich nicht nur auf den Einsatz im Entwässerungsnetz. Auch in fischereilich genutzten Gewässern, besonders in den Teichen der Fischzuchtanstalten, ist man darauf bedacht, nur einen geringen Pflanzenwuchs zu dulden. In den Anzuchtteichen verläuft die Zuwachsrate proportional der Erwärmung des Teiches, die wiederum von der Lichtdurchlässigkeit des Wassers abhängt (L i e b m a n n 1960). Auch hier ist man bemüht, mit Hilfe von Herbiziden einer drohenden Verlandung entgegen zu arbeiten (S c h l ü t e r 1961, 1962, 1963, K e i z 1964).

Selbst in Staustufen, Talsperren und größeren Seen wird die wachsende Eutrophierung immer gefährlicher (Löwe 1964, Ambühl 1966, Karlgren 1966, Bernhardt 1967).

Es wird daher verständlich, wenn bereits für diese großräumigen Gewässer ein Einsatz von Herbiziden diskutiert wird. So fehlt es auch nicht an Versuchen, diese Probleme einer Lösung näher zu bringen.

Sowohl beim Einsatz von Herbiziden in stehenden Gewässern, in Teichen, die fischereilich genutzt werden, als auch in Staustufen, Talsperren und größeren Seen behält die Frage der Einbringung eines Fremdstoffes und seines Einflusses seine grundlegende Bedeutung. Auch hier wird man den Verantwortlichen von einer Einbringung abraten, wenn die Herbizide irreversible Schädigungen der Gewässer hervorrufen sollten.

Es ist daher Ziel dieser Arbeit, Untersuchungen darüber anzustellen, welchen Einfluß Herbizide zur chemischen Grabenentkrautung auf Gewässer ausüben. Sie soll weiter Möglichkeiten und Grenzen eines Herbizideneinsatzes an Gewässern umreißen.

## 2. Die Herbizide

Die starke Entwicklung neuer Herbizide in den letzten fünfzehn Jahren hat dazu geführt, daß bereits über 100 Wirkstoffe Eingang in die landwirtschaftliche Praxis gefunden haben (Weed Control Handbook 1965). Nur wenige eignen sich für den Einsatz gegen unerwünschte Pflanzen in und an Gewässern, und nur sie sind in die Betrachtungen dieser Arbeit aufgenommen worden.

### 2.1. Chemisch-physikalische Eigenschaften

Zum Verständnis der weiteren Untersuchungen werden die Eigenschaften der Wirkstoffe erläutert, die bereits heute in praktischen Versuchen ihre Eignung bei der Bekämpfung unerwünschter Wasserpflanzen erwiesen haben (Tab. 1).

Beim Einsatz dieser Wirkstoffe in sogenannten Ein-Komponenten-Präparaten hat sich immer wieder gezeigt, daß sie nur mit relativ hohen Aufwandmengen eine ausreichende Wirkung besitzen. Ihre Bekämpfungslücken lassen sich nur durch den Zusatz eines anders gearteten Wirkstoffes schließen. Die Industrie ist deshalb dazu übergegangen, zwei und mehr Wirkstoffe in einem Präparat zu vereinigen, um damit die Wirkungsbreite zu erhöhen und die Gesamtaufwandmenge herabzusetzen. Präparate, die sich im Rahmen der amtlichen Prüfung von Herbiziden und in praktischen Einsätzen bereits mehr oder weniger bewährt haben, ohne bisher anerkannt worden zu sein, sind in die vorliegenden Versuche aufgenommen worden. Ihre Charakteristika sind in der Tabelle 2 zusammengestellt. (Mitte des Jahres 1967 sind Präparate auf der Basis Dalapon und Paraquat gegen emerse Pflanzen vorläufig anerkannt worden.)

Aus Gründen der Vertraulichkeit ist von einer Nennung der Wirkstoffanteile abgesehen worden. In der Tabelle 2 ist zusätzlich die maximale Konzentration der Präparate aufgeführt, die bei einer Behandlung im Wasser erreicht wird, wenn die Spritzbrühe nicht von dem vorhandenen Pflanzenbestand abgefangen wird, sondern unmittelbar in das Wasser gelangt. Bei der Berechnung wird die Wassermenge eines Gewässers von einer durchschnittlichen Wassertiefe von 0,5 m und einer Oberfläche von 1 ha zugrunde gelegt. Diese Menge beträgt 5000 cbm. (Legt

Tab. I. Chemie der Wirkstoffe

Wirkstoff	Name	Formel	Molekulargewicht	Löslichkeit in Wasser
Amitrol	3-Amino-1,2,4-triazol	$\begin{array}{c} \text{H}-\text{C}-\text{N}-\text{H} \\ \parallel \quad   \\ \text{N} \quad \text{N} \\ \diagdown \quad / \\ \text{C} \\   \\ \text{NH}_2 \end{array}$	84,1	280 g/Ltr. 23° C
Dalapon	2,2-dichlorpropion-saures Natrium	$\text{CH}_3 \cdot \text{CCl}_2 \cdot \text{COOHNa}$	165,0	900 g/Ltr. 25° C
2,4 D	2,4-dichlorphenoxy-essigsäures Natrium		221,05	45 g/Ltr.
Paraquat	1,1'-Dimethyl-4,4'-bipyridinium-dichlorid	$\begin{array}{c} \text{HC}-\text{CH} \\ \parallel \\ \text{C} \\ \parallel \\ \text{HC}-\text{CH} \end{array} \quad \begin{array}{c} \text{HC}-\text{CH} \\ \parallel \\ \text{C} \\ \parallel \\ \text{HC}-\text{CH} \end{array} \quad \begin{array}{c} \text{N}^+-\text{CH}_3 \\ \diagdown \quad / \\ \text{N} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{N}^+ - \text{CH}_3 \end{array}$	256,2	sehr löslich
Simazin	2-Chlor-4,6-bis-(äthyl-amino)-1,3,5-triazin		201,7	5 mg/Ltr. 20-22° C
TCA	Trichloressigsäure (Natriumsalz)	$\text{CCl}_3 \text{COONa}$	185,49	1200 g/Ltr. 25° C

man der Berechnung verschiedene Grabenprofile zugrunde, so kann sich dieser Wert erheblich ändern.) Die Angabe der Präparatkonzentration erfolgt in ppm (= mg/l). Dabei wird ausdrücklich darauf hingewiesen, daß es sich hierbei um maximale Dosen handelt, die in der Praxis nur bei unsachgemäßer Anwendung erreicht oder überschritten werden. Ferner enthält die Tabelle Bemerkungen über den herbiziden Wirkungsbereich der Präparate. Diese Angaben können keinen Anspruch auf Vollständigkeit erheben und sind in vielen Fällen von den örtlichen Gegebenheiten, den Behandlungsterminen und den Witterungsbedingungen abhängig.

## 2.2. Toxizität

Bei der Anwendung von Herbiziden gegen unerwünschte Wasserpflanzen in und an Gewässern ist die Kenntnis ihrer Toxizität von Bedeutung. Eine Durchsicht der Literatur zeigt, daß für die hier verwendeten Wirkstoffe ausreichende Angaben über die akute Warmblüttoxizität vorliegen. Die Werte für die akute Toxizität werden aber in der Praxis niemals erreicht, so daß es genügt, wenn in der zusammenfassenden Tabelle die LD 50 für Ratten aufgeführt wird. Unter normalen Einsätzen der Herbizide wären die Werte lediglich anführbar für Weidenvieh aller Altersstufen, das durch äußere Umstände ausschließlich behandeltes Grabenwasser zur Verfügung hat. Für derartige Fälle ist zwar die chronische Toxizität wichtiger als die akute. Hierüber liegen jedoch bedeutend weniger Daten vor, die in keiner Weise einheitlich sind. Größenordnungsmäßig liegen sie weit über den Mengen, die bei sachgemäßer Anwendung in das Wasser gelangen. Der Sicherheitsfaktor, der bei der akuten Toxizität 2–3 Zehnerpotenzen beträgt, ist hier immer noch mit 1–2 Zehnerpotenzen recht günstig.

Tabelle 3. Warmblüttoxizität (akute, orale, LD 50 für Ratten)  
(Weed Control Handbook 1965)

Amitrol	15 000	mg/kg
Dalapon	6 500–9 300	„
2,4 D	400– 666	„
Simazin	> 5 000	„
TCA	3 200–5 000	„
Paraquat	157	„

Für den Einsatz von Herbiziden an Gewässern interessiert in verstärktem Maße deren Wirkung auf Fische, Fischnährtiere und andere Wasserbewohner. Darüber liegen zwar in der Literatur eine Reihe von Daten vor, bei deren Betrachtung aber ihre außerordentlich große Uneinheitlichkeit auffällt. Sie mag durch methodische Verschiedenheit bedingt sein.

### Methodik

Um die Toxizität für Fische und Fischnährtiere zu bestimmen, hat man sich der unterschiedlichsten Methoden bedient, z. B. Liebmann (1960), Wurtz-Arlet (1964), Anderson (1961) u. a. Die Methodik reicht von einfachen Glasaquariumversuchen bis zu den kompliziertesten Dosierungs- und Durch-



Tab. 2. Die verwendeten Präparate

Präparat	Wirkstoffe	Aufwandm. kg/ha AS	max. Menge ppm	wirksam gegen	Wirkungsbereich schwach oder nicht wirksam gegen
Einkomponentenpräparate	Amitrol	10	2	Gräser	<i>Carex</i>
				<i>Typha</i>	<i>Juncus</i>
Präp. B	Amitrol (mit Zusatzstoff)	10	2	<i>Phragmites communis</i>	<i>Alisma plantago-aquatica</i>
				<i>Phalaris arundinacea</i>	<i>Hydrocharis morsus ranae</i>
				<i>Glyceria aquatica</i>	<i>Stratiotes aloides</i>
				<i>G. fluitans</i>	<i>Hippuris vulgaris</i>
				<i>Sparganium</i> (beide Arten)	<i>Cirsium</i> -Arten
				<i>Acorus calamus</i>	
				<i>Equisetum limosum</i>	
				<i>Agrostis alba fluitans</i>	
				<i>Urtica</i>	
				Gräser	<i>Carex</i>
				<i>Typha</i>	<i>Juncus</i>
				<i>Phragmites communis</i>	<i>Alisma plantago-aquatica</i>
				<i>Phalaris arundinacea</i>	<i>Sparganium</i>
				<i>Glyceria aquatica</i>	<i>Iris</i>
				<i>G. fluitans</i>	<i>Lemna minor</i>
<i>Acorus calamus</i>					
<i>Equisetum limosum</i>					
<i>Agrostis alba fluitans</i>					
<i>Nasturtium amphibium</i>					
<i>Cirsium</i> -Arten	<i>Urtica</i>				

Tab. 2 Fortsetzung

Präparat	Wirkstoffe	Aufwandm. kg/ha AS	max. Menge ppm	Wirkungsbereich	
				wirksam gegen	schwach oder nicht wirksam gegen
Präp. C	Dalapon	17	3,4	Gräser	Sparganium
				<i>Typha</i>	<i>Acorus calamus</i>
				<i>Phragmites communis</i>	<i>Iris</i>
				<i>Phalaris arundinacea</i>	<i>Equisetum limosum</i>
				<i>Carex</i>	<i>Lemna minor</i>
				<i>Juncus</i>	<i>Veronica beccabunga</i>
				<i>Alisma plantago-aquatica</i>	<i>Calla palustris</i>
				<i>Glyceria</i>	<i>Cirsium</i> -Arten
				<i>Agrostis alba fluitans</i>	<i>Urtica</i>
				Gräser	<i>Carex</i>
				<i>Typha</i>	Sparganium
				<i>Phragmites communis</i>	<i>Iris</i>
				<i>Phalaris arundinacea</i>	<i>Lemna minor</i>
<i>Juncus</i>	<i>Veronica beccabunga</i>				
Präp. D	Dalapon	17	3,4	Gräser	<i>Cirsium</i> -Arten
				<i>Typha</i>	<i>Urtica</i>
				<i>Phragmites communis</i>	<i>Carex</i>
				<i>Phalaris arundinacea</i>	Sparganium
				<i>Juncus</i>	<i>Iris</i>
					<i>Lemna minor</i>
					<i>Veronica beccabunga</i>
					<i>Cirsium</i> -Arten
					<i>Urtica</i>

Tab. 2 Fortsetzung

Präparat	Wirkstoffe	Aufwandm. max. Menge kg/ha AS ppm	Wirkungsbereich		
			wirksam gegen	schwach oder nicht wirksam gegen	
Präp. E	Paraquat	2-3 l	0,4-0,6	emerse Pflanzen	
				<p>Gräser</p> <p><i>Phragmites communis</i></p> <p><i>Carex</i></p> <p><i>Juncus</i></p> <p><i>Glyceria</i></p> <p><i>Sparganium</i></p> <p><i>Acorus</i></p> <p><i>Equisetum limosum</i></p> <p><i>Cirsium</i>-Arten</p>	<p><i>Typha</i></p> <p><i>Phalaris arundinacea</i></p> <p><i>Alisma plantago-aquatica</i></p> <p><i>Iris</i></p> <p><i>Hydrocharis morsus ranae</i></p> <p><i>Nasturtium amphibium</i></p> <p><i>Lemna minor</i></p> <p><i>Meniha aquatica</i></p> <p><i>Urtica</i></p>
				submerse Pflanzen	
				unter 3 ppm	
				<i>Stratiotes aloides</i>	<i>Glyceria</i>
				<i>Elodea canadensis</i>	<i>Myriophyllum</i>
				<i>Potamogeton pectinatus</i>	<i>Callitriche</i>
				<i>P. crispus</i>	<i>Lemna trisulca</i>
				<i>P. natans</i>	
				<i>Hottonia palustris</i>	
				über 3 ppm	
				<i>Potamogeton lucens</i>	<i>Glyceria</i>
				<i>Lemna trisulca</i>	<i>Myriophyllum</i>
					<i>Callitriche</i>

Tab. 2 Fortsetzung

Präparat	Wirkstoffe	Aufwandm. max. Menge		Wirkungsbereich	
		kg/ha AS	ppm	wirksam gegen	schwach oder nicht wirksam gegen
<b>Zweikomponentenpräparate</b>					
Präp. F	Amitrol Simazin	8,4	1,7	Gräser	<i>Alisma plantago-aquatica</i>
		2,25	0,45	<i>Typha</i> <i>Phragmites communis</i> <i>Phalaris arundinacea</i> <i>Carex</i> <i>Juncus</i> <i>Glyceria aquatica</i> <i>G. fluitans</i> <i>Sparganium</i> <i>Acorus calamus</i> <i>Equisetum limosum</i> <i>Urtica</i>	<i>Iris</i>
Präp. G	Amitrol TCA	12,5	2,5	Gräser	<i>Juncus</i>
		35	7,0	<i>Typha</i> <i>Phragmites communis</i> <i>Phalaris arundinacea</i> <i>Carex</i> <i>Glyceria</i> <i>Acorus calamus</i> <i>Cirsium</i> -Arten <i>Urtica</i>	<i>Alisma plantago-aquatica</i>

Tab. 2 Fortsetzung

Präparat	Wirkstoffe	Aufwandm. max. Menge kg/ha AS ppm	Wirkungsbereich	
			wirksam gegen	schwach oder nicht wirksam gegen
Präp. H	Amitrol	4,8	Gräser	<i>Typha</i>
	Dalapon	12,25	<i>Phalaris arundinacea</i> <i>Alisma plantago-aquatica</i> <i>Glyceria</i> <i>Sparganium</i> <i>Acorus calamus</i> <i>Iris</i> <i>Equisetum limosum</i> <i>Caltha palustris</i> Cirsium-Arten <i>Urtica</i>	<i>Phragmites communis</i> <i>Carex</i> <i>Juncus</i>
Dreikomponentenpräparate				
Präp. J	Amitrol	8,4	Gräser	<i>Carex</i>
	Simazin	2,25	<i>Typha</i>	<i>Glyceria</i>
	2,4 D	1,5	<i>Phragmites communis</i> <i>Phalaris arundinacea</i> <i>Juncus</i> <i>Alisma plantago-aquatica</i> <i>Sparganium</i> Cirsium-Arten <i>Urtica</i>	<i>Acorus calamus</i> <i>Hydrocharis morsus-ranae</i>

Tab. 2 Fortsetzung

Präparat	Wirkstoffe	Aufwandm. max. Menge kg/ha AS	ppm	Wirkungsbereich	
				wirksam gegen	schwach oder nicht wirksam gegen
Präp. K	TCA Amitrol 2,4 D	35,5	7,1	Gräser	<i>Juncus</i>
				<i>Typha</i>	<i>Alisma plantago-aquatica</i>
				<i>Phragmites communis</i>	<i>Glyceria</i>
				<i>Phalaris arundinacea</i>	<i>Acorus calamus</i>
				<i>Carex</i>	<i>Equisetum limosum</i>
				<i>Sparganium</i>	
				<i>Iris</i>	<i>Lemna minor</i>
				<i>Nasturtium amphibium</i>	
				<i>Caltha palustris</i>	
				<i>Cirsium</i> -Arten	
Präp. L	TCA Amitrol 2,4 D	21	4,2	Gräser	<i>Carex</i>
				<i>Typha</i>	<i>Alisma plantago-aquatica</i>
				<i>Phragmites communis</i>	<i>Glyceria</i>
				<i>Phalaris arundinacea</i>	<i>Equisetum limosum</i>
				<i>Juncus</i>	
				<i>Sparganium</i>	
				<i>Iris</i>	
				<i>Nasturtium amphibium</i>	
				<i>Veronica beccabunga</i>	
				<i>Cirsium</i> -Arten	<i>Lemna minor</i>
	<i>Urtica</i>				

Tab. 2 Fortsetzung

Präparat	Wirkstoffe	Aufwandm. kg/ha AS	max. Menge ppm	Wirkungsbereich	
				wirksam gegen	schwach oder nicht wirksam gegen
Vierkomponentenpräparat					
Präp. M	TCA	21,2	4,24	Gräser	
	Amitrol	9,3	1,86	<i>Typha</i>	
	2,4 D	1,75	0,35	<i>Phragmites communis</i>	
	Simazin	1,15	0,23	<i>Phalaris arundinacea</i>	
				<i>Carex</i>	
				<i>Juncus</i>	
				<i>Alisma plantago-aquatica</i>	
				<i>Glyceria</i>	
				<i>Acorus</i>	
				Cirsium-Arten	
				<i>Urtica</i>	

flußgeräten (Alabaster and Abram 1965). Wenn auch schon Bestrebungen auf internationaler Ebene im Gange sind (CBEDE, Bulletin Nr. 19-154/1, S. 67 bis 68), eine einheitliche Methodik zu schaffen, so hat man sich noch nicht auf eine Methode einigen können. Obwohl in diesem Bulletin bereits sehr konkrete Richtlinien für Toxizitätsversuche vorliegen, die den biozönotischen Anforderungen der Testfische entsprechen, gibt es immer noch erheblich davon abweichende Empfehlungen; so muß die von Alabaster und Abram (1965) geforderte Wasserzusammensetzung im „harten“ Bereich für den Testfisch *Rasbora heteromorpha* als abzulehnendes Extrem angesehen werden.

Es ist nicht Aufgabe der vorliegenden Arbeit, diesen Fragen nachzugehen; es muß aber gefordert werden, daß die auf internationaler Ebene begonnenen Bestrebungen, zu einer einheitlichen Methodik zu kommen, bald zu einem erfolgreichen Ende geführt werden.

### Fische

Die aus der Literatur bekannten Daten für die Fischtoxizität sind an vielen Fischarten gewonnen worden. Im Vordergrund stehen dabei einheimische Fischarten, die bei dem praktischen Einsatz der Herbizide tatsächlich mit ihnen in Berührung kommen können. Es fehlt aber nicht an Versuchen, anstelle einheimischer Fische der gemäßigten Zone Zierfische der warmen Regionen als Testobjekte heranzuziehen, weil ihre Haltung weniger schwierig ist. Es wird dabei immer wieder die Frage auftauchen, ob und in welchem Maße man derartige Ergebnisse auf einheimische Fische übertragen kann. Auch daraus erklären sich die erheblichen Schwankungen in den Toxizitätsdaten. Es ist deshalb im Rahmen dieser Arbeit nur möglich, kurze Angaben über die in der Literatur verstreuten Ergebnisse anzuführen (Tab. 4). In jedem Falle muß zur Beurteilung der Werte auf die Originalarbeit verwiesen werden.

### Fischnährtiere

Untersuchungen zur Giftigkeit der Herbizide gegenüber Fischnährtieren sind an den verschiedensten Tierarten durchgeführt worden, von den Protozoen, Rotorien, Würmern, Crustaceen bis zu Insektenlarven. Auch hier ist die Versuchsmethodik so uneinheitlich, daß die Angaben aus der Literatur nur tabellarisch wiedergegeben werden können (Tab. 5).

Faßt man die aus der Literatur bekannten Werte von den Versuchen zusammen, die aufgrund ihrer ähnlichen Versuchsdurchführung miteinander zu vergleichen sind, so kann man — ohne größere Unsicherheiten — folgende Verträglichkeitsgrenzen für Fische und Fischnährtiere (vor allem *Daphnia* und *Tubifex*) annehmen, wie sie in Abbildung 1 dargestellt sind.

Diese Darstellung läßt erkennen, daß die untere Grenze der Verträglichkeitsdosen sowohl bei den Wirkstoffen als auch bei den Präparaten zwischen einer und zwei Zehnerpotenzen über der Menge liegt, die bei einer sachgemäßen Anwendung maximal ausgebracht wird. Von der Seite der primären Toxizität kön-



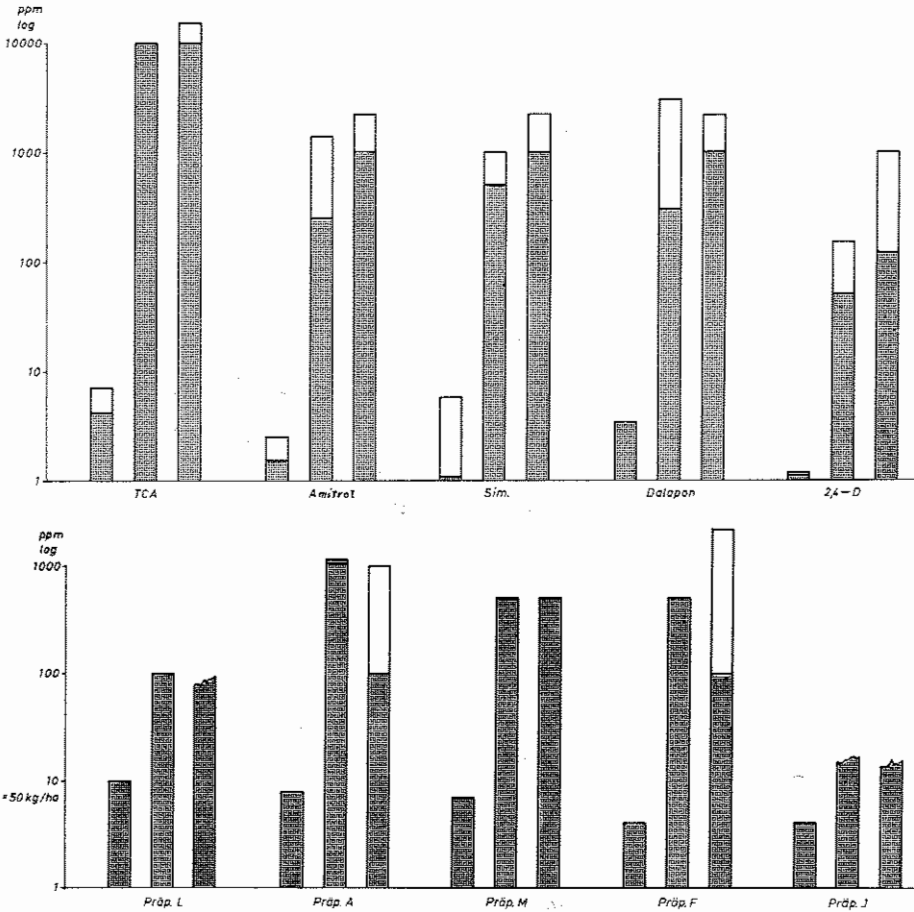


Abb. 1. Verträglichkeitsgrenzen für Fische und Fischnährtiere.

Obere Gruppe: einige Wirkstoffe.

Untere Gruppe: einige Fertigpräparate.

Linke Säule: maximale Konzentration, die bei sachgemäßer Anwendung in ein Gewässer gelangen kann. Bei gleitender Aufwandmenge ist die höchste Dosis der gerasterten Säule aufgesetzt.

Mittlere Säule: Verträglichkeitsgrenze für Fische.

Rechte Säule: Verträglichkeitsgrenze für Fischnährtiere.

nen also keine Bedenken gegen den Einsatz der hier betrachteten Herbizide geltend gemacht werden.

In diesem Zusammenhang seien die sogenannten „Sicherheitskoeffizienten“ (Turnbull und Mitarbeiter 1954, Neururer und Slanina 1960) oder „Sicherheitsquotienten“ (Bandt 1957, 1959) erwähnt. Sie sollen in einer Zahl ausdrücken, ob ein Fremdstoff in Gewässern angewendet werden kann oder nur bedingt oder gar nicht. Der „Sicherheitsquotient“ nach Turnbull u. a. (1. c)

Tab. 4. Fischtoxizität

Fischart	Konzentration/Zeit	Befund	nach	aus
A M I T R O L				
Fische (ohne Artangabe)	250 ppm	Grenzwert	—	Weed Control 1963
Goldfische	0,1 %ige Lösung/24 Std.	verträglich	—	Weed Control 1963
Bluegill	1470 ppm/48 Std.	nicht getötet	Academy of Natural Science of Philadelphia 1956	Lawrence 1962
( <i>Lepomis macrochitus</i> )				
Largemouth Bass	62,6 ppm/14 Tage	ohne Befund	Kendle, Kalvano and Fryer 1957	Lawrence 1962
Karpfen	1000 ppm Präp./48 Std.	verträglich	Lüdemann und Kayser 1965	
Forelle	400 ppm Präp./24 Std.	verträglich	Lüdemann und Kayser 1965	
Guppy	600 ppm Präp./48 Std.	verträglich	Lüdemann und Kayser 1965	
Bufo-Larven	1200 ppm Präp./48 Std.	verträglich	Lüdemann und Kayser 1965	

Tab. 4

Fischart	Konzentration/Zeit	Befund	nach	aus
<b>D A L A P O N</b>				
Fische (ohne Artangabe)	250 ppm	ungefährlich	—	Weed Control 1963
	5000 ppm	tot	Dow Chemical Company 1953	Lawrence 1962
	1000 ppm	Sicherheitswert	Edison 1958	Bauer 1961
	3000 ppm	ohne Gefahr	Lhoste 1959	persönl. Mitteilung
	22,5—45 kg/ha (Säureäquivalent + 1 % Netzmittel)	ungiftig	Chancellor 1960	persönl. Mitteilung
	25 kg/ha: 31fache Überdos. 62fache Überdos.	völlige Unschädlichkeit	—	persönl. Mitteilung
Süßwasserfische (ohne Artangabe)	0,3 %	eindeutige Schädlichkeit	—	persönl. Mitteilung
	0,5 %	verträglich	—	persönl. Mitteilung
Goldfische	10 ppm/48 Std.	tödlich	—	Lawrence 1962
Karpfen	350 ppm Präp./48 Std.	nicht getötet	Auburn University 1946—61	
Forelle	300 ppm Präp./24 Std.	verträglich	Lüdemann und Kayser 1966	
	500 ppm Präp./48 Std.	verträglich	Lüdemann und Kayser 1966	
Guppy	500 ppm Präp./48 Std.	verträglich	Lüdemann und Kayser 1966	
Bufo-Larven	500 ppm Präp./48 Std.	verträglich	Lüdemann und Kayser 1966	

Tab. 4

Fischart	Konzentration/Zeit	Befund	nach	aus
DALAPON (Forts.)				
Forelle	300 ppm	verträglich	—	persönl. Mitteilung
	500 ppm	nicht verträglich	Auburn University	Lawrence 1962
Bluegill	80 ppm/108 Std.	nicht getötet	1946--61	
		nicht getötet	Dow Chemical Company	
	3000 ppm/3 Tage	nicht getötet	1953	
	340 ppm/48 Std.	50 % tot	Kendle, Kalvano	Lawrence 1962
	325 ppm/72 Std.	50 % tot	and Fryer 1957	
	310 ppm/96 Std.	50 % tot		
	1000 ppm/96 Std.	keine Schädigung	Kendle, Kalvano	Lawrence 1962
		nicht geschädigt	and Fryer 1957	
	3000 ppm/3 Tage	100 % tot	anonym 1953	Bauer 1961
	5000 ppm/3 Tage			
Largemouth Bass				
Lake Emerald Shiner				

Tab. 4

Fischart	Konzentration/Zeit	Befund	nach	aus
D A L A P O N (Forts.)				
Guppy ( <i>Lebistes reticulatus</i> )	500 ppm	keinerlei Beeinträchtigung	B o d e n s t e i n u n d M ü l l e r - B a s t g e n 1960	B a u e r 1961
	1000 ppm	Vergiftungssymptome und 50 % Todesrate Reaktionsfähigkeit und Freßlust verändert, aber keine Abtötung keine nennenswerte Schädigung	B u r s c h e l 1960	persönl. Mitteilung
Guppy vor der Behandlung eingesetzt	30 kg/ha (19 ppm w/w)	1 Jungfisch tot, keinerlei Anzeichen von Schädigung	—	persönl. Mitteilung
	19 ppm/14 Tage	1 Jungfisch tot, keinerlei Anzeichen von Vergiftung	—	persönl. Mitteilung
	20 ppm/14 Tage	1 Jungfisch tot, keinerlei Anzeichen toxischer Störungen	—	persönl. Mitteilung
	30 ppm/14 Tage	1 Jungfisch tot, keinerlei Anzeichen toxischer Störungen	—	persönl. Mitteilung
	40 ppm/14 Tage	1 Jungfisch tot, keinerlei Anzeichen toxischer Störungen	—	persönl. Mitteilung

Tab. 4

Fischart	Konzentration/Zeit	Befund	nach	aus
D A L A P O N (Foris.)				
Guppy (Foris.) nach der Behand- lung eingesetzt	50 ppm/16 Tage	1 Jungfisch tot, übrige Tiere normales Verhalten und Futteraufnahme		persönl. Mitteilung
	100 ppm/16 Tage	o. B./normales Verhalten und Futteraufnahme		
	150 ppm/3 Woch.	am 20. Tag 1 Jungfisch tot, Futteraufnahme und Verhalten völlig normal		
	200 ppm/3 Woch.	am 6. Tag 1 Jungfisch tot, Futteraufnahme und Ver- halten der übrigen normal		
	300 ppm/3 Woch.	o. B.		
	400 ppm/18 Tage	1 Jungfisch tot, alle anderen o. B., Futteraufnahme gut, Verhalten normal		
	500 ppm/18 Tage	o. B., normales Verhalten und gute Futteraufnahme		
	700 ppm/18 Tage	♂ tot, alle übrigen normal und gute Futteraufnahme		
	1000 ppm	♂ zu Versuchsbeginn leichte Schockwirkung (kreisförmiges Schwimmen) mit anschließ. Verfärbung, sehr dunkel, wenig leuch- tend. Nach etwa 2 Tagen ♂ tot u. 1 Jungfisch tot ♀ u. 1 Jungfisch überleben. Futteraufnahme anfangs gering, normalisiert sich später.		

Tab. 4

Fischart	Konzentration/Zeit	Befund	nach	aus
2,4 D				
Fische (ohne Artangabe)	50—150 ppm	Grenzwert	—	Weed Control 1963
Kleine Regen- bogenforelle	112 ppm	nicht getötet	—	Lawrence 1962
Bluegill	300 ppm	18 % getötet	Snow 1948	Lawrence 1962
Sonnenbarsche	200 ppm	nicht getötet	Harrison and Rees 1946	Bauer 1961
	1000 ppm/7 Tage	LD <sub>50</sub>		
Flußbarsch	400 ppm	nicht getötet	Snow 1948	Lawrence 1962
Karpfen	260 ppm	nicht getötet	Snow 1948	Lawrence 1962
	130 ppm	Grenze der tödlichen Dosis	Marini 1952	Bauer 1961
Cypriniden ( <i>Pimephales promelas</i> )	2000 ppm/7 Tage	LD <sub>50</sub>	Harrison and Rees 1946	Bauer 1961
	1500 ppm/7 Tage	Sicherheitsgrenze		
<i>Ameiurus nebulosus</i>	2000 ppm/7 Tage	LD <sub>50</sub>	Harrison and Rees 1946	Bauer 1961
	500 ppm/7 Tage	Sicherheitsgrenze		
Karpfen	300 ppm Präp./48 Std.	verträglich	Lüdemann und Kayser 1965	
Forelle	100 ppm Präp./24 Std.	verträglich	Lüdemann und Kayser 1965	
Guppy	500 ppm Präp./48 Std.	verträglich	Lüdemann und Kayser 1965	
Bufo-Larven	400 ppm Präp./48 Std.	verträglich	Lüdemann und Kayser 1965	

Tab. 4

Fischart	Konzentration/Zeit	Befund	nach	aus
<b>P A R A Q U A T</b>				
Fische (ohne Artangabe)	50—150 ppm	Gefährlichkeitsgrenze	—	Weed Control 1963
Karpfen	~ 20 ppm/18 Tage ~ 40 ppm/18 Tage	keine Schädigung keine Schädigung	B a n k 1963	persönl. Mitteilung
Regenbogenforelle	bis 50 ppm/7 Tage	ohne jeden Schaden verträglich		persönl. Mitteilung
<i>Salmo trutta</i>	90—100 mg/kg	LD50		
Roach and Minnows	> 25 ppm/96 Std. > 10 ppm/96 Std.	TLM TLM	C a r t e r 1963 W u r t z - A r l e t 1963	persönl. Mitteilung persönl. Mitteilung
<i>Rasbora heteromorpha</i>	32,5 ppm/24 Std. 23 ppm/48 Std. 67 ppm/24 Std. 38 ppm/48 Std.	TLM TLM TLM TLM	A l a b a s t e r 1961 C a r t e r 1963	persönl. Mitteilung persönl. Mitteilung



Tab. 4

Fischart	Konzentration/Zeit	Befund	nach	aus
S I M A Z I N (Die Werte wurden an 50 %igen Präparaten gewonnen)				
Barsche	3000 ppm Präp.	Schwellenwert	Bandt 1959	Bauer 1961
Plötzen	2000 ppm Präp.	Schwellenwert	Bandt 1959	Bauer 1961
Barsche	90 ppm Präp.	Schwellenwert	Bandt 1959	Bauer 1961
Plötzen	90 ppm Präp.	Schwellenwert	Bandt 1959	Bauer 1961
Eiritze	1000 ppm/7 Tage	nicht beeinträchtigt	Neururer und	Bauer 1961
	2500 ppm	geschädigt	Slanina 1960	
Regenbogenforelle	95 ppm/24 Std.	TLM	Alabaster 1960	Bauer 1961
	85 ppm/24 Std.	TLM		
Karpfen	85 ppm Präp./48 Std.	verträglich	Lüdemann und Kayser 1966	
Forelle	35 ppm Präp./24 Std.	verträglich	Lüdemann und Kayser 1966	
Hecht	30 ppm Präp./24 Std.	verträglich	Lüdemann und Kayser 1966	
Guppy	60 ppm Präp./48 Std.	verträglich	Lüdemann und Kayser 1966	
Bufo-Larven	100 ppm Präp./48 Std.	verträglich	Lüdemann und Kayser 1966	

Tab. 4

Fischart	Konzentration/Zeit	Befund	nach	aus
T C A				
Fische (ohne Artangabe)	10 000 ppm 10 000 ppm	Schädigungsgrenze Schädlichkeitsgrenze	— Mann 1955 Welte 1956	Weed Control 1963 Bauer 1961
Jungkarpfen	1 000 ppm 10 000 ppm/nach 16 Std. 100 000 ppm/13 Min.	keine Schädwirkung 3 tot, 7 ohne Befund 100 % tot	Nietzke 1954 Nietzke 1954 Nietzke 1954	Bauer 1961 Bauer 1961 Bauer 1961
Barsche	10 000 ppm	Schwellenwert	Bandt 1957	Bauer 1961
Plüzen	11 000 ppm	Schwellenwert	Bandt 1957	Bauer 1961
Flußbarsch	102 ppm	ohne Befund	Gaegen 1953	Lawrence 1962
Blugill	56 ppm	40 % getötet	Hillard 1952	Lawrence 1962

Tab. 5. Fischnährwertoxizität

Fischnährtier	Konzentration/Zeit	Befund	nach	aus
A M I T R O L (50 %iges Präparat)				
<i>Tubifex</i>	1000 ppm/7 Tage	ohne Schädwirkung	M a n n 1960	persönl. Mitteilung
<i>Daphnia</i>	100 ppm/7 Tage	verträglich	L ü d e m a n n und K a y s e r 1966	
<i>Daphnia</i>	100 ppm Präp./24 Std.	verträglich	L ü d e m a n n und K a y s e r 1966	
<i>Carinogammarus</i>	1000 ppm Präp./24 Std.	verträglich	L ü d e m a n n und K a y s e r 1966	
<i>Asellus</i>	1000 ppm Präp./24 Std.	verträglich	L ü d e m a n n und K a y s e r 1966	
<i>Tubifex</i>	2000 ppm Präp./24 Std.	verträglich	L ü d e m a n n und K a y s e r 1966	
rote Chironomiden- larven	750 ppm Präp./24 Std.	verträglich	L ü d e m a n n und K a y s e r 1966	
<i>Aedes</i> -Larven	2000 ppm Präp./24 Std.	verträglich	L ü d e m a n n und K a y s e r 1966	
D A L A P O N				
Regenwürmer	10 kg/ha 2 u. 8 Woch. 40 kg/ha 2 u. 8 Woch.	keine Schäden		persönl. Mitteilung
<i>Daphnia</i>	800 ppm Präp./24 Std.	verträglich	L ü d e m a n n und K a y s e r 1966	
<i>Carinogammarus</i>	300 ppm Präp./24 Std.	verträglich	L ü d e m a n n und K a y s e r 1966	
<i>Asellus</i>	800 ppm Präp./24 Std.	verträglich	L ü d e m a n n und K a y s e r 1966	
<i>Tubifex</i>	750 ppm Präp./24 Std.	verträglich	L ü d e m a n n und K a y s e r 1966	
<i>Aedes</i> -Larven	750 ppm Präp./24 Std.	verträglich	L ü d e m a n n und K a y s e r 1966	
rote Chironomiden- larven	750 ppm Präp./24 Std.	verträglich	L ü d e m a n n und K a y s e r 1966	

Tab. 5

Fischnährtier	Konzentration/Zeit	Befund	nach	aus
P A R A Q U A T				
<i>Tubifex</i>	bis 50 ppm/7 Tage	ohne jeden Schaden verträglich	—	persönl. Mitteilung
<i>Daphnia</i>	bis 50 ppm/7 Tage	ohne jeden Schaden verträglich.	—	persönl. Mitteilung
	90—100 ppm	LD <sub>50</sub>		persönl. Mitteilung
S I M A Z I N				
<i>Gammarus pulex</i>	1000 ppm/7 Tage	nicht beeinträchtigt	Neururer und	Bauer 1961
	2500 ppm/7 Tage	geschädigt	Slanina 1960	
<i>Daphnia</i>	50 ppm Präp./24 Std.	verträglich	Lüdemann und Kayser 1966	
<i>Carinogammarus</i>	450 ppm Präp./24 Std.	verträglich	Lüdemann und Kayser 1966	
<i>Asellus</i>	10 ppm Präp./24 Std.	verträglich	Lüdemann und Kayser 1966	
<i>Tubifex</i>	200 ppm Präp./24 Std.	verträglich	Lüdemann und Kayser 1966	
rote Chironomiden- larven	100 ppm Präp./24 Std.	verträglich	Lüdemann und Kayser 1966	
<i>Aedes</i> -Larven	25 ppm Präp./24 Std.	verträglich	Lüdemann und Kayser 1966	
T C A				
Tubificiden				
Gammariden				
Ephemeroïden	10 000—15 000 ppm	tödlich	Mann 1955	Bauer 1961
Daphnien			Welte 1956	

Tab. 5

Präparat Fischnährtier	Konzentration/Zeit	Befund	nach	aus
2, 4 D (Die Versuche wurden mit Präparaten mit unterschiedlichen Wirkstoffanteilen gewonnen)				
Dikofag-Streukon- zentrat <i>Tubifex</i>	20 % 250 ppm	Erträglichkeitsgrenze	Halsband, E. u. J. 1954	Bauer 1961
<i>Stalis</i> -Larven	120 ppm	Erträglichkeitsgrenze	Halsband, E. u. J. 1954	Bauer 1961
Dikofag-Na <i>Tubifex</i>	80 ppm	Erträglichkeitsgrenze	Maetzel 1955	Bauer 1961
Dikofag-flüssig <i>Tubifex</i>	60 % (Ester) 12 ppm	Erträglichkeitsgrenze	Maetzel 1955	Bauer 1961
Hedonal-flüssig <i>Epeorus assimilis</i>	200 ppm	Störungsschwelle	Denzer 1959	Bauer 1961
<i>Brachionus</i>	300 ppm	Störungsschwelle	Denzer 1959	Bauer 1961
<i>Colpidium</i>	400 ppm	Störungsschwelle	Denzer 1959	Bauer 1961
<i>Planaria</i>	350 ppm	Störungsschwelle	Denzer 1959	Bauer 1961
<i>Stentor</i>	350 ppm	Störungsschwelle	Denzer 1959	Bauer 1961

Tab. 5

Präparat Fischnährer	Konzentration/Zeit	Befund	nach	aus
2, 4 D (Forts.)				
U 46 Fluid	55 ‰	Störungsschwelle	Denzer 1959	Bauer 1961
<i>Epeorus</i>	50 ppm	Störungsschwelle	Denzer 1959	Bauer 1961
<i>Stentor</i>	60 ppm	Störungsschwelle	Denzer 1959	Bauer 1961
<i>Planaria</i>	80 ppm	Störungsschwelle	Denzer 1959	Bauer 1961
<i>Colpidium</i>	100 ppm	Störungsschwelle	Denzer 1959	Bauer 1961
<i>Brachionus</i>	100 ppm	Störungsschwelle	Denzer 1959	Bauer 1961
U 46-Pulver	96—98 ‰			
<i>Epeorus</i>	1 ppm	Störungsschwelle	Denzer 1959	Bauer 1961
<i>Stentor</i>	10 ppm	Störungsschwelle	Denzer 1959	Bauer 1961
<i>Planaria</i>	15 ppm	Störungsschwelle	Denzer 1959	Bauer 1961
<i>Brachionus</i>	20 ppm	Störungsschwelle	Denzer 1959	Bauer 1961
<i>Colpidium</i>	30 ppm	Störungsschwelle	Denzer 1959	Bauer 1961
U 46 Fluid				
<i>Daphnia</i>	300 ppm Präp./24 Std.	verträglich	Lüdemann und Kayser 1966	
<i>Carinogammarus</i>	100 ppm/24 Std.	verträglich	Lüdemann und Kayser 1966	
<i>Asetus</i>	400 ppm/24 Std.	verträglich	Lüdemann und Kayser 1966	
<i>Tubificz</i>	750 ppm/24 Std.	verträglich	Lüdemann und Kayser 1966	
rote Chironomiden- larven	500 ppm/24 Std.	verträglich	Lüdemann und Kayser 1966	
<i>Aedes</i> -Larven	600 ppm/24 Std.	verträglich	Lüdemann und Kayser 1966	

hat für die relativ „ungefährlichen Herbizide“ keine praktische Bedeutung. Derjenige von Neururer und Slanina (l. c.) gründet sich bisher zwar auf wenige Laboratoriumsversuche, kann aber nach weiterem Ausbau eine Bedeutung erlangen. So lange aber das bisher in der Literatur vorliegende Zahlenmaterial nicht nach einheitlichen Methoden gewonnen wird, sollte man nicht mit Zahlen operieren und eine Genauigkeit vortäuschen, die nicht vorhanden ist. Es empfiehlt sich daher vorerst nur eine Gruppierung der Herbizide. Die von B a n d t (l. c.) vorgeschlagene Gruppenbildung unter Berücksichtigung seiner Bestimmung des „Schwellenwertes“ und „Sicherheitsquotienten“ läßt zumindest eine schnelle Orientierung zu. Seine Übersicht nennt folgende Gruppen:

- I a = bei vorgeschriebener Aufwandmenge praktisch ungefährlich wegen weitgehender Ungiftigkeit
- I b = bei vorgeschriebener Aufwandmenge praktisch ungefährlich wegen niedriger Aufwendung
- II = bei vorgeschriebener Aufwandmenge noch gefährlich in sehr flachen Gewässern
- III = nicht anzuwenden wegen Fischgefährdung.

Bei einer Einordnung der Wirkstoffe und Präparate in dieses System muß darauf hingewiesen werden, daß auch geringfügige Formulierungsänderungen im Fertigpräparat die toxischen Eigenschaften gegenüber Fischen und Fischnährtieren beeinflussen können (K r a m e r 1962). Daraus folgert, daß jedes Präparat untersucht werden muß und man nicht von den Eigenschaften der Wirkstoffe auf ihr Verhalten im Präparat schließen kann. Sicher aber dürfte sein, daß folgende Gruppenzuordnung zu Recht besteht.

- Gruppe I a: Dalapon  
Präparat C  
Präparat D
- Gruppe I b: Aminotriazol  
Präparat A  
(Stellung von Präparat B ist dagegen unsicher)  
Simazin  
Präparat K  
Präparat L
- Gruppe II: TCA  
Präparat E dürfte hier einzuordnen sein

Die Stellung aller anderen Präparate ist nach dieser Gruppierung unsicher, doch gehören sie auf Grund anders gewonnener Daten wohl zur Gruppe I b.

### 3. Laborversuche

Im Vordergrund der Betrachtungen stehen die Nebenwirkungen der Herbizide auf Oberflächengewässer. Bevor großflächige Anwendungen an Freilandgewässern erfolgten, mußte in Laboratoriumsversuchen geklärt werden, welche Wirkung die Herbizide auf die Qualität des Wassers ausüben und wie man die Herbizide und ihre Auswirkungen nachweisen kann.

### 3.1. Wirkung der Herbizide auf die physikalische und chemische Beschaffenheit des Wassers.

Der § 22 des Wasserhaushaltsgesetzes des Bundes (27. 7. 1957) besagt:

„(1) Wer in ein Gewässer Stoffe einbringt oder einleitet oder wer auf ein Gewässer derart einwirkt, daß die physikalische, chemische oder biologische Beschaffenheit des Wassers verändert wird, ist zum Ersatz des daraus einem anderen entstehenden Schadens verpflichtet...“

Es gilt daher zu prüfen, inwieweit sich ein meßbarer Einfluß der physikalischen Eigenschaften eines Gewässers durch diese Herbizide nachweisen läßt.

Mit den Wirkstoffen Amitrol, 2,4 D, Dalapon, Simazin, TCA und Paraquat sind Konzentrationsreihen in destilliertem Wasser hergestellt und deren  $p_H$ -Wert (elektrometrisch mit Glaselektrode) und Leitfähigkeit ( $LF_{18}$ ) in Mikro-Siemens ( $\mu S$ ) gemessen worden. Für die vorgenannten Wirkstoffe ergeben sich folgende Ergebnisse:

#### Simazin (Abb. 2)

(Löslichkeit: 5 ppm bei 20° C). In dem untersuchten Meßbereich von 0,01 ppm bis 5 ppm tritt weder eine Änderung der Leitfähigkeit (unter 18  $\mu S$ ) noch eine Verschiebung des  $p_H$ -Wertes (immer um  $p_H = 6,0$ ) ein.

#### TCA (Abb. 2)

(Löslichkeit: 120 g/100 ccm bei 20° C). Mit steigender Konzentration steigt auch die Leitfähigkeit ( $LF_{18}$ ) an:

$$\begin{aligned} 10 \text{ ppm} &= 18 \mu S \\ 10\,000 \text{ ppm} &= 3650 \mu S \end{aligned}$$

Der  $p_H$ -Wert des Wassers wird dagegen nur bei höheren Konzentrationen ab 500 ppm merklich beeinflusst: er steigt von  $p_H = 5,1$  auf etwa  $p_H = 6,5$  an.

#### Amitrol (Abb. 3)

(Löslichkeit: 28 g/100 ccm bei 23° C). Es beeinflusst die Leitfähigkeit in den Konzentrationen von 1 bis 10 000 ppm nicht. Der  $p_H$ -Wert liegt bei etwa 5,5 zwischen 1 und 10 ppm, steigt bei höherer Konzentration langsam an, erreicht bei 1000 ppm einen Wert von 6,1 und bei 10 000 ppm von  $p_H = 7,0$ .

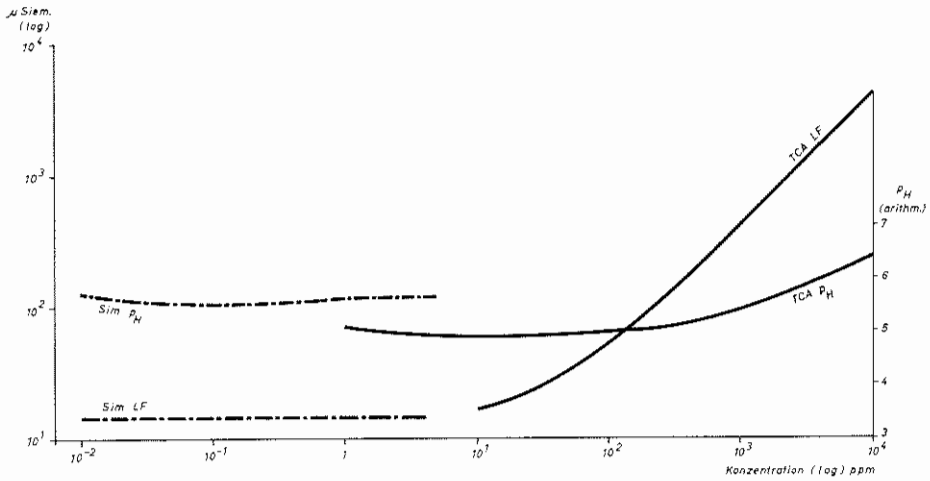
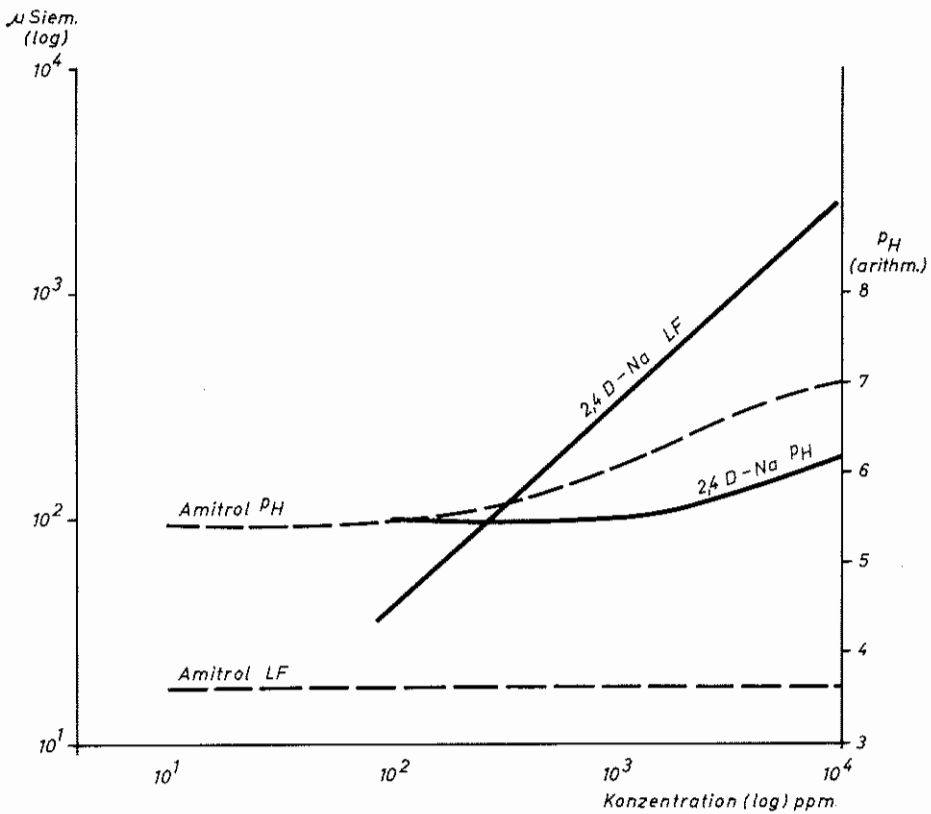
#### 2,4 D (Abb. 3)

(Löslichkeit: 0,05 g/100 ccm bei 20° C). Die Leitfähigkeit ist außerordentlich stark von der Konzentration abhängig. Sie steigt von der unteren Meßbarkeitsgrenze ( $LF = 18 \mu S$ ) bei einer Konzentration von 100 ppm steil an auf 2700  $\mu S$  bei einer Konzentration von 10 000 ppm. Von den absoluten Werten abgesehen, hat sie dieselbe Charakteristik wie die des TCA. Der  $p_H$ -Wert wird erst von Konzentrationen über 1000 ppm von etwa  $p_H = 5$  auf  $p_H = 6,2$  bei 10 000 ppm angehoben.

#### Dalapon (Abb. 4)

(Löslichkeit des Natriums-Salzes: 90 g/100 ccm bei 25° C). Es beeinflusst die Leitfähigkeit des Wassers in keiner der untersuchten Konzentrationen von 1,5 ppm bis 10 000 ppm. Die Werte liegen an der unteren Grenze des Meßbereiches des Gerätes. Die zugehörige  $p_H$ -Kurve ähnelt einer langgezogenen Titrationskurve: bis



Abb. 2. Leitfähigkeit und  $p_H$ -Wert von Simazin und TCA.Abb. 3. Leitfähigkeit und  $p_H$ -Wert von Amitrol und 2,4 D.

zu einer Konzentration von etwa 10 ppm liegt der  $p_H$ -Wert um 5,5; er fällt dann bei steigender Wirkstoffkonzentration ab auf einen konstanten Wert von rund  $p_H = 3,5$ , der bei etwa 5000 ppm erreicht wird.

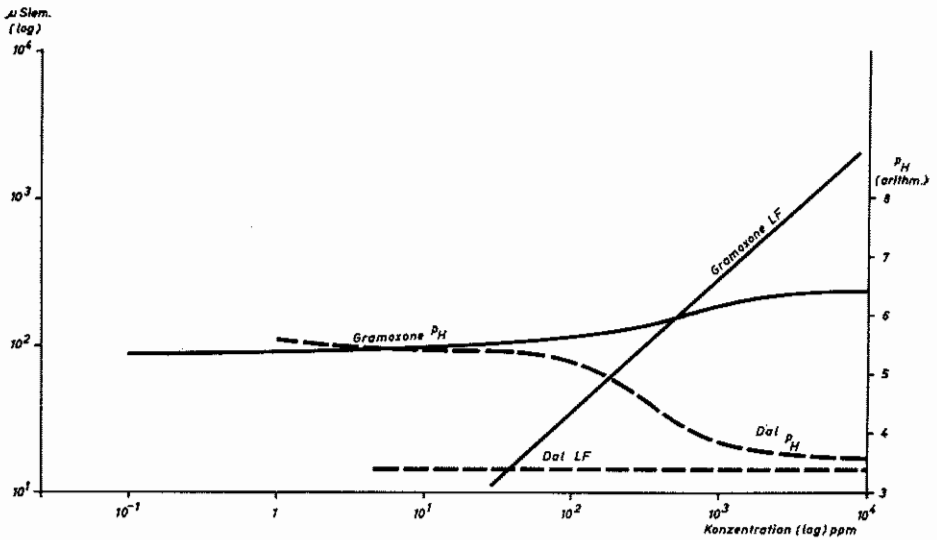


Abb. 4. Leitfähigkeit und  $p_H$ -Wert von Dalapon und Paraquat (als Gramoxone N).

#### Paraquat (Abb. 4)

(Löslichkeit: sehr löslich in Wasser). Die Leitfähigkeit ist außerordentlich stark von der Konzentration abhängig. Sie steigt von der unteren Meßbarkeitsgrenze bei einer Konzentration von 40 ppm steil an auf 2450  $\mu S$  bei einer Konzentration von 10 000 ppm. Von den absoluten Werten abgesehen, hat sie dieselbe Charakteristik wie TCA und 2,4 D. Der  $p_H$ -Wert bewegt sich zwischen 0,1 ppm und 100 ppm um  $p_H = 5,5$ . Höhere Konzentrationen heben den Wert bis auf etwa  $p_H = 6,4$  bei 10 000 ppm an.

Wir können also feststellen, daß die gemessenen physikalischen Faktoren ( $p_H$  und Leitfähigkeit) etwa wie folgt verändert werden:

Tab. 6. Phys. Faktoren der Wirkstoffe (LF und  $p_H$ )

Wirkstoff	Leitfähigkeit	$p_H$
Simazin	kein Einfluß	kein Einfluß
TCA	starker Anstieg ab 10 ppm	deutlicher Anstieg ab 500 ppm
Amitrol	kein Einfluß	Anstieg ab 10 ppm
2,4 D	starker Einfluß ab 100 ppm	schwacher Anstieg ab 1000 ppm
Dalapon	kein Einfluß	Erniedrigung ab 100 ppm
Paraquat	starker Anstieg ab 40 ppm	kein Einfluß

Die gefundenen Meßwerte bei den verschiedenen Konzentrationen sind aber nur von Bedeutung, wenn man sie mit den tatsächlich in der Praxis auftretenden Wirkstoffmengen im Gewässer vergleicht.

In Tabelle 2 sind unter Spalte 4 die Präparatmengen angeführt, die bei sachgemäßer Anwendung ins Wasser gelangen können. Berücksichtigt man dabei, daß die Wirkstoffe nur zu bestimmten Anteilen in diesen Präparaten enthalten sind, so können von diesen Wirkstoffen bei sachgemäßer Anwendung nur folgende Maximalkonzentrationen im Wasser erreicht werden:

Tab. 7. Maximal-Konzentrationen der Wirkstoffe im Wasser bei sachgemäßer Anwendung

Simazin	0,8 ppm	2,4 D	0,4 ppm
TCA	7,1 ppm	Dalapon	3,4 ppm
Amitrol	4,2 ppm	Paraquat	0,6 ppm

Alle diese Mengen liegen gemäß den vorangegangenen Ausführungen an den Seiten der Kurven (Abb. 2–4), wo praktisch keine Änderung der Wassereigenschaften in bezug auf die Leitfähigkeit und den  $p_H$ -Wert erzielt werden konnte. Berücksichtigt man weiter, daß diese Meßwerte an Lösungen in destilliertem Wasser gewonnen wurden und Gewässer sowohl in bezug auf die Leitfähigkeit als auch auf den  $p_H$ -Wert eine natürliche Pufferung besitzen, so kann man folgern, daß die eingebrachten Mengen der Präparate bei sachgemäßer Anwendung keine nachweisbare Änderung der physikalischen Eigenschaften der Gewässer hervorrufen.

Die auf Seite 9 ff genannten Wirkstoffmengen, die in das Wasser gelangen können, verändern insofern die Chemie des Wassers, als sie als fremde Stoffe darin enthalten sind. Leider ist wenig darüber bekannt, ob außer der Tatsache ihres Vorhandenseins eine Beeinflussung der Wasserqualität durch Reaktion mit im Wasser vorhandenen Stoffen erfolgt. Lediglich vom Amitrol ist bekannt, daß es mit vorhandenem Eisen ein unlösliches Chelat bildet (Menoret 1957, Aronson 1960). Durch diese Festlegung des Amitrols als Chelat kann in eisenhaltigen Gewässern die herbizide Wirkung des Amitrols bis zur völligen Unwirksamkeit herabgesetzt werden.

### 3.2. Versuche zum Nachweis der Herbizide mit Hilfe von Testpflanzen

Da die in Gewässer gelangenden Herbizidmengen so gering sind, daß sie keinen meßbaren Einfluß auf die Qualität des Wassers ausüben, ist versucht worden, sie mit Hilfe von Biotesten nachzuweisen. Die Ausarbeitung derartiger biologischer Rückstandsmethoden hat mit der Entwicklung neuer Herbizide nicht Schritt halten können; es liegen deshalb nur unvollständige Angaben in der Literatur vor. Bei diesen Testen handelt es sich darum, mit einfachen und überall durchführbaren Methoden in möglichst kurzer Zeit ein Bild darüber zu erhalten, ob und welche Mengen an wirksamen Herbiziden nach einer Behandlung von Oberflächengewässern noch vorhanden sind. Vor allem sollen diese Teste zeigen, ob das Gewässer zu anderen Zwecken, z. B. zur Bewässerung oder Beregnung landwirtschaftlicher Kulturen herangezogen werden kann, ohne daß Schäden an den Kulturen erwartet werden müssen. Neben Versuchen mit Algen, die aus Gewässern isoliert wurden, sind die Versuche mit nicht typischen Wasserpflanzen durchgeführt worden. Her-

angezogen wurden Kresse (*Lepidium sativum*), Senf (*Sinapis arvensis*) und Weizen (*Triticum vulgare*), die bereits in ähnlichen Testen eine gewisse Empfindlichkeit für bestimmte Wirkstoffe gezeigt haben.

### 3.2.1. Einfluß der Präparate auf das Wachstum von Algen

In dieser Versuchsreihe soll geklärt werden, in welchem Maße die Herbizide einen Einfluß auf Wachstum und Vermehrung von planktonischen Algen ausüben. Als Versuchsobjekt diente eine Rohkultur von *Raphidium fasciculatum* Kg.

#### Methodik

Die Algenrohkulturen wurden in 3 Liter-Glasbecken in verdünnter und belüfteter Nährlösung nach Uspenski folgender Zusammensetzung angezogen:

2000	ccm Aqua bidest.
0,025	g KNO <sub>3</sub>
0,1	g Ca (NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> · 4 H <sub>2</sub> O
0,345	g KHCO <sub>3</sub>
0,025	g MgSO <sub>4</sub> · 7 H <sub>2</sub> O
0,025	g KH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub>
0,00175	g FeSO <sub>4</sub> · 7 H <sub>2</sub> O
davon 1600	ccm
+ 400	ccm Erddekot (Gartenerde + Leitungswasser 1 : 1 kochen, filtrieren)

Die Beleuchtung erfolgte mit Leuchtstoffröhren (Warmton de luxe) zwölf Stunden lang. Die Versuchsserien wurden ebenfalls in 3-Liter-Glasbecken so angesetzt, daß die zu prüfende Herbizidkonzentration in der Gesamtkultur enthalten war und die Algen in einer Anfangskonzentration von etwa 200 000 Zellen/ccm vorlagen. Auch die Untersuchungsgefäße wurden wie die unbehandelten Kontrollen und die Stammkultur stark durchlüftet und in gleichem Rhythmus beleuchtet. Die Zählungen der Algenkonzentration erfolgte in Abständen von 24 bis 48 Stunden mit Hilfe einer Fuchs-Rosenthal-Zählkammer.

#### Ergebnisse

Die Ergebnisse sind in den nachfolgenden Abbildungen (Abb. 5—8) dargestellt, wobei mit den Zählungen ab 2. Tag begonnen wurde. Die Ordinate enthält dabei die Anzahl der Zellen/ccm in logarithmischem Maßstab.

#### Einkomponentenpräparat

Als Einkomponentenpräparat ist das Präparat A verwendet worden, das 50 % des technischen Wirkstoffes von Amitrol enthält. Die untersuchten Präparatkonzentrationen betragen 0,1; 0,2; 1,0; 20 und 50 ppm.

Die Ergebnisse in Abb. 5 zeigen eindeutig, daß die Konzentrationen von 0,1 bis 1,0 ppm das Wachstum der Algen bis zum 8. und 9. Tag nicht sichtbar beeinflussen. Von diesem Zeitpunkt an macht sich aber bereits eine Alterung der unbehandelten Kontrollen bemerkbar. Offenbar ist die Kulturlösung verbraucht und mit Ausscheidungsprodukten so angereichert, daß die Vermehrung vom 8. bis 9. Tag an in zunehmendem Maße nachläßt und ab 13. Tag kein weiterer Anstieg der Zellenzahl erfolgt. Demgegenüber steigen die Konzentrationen von 0,1 und 0,2 ppm noch immer fast gradlinig an, und die leichten Neigungen der Kurven an ihren Enden deuten darauf hin, daß erst nach dem 13. Tag ein ähnlicher

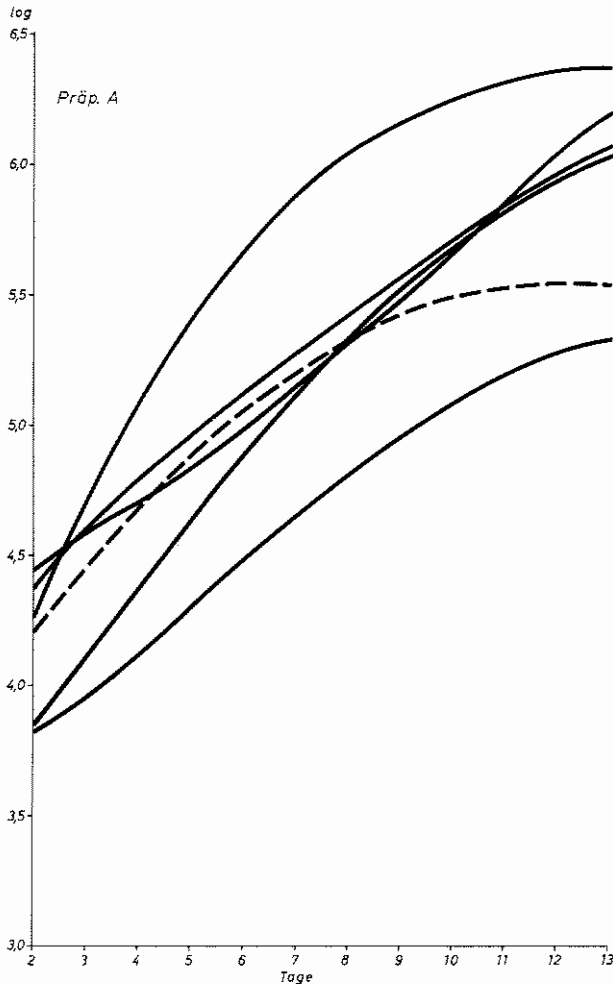


Abb. 5. Einfluß von Präparat A auf das Algenwachstum.

Zustand wie bei „Unbehandelt“ eintreten wird. Die Konzentration von 1,0 ppm steigt sehr steil an und hat bereits nach viereinhalb Tagen etwa die dreifache Zellenzahl/ccm. Ähnlich der unbehandelten Kurve läßt aber die Zellvermehrung um den 9. bis 11. Tag merklich nach, um auch am 13. Tag in die Waagerechte überzugehen. Sie hat aber etwa die siebenfache Anzahl an Algen produziert. Die Konzentration von 20 ppm fängt bedeutend tiefer als die bisher besprochenen Herbizidkonzentrationen und die Kontrolle an, d. h. ein erheblicher Teil der eingebrachten Algen muß abgestorben sein und wird bei den ersten Zählungen nicht erfaßt. Das Gleiche gilt auch für die höchste Konzentration von 50 ppm. Während nun die Kurve für 20 ppm nahezu gradlinig ansteigt und am 13. Tag nur kaum ein Nachlassen der Vermehrungstätigkeit erwarten läßt und immer noch den dreifachen Wert von „Unbehandelt“ erreicht, bleibt die Kurve für 50 ppm immer

unterhalb der Kontrollen und zeigt auch erst am 13. Tag ein Nachlassen der Vermehrungstätigkeit.

Diese Ergebnisse des Einkomponentenpräparates zeigen somit, daß Konzentrationen bis zu 1 ppm des Amitrol-Präparates keinen negativen Einfluß auf die Vermehrung von Algen ausüben. Im Gegenteil kann ein gewisser Förderungseffekt bei allen Konzentrationen bis zu 20 ppm wahrscheinlich gemacht werden. Offenbar führen aber Konzentrationen von 20 ppm und mehr zu einer Reduzierung der Zellenzahl zu Beginn der Versuche. Erst im Verlauf des Versuches wird — wenigstens bis zu 20 ppm — die Vermehrungsrate von „Unbehandelt“ wieder erreicht.

Davon weichen die Werte von Schlüter (1965) z. T. erheblich ab. Sie erreichen eine Abtötung von *Scenedesmus quadricauda* mit 3 ppm und von *Ankistrodesmus falcatus* mit 5 ppm. Diese Diskrepanz liegt wohl an der andersartigen Versuchsdurchführung, da ihre Kulturen nicht belüftet werden.

#### Mehrkomponentenpräparate

Als Beispiel für Mehrkomponentenpräparate werden die Ergebnisse folgender Mittel angegeben: F, G und M.

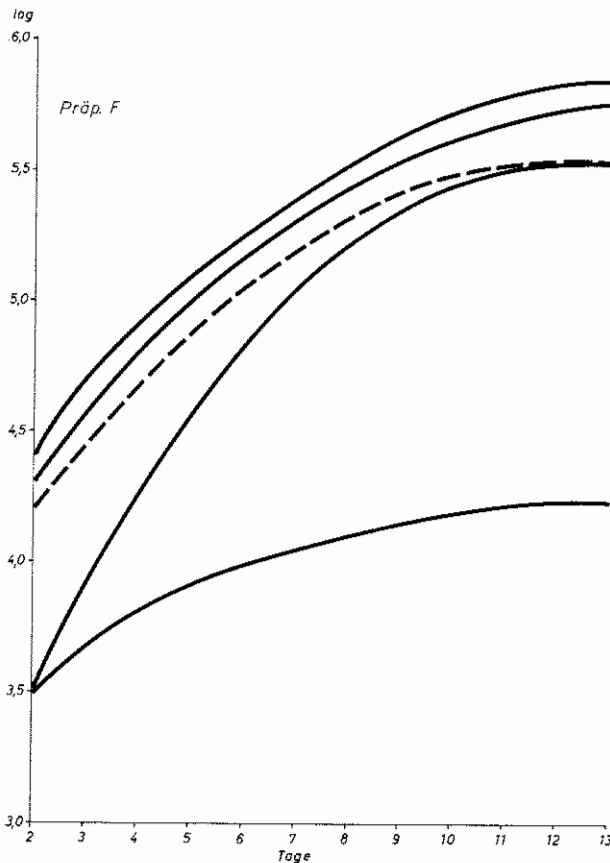


Abb. 6.  
Einfluß von Präparat F  
auf das Algenwachstum.

Das Präparat F (Abb. 6) ergab in den geprüften Konzentrationen von 0,1 und 0,25 ppm einen ähnlichen Verlauf in der Zellenvermehrung wie die unbehandelte Kontrolle, allerdings mit einem leichten Förderungseffekt: beide Kurven laufen oberhalb der Kontrolle. Höhere Konzentrationen (1,0 und 5,0 ppm) beginnen wesentlich tiefer als „Unbehandelt“ und deuten auf eine Schockwirkung und Abtötung zu Beginn der Versuchsserie. Während die Konzentration von 1,0 ppm durch den dem Präparat eigenen Förderungseffekt bis zur Beendigung der Versuche nach 13 Tagen den Wert von „Unbehandelt“

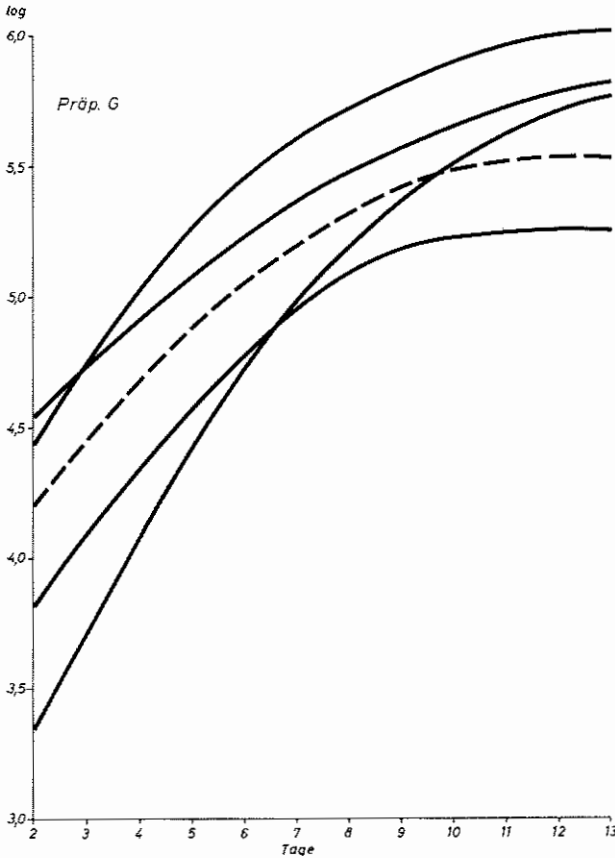


Abb. 7.  
Einfluß von Präparat G  
auf das Algenwachstum.

erreicht, ist die Vermehrung der Algen bei 5 ppm erheblich gestört. Es wird im Endeffekt nur die anfangs eingegebene Zellenzahl von rund 20 000 erreicht. Die Kombination des beinahe als harmlos anzusehenden Wirkstoffes Amitrol wird durch den relativ geringen Zusatz von Simazin synergistisch so beeinflusst, daß bereits der zehnte Teil der Aufwandmenge des Präparates A hier beim Präparat F eine vollständige Schädigung der Kulturen hervorruft. Dieser Synergismus ist bereits aus der Literatur bekannt (J o h a n n e s 1964).

Präparat G (Abb. 7) zeigt in den beiden niedrigen von Konzentrationen

0,2 und 0,6 ppm eine gewisse Parallelität zu den Konzentrationen 0,1 und 0,25 ppm des Präparates F. Beide Kurven verlaufen oberhalb der unbehandelten Kontrolle und erreichen eine erhebliche Vermehrung der Zellen gegenüber „Unbehandelt“. Die höheren Konzentrationen von 5,0 und 10 ppm töten anfangs die eingebrachten Algen z. T. ab und beginnen daher unter den Kontrollwerten. Durch den beobachteten Förderungseffekt erreicht die Aufwandmenge von 5 ppm die unbehandelte Kurve bereits nach neuneinhalb Tagen und läßt erst ab 13. Tag ein Nachlassen der Vermehrungstätigkeit erkennen. Die höchste Konzentration von 20 ppm ergibt eine dauernde Schädigung der Kultur: Die Wachstumskurve erreicht nie die Werte von „Unbehandelt“ und geht bereits vom 11. Tag an in die Waagrechte. Die Kultur enthält bei Abschluß der Versuche nur die Hälfte der Zellen von „Unbehandelt“.

Das Vierkomponentenpräparat M (Abb. 8) zeigt sowohl bei der Konzentration von 0,5 ppm als auch bei 1,0 ppm einen deutlichen Förderungseffekt, obwohl die Konzentration von 1 ppm bereits einen Teil der eingebrachten Algen abgetötet hat. Die Konzentration von 5 ppm ist als eindeutig schädigend auf eine Zellvermehrung der Versuchsalgen anzusehen. Nach anfänglicher Abtötung eines Teiles der ein-

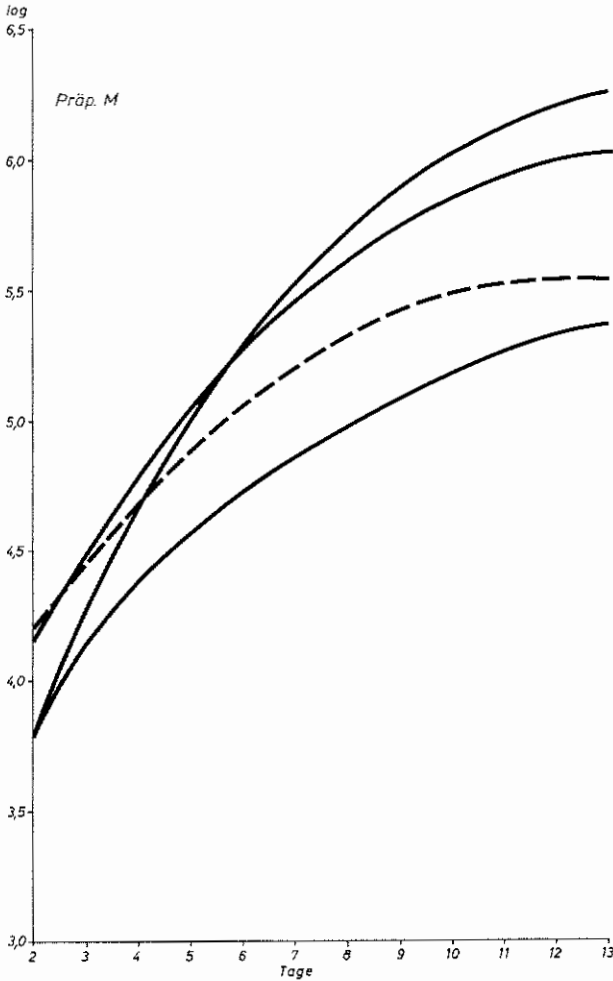


Abb. 8.

Einfluß von Präparat M auf das Algenwachstum.

gebrachten Algen bleibt die Gesamtvermehrung der Kultur unter der der Kontrollen.

#### Zusammenfassung

In den untersuchten Präparaten sind die Wirkstoffe Amitrol, Simazin, TCA und 2,4 D enthalten. Allein oder in Kombination kommt diesen Wirkstoffen in fertig formulierten Präparaten und in niedrigen Konzentrationen ein Förderungseffekt auf die Zellvermehrung der Alge *Rhaphidium fasciculatum* Kg. zu. Mit steigender Konzentration werden die anfangs zugegebenen Algen reduziert, wobei allerdings gleichzeitig ein Teil der Wirkstoffe festgelegt wird. Dadurch steigen die Kurven der mittleren Konzentrationen in der Regel wieder über die Kontrollen an und lassen den Förderungseffekt deutlich werden. Es ist nicht wahrscheinlich, daß

die beobachtete Förderung den reinen Wirkstoffen zukommt, vielmehr darf angenommen werden, daß die Verunreinigung der technischen Produkte und ein Teil der Inertmaterialien der Präparate die gesamte Salzkonzentration der Nährlösung so beeinflußt, daß ein Förderungseffekt vorgetäuscht wird. Die höchsten Konzentrationen aller vier Präparate schädigen in jedem Falle die Algenkulturen, so daß die Werte der Kontrolle nicht mehr erreicht werden. Doch liegen diese höchsten Konzentrationen weit über denen, die bei praktischem Einsatz der Herbizide an Gewässern erreicht werden können.

#### 3.2.2. Versuche mit *Lepidium sativum*

In der Pflanzenphysiologie verwendet man zur Bestimmung kleinster Wuchsstoffmengen den „Kressewurzelttest“ nach Moewus (1949). Dieser ursprüngliche Test ist inzwischen in vielen Variationen auch für die Bestimmung anderer



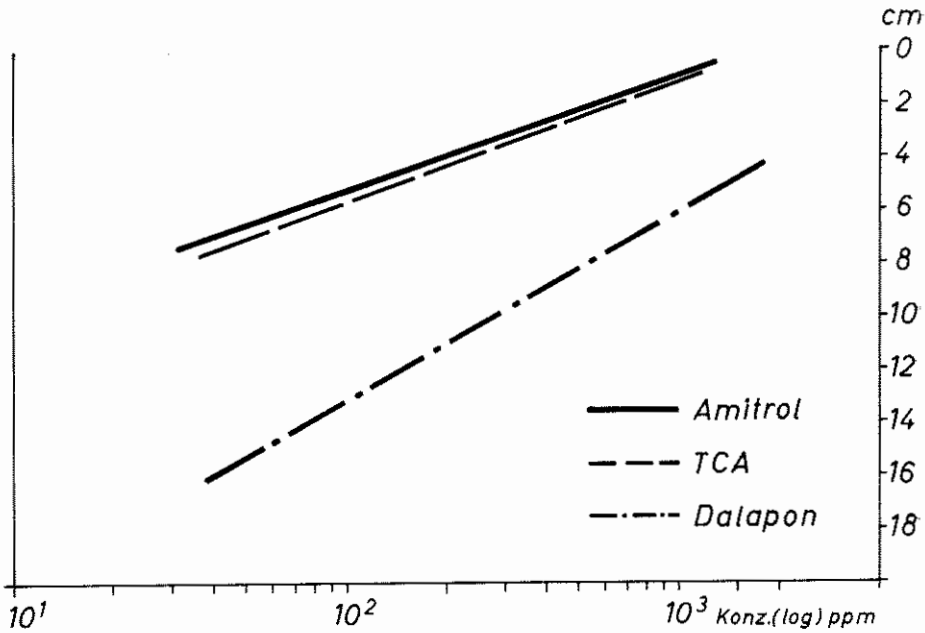


Abb. 9. „Kressewurzeltest“ mit Amitrol, TCA und Dalapon

Stoffe, die das Pflanzenwachstum beeinflussen, verwendet worden. Es lag daher nahe, auch hier die Kresse als Testpflanze einzusetzen. Der ursprüngliche „Kressewurzeltest“ ist außerordentlich aufwendig und kann für die vorliegende Fragestellung einer schnellen Rückstandsbestimmung nur von gut eingearbeiteten Institutionen durchgeführt werden. Deshalb ist eine der vereinfachten Varianten benutzt worden.

In Petrischalen von 90 mm Durchmesser werden zwei Lagen Filtrierpapier eingebracht und mit 5 cm der zu prüfenden Herbizidlösung getränkt und in vierfacher Wiederholung mit je 25 Samenkörnern belegt. Die Messung der Wurzellänge erfolgt in der Regel nach 48 Stunden. Die Ergebnisse sind in Abb. 9 dargestellt.

Untersucht wurden vier Wirkstoffe: Simazin, Amitrol, TCA und Dalapon. Simazin zeigt in einer Konzentration von 0,01 bis 5 ppm keinerlei Einfluß auf die Wurzellänge im Vergleich zu den Kontrollansätzen. Die Ergebnisse sind daher aus der graphischen Darstellung fortgelassen worden.

Das Dalapon läßt nur zwischen den Konzentrationen von 50 ppm bis 1000 ppm eine Beeinflussung der Wurzellänge erkennen, die der Konzentration proportional verläuft. Mit 50 ppm entspricht das Wachstum den Wurzeln der Kontrollen. Bei einer Konzentration von 1000 ppm wird das Wurzelwachstum auf 37,5 % herabgedrückt.

Die beiden Wirkstoffe Amitrol und TCA lassen eine gleichartige Wirkung erkennen. Bei 50 ppm beträgt die Wurzellänge nur etwa 43,7 % der unbehandelten Kontrolle. Sie wird weiter herabgesetzt und erreicht bei 1000 ppm nur etwa noch 6 %. Obwohl aufgrund des Kurvenverlaufes zu erwarten wäre, daß Konzentrationen unter 50 ppm die in Abb. 9 gezeigten Kurven in gleichem Sinne erweitern

würden, traten bei den niedrigeren Konzentrationen derartige hohe Schwankungen in der Wurzellänge auf, daß die Methode nicht für einen Schnelltest geringer Mengen geeignet ist.

Der vereinfachte „Kressewurzeltest“ ist somit nicht geeignet, um Simazin nachzuweisen und nur geeignet, um Konzentrationen von mehr als 50 ppm der Wirkstoffe Dalapon, Amitrol und TCA sicher erkennen zu lassen. Da diese Konzentrationen bei der Bekämpfung unerwünschter Pflanzen in und an Gewässern praktisch nie erreicht werden, ist die Kresse als Testpflanze abzulehnen.

### 3.2.3. Versuche mit *Sinapis arvensis*

Als weitere Testpflanze im sogenannten „screening-test“ und „priliminary-test“ von Herbiziden verwendet man mit bestem Erfolg Senf (*Sinapis arvensis*), so daß es auch hier nahe lag, diese Pflanze einzusetzen. Ein Versuch — in der Art des vorher beschriebenen vereinfachten „Kressewurzeltests“ — mit Aminotriazol (Abb. 10) in den Konzentrationen von 2,5 bis 80 ppm zeigt zwar eine gradlinige Abhängigkeit der Wurzellängen von der Konzentration, doch ist der Kurvenver-

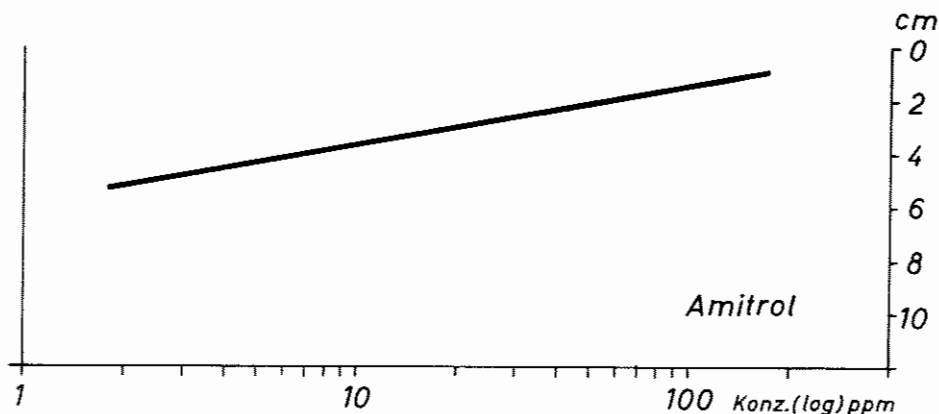


Abb. 10. Einfluß von Amitrol auf die Wurzellänge von *Sinapis arvensis*.

lauf so flach ( $10^{\circ} 12'$ ), daß sich diese Methode der Wurzellängenmessung an *Sinapis* nur dann für die Bestimmung von Amitrolrückständen eignen würde, wenn die Versuche in größeren Serien mit einer hohen Zahl an Wiederholungen unter sehr konstanten Bedingungen durchgeführt würden. Diese Voraussetzungen werden aber nicht in allen den Laboratorien vorliegen, für die diese Schnellanalyse gedacht ist. Zumindest innerhalb der Konzentrationen, die in Gewässern bei vorschriftsmäßiger Anwendung der Präparate erreicht werden, ist die Methode ungenau.

Bei diesen Versuchen zeichnet sich aber ab, daß das Amitrol zwar nicht an der Wurzel, so doch am Sproß die typischen Amitrolschadbilder hervorgerufen hat. Immerhin lassen sich Mengen von 5 ppm an den Blattaufhellungen und der Chlorose des Vegetationspunktes noch erkennen. Für eine qualitative Bestimmung des Amitrols wäre *Sinapis arvensis* verwendbar, für einen quantitativen Test reicht seine Empfindlichkeit nicht aus.

### 3.2.4. Versuche mit *Triticum vulgare*

Da es sich bei der vorliegenden Fragestellung um einen Schnelltest zum Nachweis von Herbiziden in Gewässern handelt, wurde in den folgenden Versuchen eine andere Methode erprobt. Je Wiederholung wurden 25 Weizenkörner einer gut keimenden Hochzuchtsorte auf Perlonnetzen ausgelegt, die auf einem Kunststoffring über 1000 ccm der zu prüfenden Wassermenge schwammen.

Um den Verhältnissen eines Gewässers näher zu kommen, wurden die Präparate nicht destilliertem oder Leitungswasser zugesetzt, sondern einer für diese Versuche gleichbleibenden verdünnten Nährlösung. Sie entsprach in ihrer Konzentration einer um das zehnfache verdünnten Nährlösung, wie sie für die Hydrokultur höherer Pflanzen verwendet wird. Die chemisch-physikalischen Daten entsprechen dann etwa einem schwach mesotrophen aber klaren Gewässer.

Die Versuche standen im Gewächshaus bei einer Temperatur von ca. 20–22° C und wurden 12 Stunden beleuchtet. Untersucht sind neun Handelspräparate in dem Konzentrationsbereich von 0,03 bis 8 ppm. Nach 14 Tagen werden Sprosse und Wurzeln vom Korn gelöst, ihre Längen ausgemessen und anschließend das Trockengewicht (+ 105° C) bestimmt.

Die Meßergebnisse sind in den nachfolgenden Abbildungen (Abb. 11–16) als Dosiswirkungskurven dargestellt worden. Es wurden die Bereiche der Kurven weggelassen, in denen die Wirkung nicht mehr proportional dem Logarithmus der Konzentration verlief oder so erhebliche Schwankungen aufwies, daß eine Berechnung des Neigungswinkels nicht vertretbar erschien.

Die getrennte Bestimmung von Wurzellänge, Sproßlänge und Gesamttrockengewicht sollte Aufschluß darüber geben, welches Kriterium die deutlichste Abhängigkeit von der Art der Wirkstoffe und ihrer Menge ergab. Da den Pflanzen alle Präparate in der Wasserkultur über die Wurzeln geboten wurden, steht die Betrachtung der Wurzellänge im Vordergrund.

Aus dieser Wirkung auf die Wurzellänge ergibt sich die Reihenfolge, in der die einzelnen Präparate betrachtet werden sollen (vgl. hierzu Abb. 17).

#### Präparat C (Abb. 11)

In dem gesamten Untersuchungsbereich zeigt dieses Dalapon-Präparat keinerlei Wirkung auf die Wurzellänge. In jedem Falle werden Werte wie bei den unbehandelten Kontrollen erreicht. Die Länge der Sprosse läßt einen deutlichen Einfluß erkennen. Die Kurve steigt von 0,5 ppm in einem Winkel von 14° 02' an. Erstaunlich ist, daß bei diesem ausgesprochenen Monocotyledonen-Herbizid das Gesamttrockengewicht wiederum nur eine geringe Beeinflussung zwischen 0,5 und 8 ppm zeigt. Der Neigungswinkel der Dosiswirkungskurve beträgt nur 2° 53'. Die sich hier so schwach ausprägende Wirkung ist bedingt durch den Aufnahme-mechanismus des Wirkstoffes, der außerordentlich schwach über die Wurzeln, besonders stark aber über die Blätter resorbiert wird und dann erst sekundär den unterirdischen Teilen der Pflanze zugeleitet wird.

#### Präparat H (Abb. 11)

Dieses Präparat enthält als Grundwirkstoff das Dalapon mit einem Zusatz von Amitrol. Dieser Zusatz bewirkt bereits bei den Wurzeln eine zwar schwache, aber deutliche Wirkung. Die Wirkungsgerade steigt zwischen 0,5 und 8 ppm in einem Winkel von 9° 25' an. Auf das Sproßwachstum bemerkt man im Vergleich zum

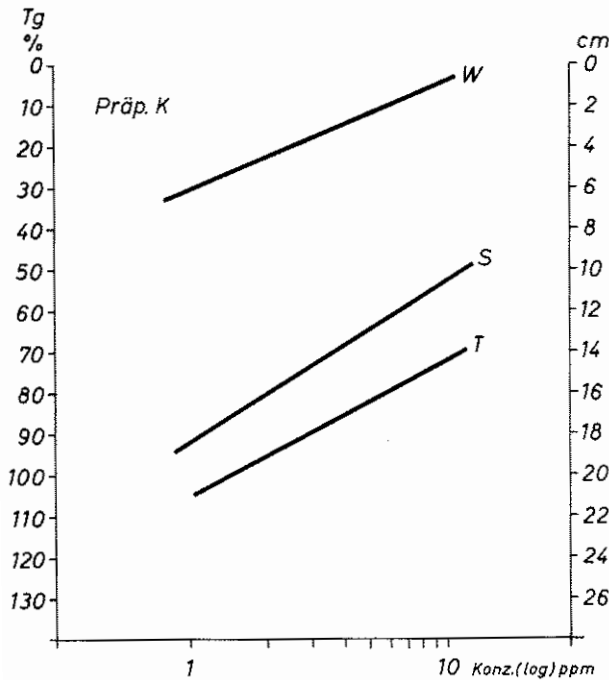
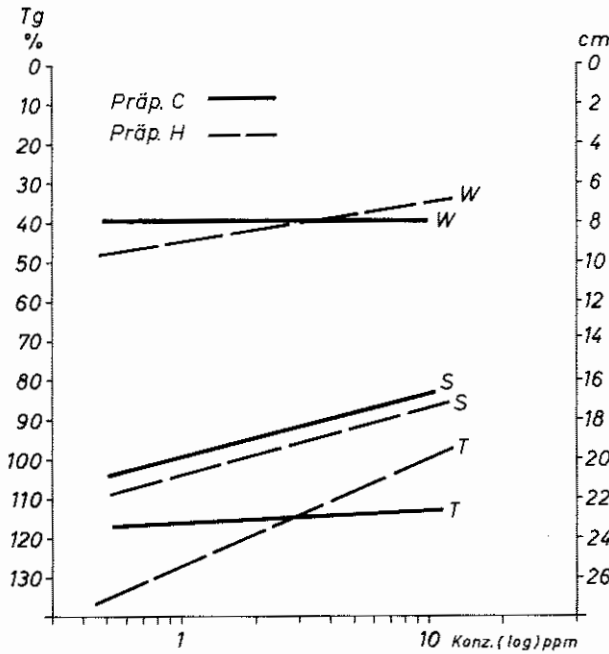


Abb. 11.

Einfluß der Präparate C und H auf Weizen.

reinen Dalapon keine Steigerung der Wirkung. Der Winkel beträgt hier  $14^{\circ} 55'$  gegenüber  $24^{\circ} 02'$  beim reinen Dalapon. Ganz erheblich wird die Wirkungssteigerung bei der Bestimmung des Trockengewichtes deutlich. Im ausgewerteten Konzentrationsbereich steigt die Wirkungskurve in einem Winkel von  $23^{\circ} 25'$  an.

Präparat K (Abb. 12)

Dieses Dreikomponentenpräparat enthält als Grundwirkstoff TCA mit einem größeren Zusatz Amitrol und einer kleinen Menge 2,4 D Na-Salz. Die Beeinflussung des Wachstums ist nur innerhalb der Konzentration von 1 bis 8 ppm gesichert. Die Kurve für die Wurzellängen erhält einen Winkel von  $21^{\circ}$ . Die Beeinflussung der Sprosse ist deutlich stärker, die Kurve steigt unter  $32^{\circ} 20'$  an. Eine Art Mittelwert ergibt das Trockengewicht, dessen Wirkungskurve unter einem Winkel von  $28^{\circ} 05'$  verläuft.

Abb. 12.

Einfluß des Präparates K auf Weizen.

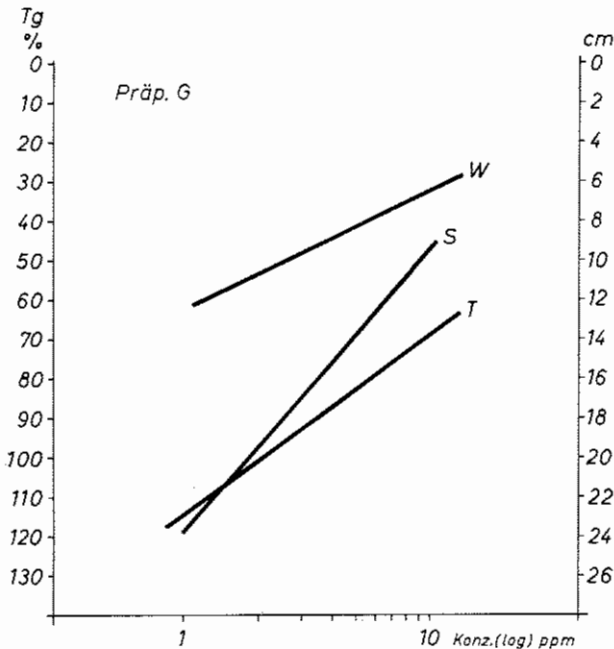
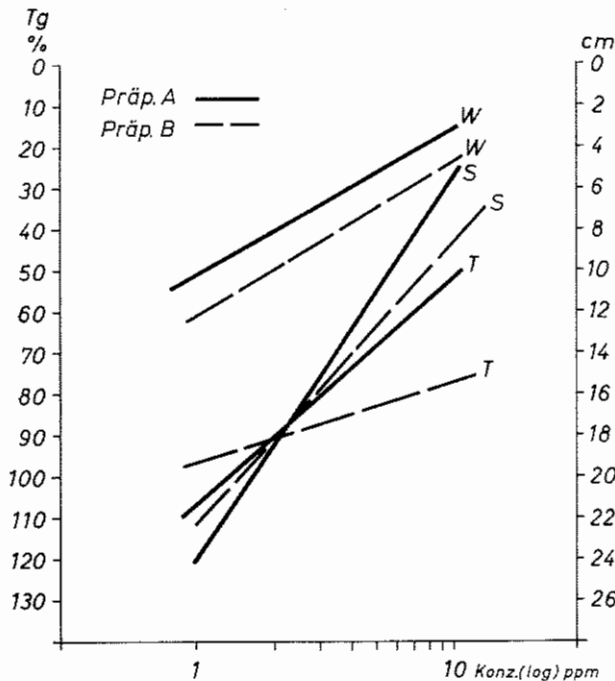


Abb. 13.  
Einfluß des Präparates G  
auf Weizen.

Präparat G (Abb. 13)

Auch dieses Präparat enthält als Grundwirkstoff das TCA mit einem Zusatz von Amitrol. Es fehlt die Wuchsstoffkomponente (2,4 D Na). Innerhalb des auswertbaren Konzentrationsbereiches von 1 bis 8 ppm werden folgende Neigungswinkel für die Wirkungsgrade erzielt:  
Wurzeln:  $26^{\circ} 35'$ ;  
Sprosse:  $48^{\circ} 35'$  und  
Trockengewicht:  $35^{\circ} 45'$ .  
Insgesamt gesehen ist die Abhängigkeit der Meßwerte von den Konzentra-

tionen größer, obwohl dem Präparat die Wuchsstoffkomponente fehlt. Es darf daher angenommen werden, daß die Wuchsstoffkomponente in Kombination mit TCA und Amitrol die Wirkung des Amitrols dadurch abschwächt, daß sie als Ableitungskonkurrent innerhalb der Pflanze wirksam wird.



Präparat A (Abb. 14)

Als reines Amitrol-Präparat ohne erwähnenswerte Beistoffe zeigt es in jedem Fall eine gute Proportionalität zwischen dem Logarithmus der Konzentration und den Meßwerten. Der Einfluß auf die Wurzeln verläuft zwischen 1 und 8 ppm in einem Winkel von  $29^{\circ} 30'$ . Außerordentlich steil ist die Wirkungskurve auf das Sproßwachstum mit einem Winkel von  $55^{\circ} 40'$ . Aus diesen beiden Kurven resultiert auch der steile Verlauf des Trockengewichtes unter  $40^{\circ} 55'$ .

Abb. 14  
Einfluß der Präparate A  
und B auf Weizen.

## Präparat B (Abb. 14)

Dieses Präparat entspricht im wesentlichen einer reinen Amitrolformulierung. Als Beistoff ist jetzt allerdings eine Verbindung verwendet worden, die aus der Pflanzenphysiologie bekannt ist und eine Verhärtung der Plasmagrenzschichten bewirkt. Ein Vergleich der Meßwerte zwischen beiden Präparaten zeigt nun, daß ein Unterschied im Einfluß auf das Wurzelwachstum praktisch nicht besteht. Die Wirkungskurve verläuft unter einem Winkel von  $31^\circ$ . Der herbizide Effekt wird dagegen bei den Sprossen merklich und bei dem Gesamtrockengewicht erheblich vermindert. Sprosse:  $48^\circ$ , Trockengewicht:  $16^\circ 40'$ . Auch bei diesem Präparat zeigt sich, daß ein relativ geringer Zusatz eines pflanzenphysiologisch stark wirkenden Stoffes die Gesamtwirkung eines Präparates erheblich beeinflussen kann.

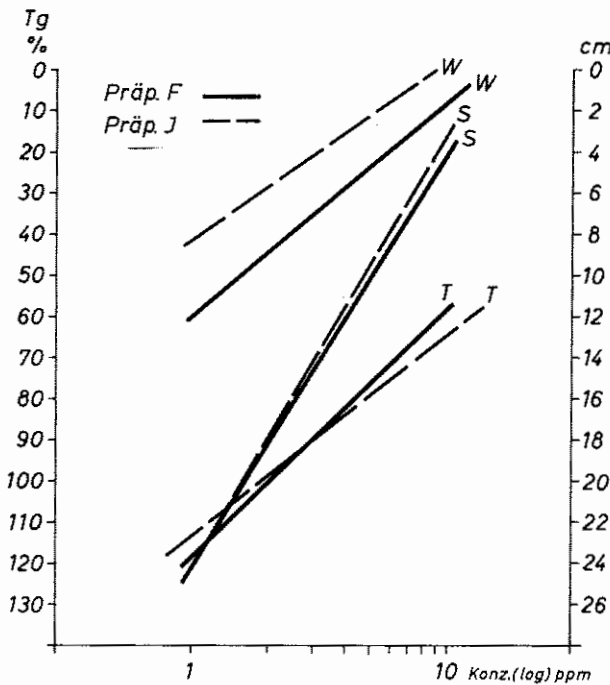


Abb. 15.  
Einfluß der Präparate F  
und J auf Weizen.

Präparat F u. J  
(Abb. 15)

Diese beiden Präparate enthalten als Grundwirkstoffe Simazin und Amitrol, das Präparat J besitzt als Zusatz einen geringen Anteil 2,4 D-Na. Auch bei diesem Präparat zeigt sich wiederum, daß das 2,4 D als Ableitungskonkurrent zum Amitrol angesehen werden kann, obwohl die Unterschiede sehr gering sind. Eine praktische Bedeutung erlangt der Zusatz allerdings dadurch, daß der Wirkungsbereich auf eine größere Anzahl von Unkräutern ausgedehnt

wird. Die gemessenen Winkel der Wirkungsgeraden seien für beide Präparate einander gegenüber gestellt:

	Wurzeln	Sprosse	Trockengewicht
F	$39^\circ 50'$	$58^\circ 30'$	$44^\circ 02'$
J	$35^\circ$	$58^\circ 35'$	$38^\circ 40'$

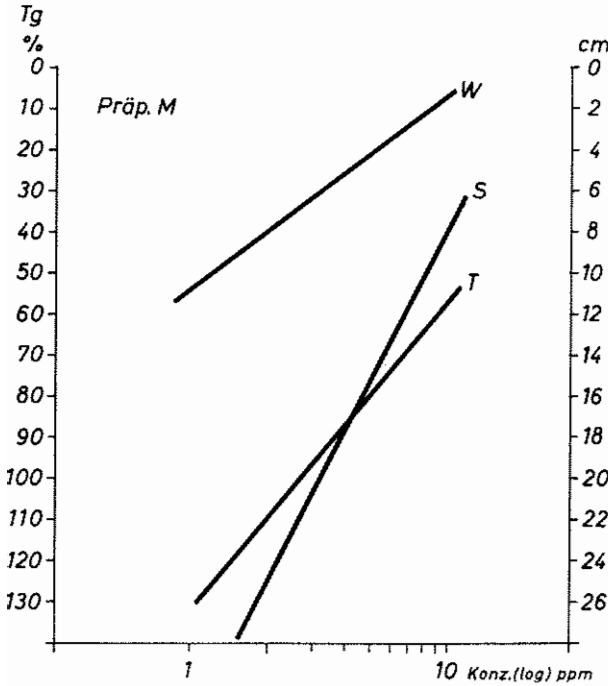


Abb. 16.  
Einfluß des Präparates M  
auf Weizen.

Präparat M (Abb. 16)

Dieses Präparat ist ein Vierkomponentenpräparat (s. Tabelle 2). Der Einfluß ist in jedem Falle zwischen 1 und 8 ppm sehr stark. Innerhalb dieses Bereiches lassen sich somit geringe Konzentrationsunterschiede sehr gut nachweisen. Die Wirkungsgeraden verlaufen unter folgenden Winkeln:  
Wurzeln:  $37^{\circ} 15'$ ;  
Sprosse:  $63^{\circ}$  und  
Trockengewicht:  $50^{\circ} 15'$ .

Eine zusammenfassende Darstellung der Wirkungsgeraden ist nochmals in Abb. 17 vorgenommen worden. Zusätzlich wurden die Winkel addiert und als „Gesamtwirkung“ dargestellt. Wie bereits eingangs erwähnt ist, erfolgte die Ordnung der Präparate nach ihrer Wirkung auf die Wurzellänge. Bei dieser Zusammenfassung wurden die Winkel addiert und als „Gesamtwirkung“ dargestellt.

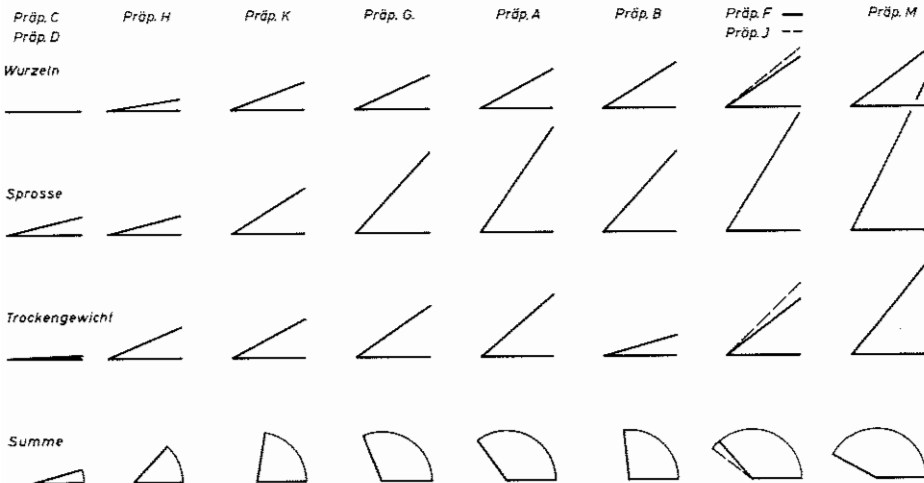


Abb. 17. „Gesamtwirkung“ im Weizentest.

menstellung fällt auf, daß das Präparat B aufgrund seiner Wurzelwirkung (Zusatz) sehr hoch eingestuft wird, in seiner Gesamtwirkung aber an die vierte Stelle rücken müßte.

Betrachtet man jetzt die Ergebnisse im Hinblick auf die Frage, welche Auswertungsmethoden für die einzelnen Präparate die günstigste Differenzierung der einzelnen Konzentrationsstufen ermöglicht, so kommt man zu dem Schluß, daß sich die ersten drei Präparate (C, H, K) schlecht mit Hilfe des Weizentestes nachweisen lassen. Die beiden Präparate H und K werden aber in schwachen Konzentrationen beim Weizen wenigstens eine Aufhellung bis Weißfärbung und eine mehr oder weniger starke Anthozyanbildung durch den Amitrolanteil hervorrufen.

Bei allen übrigen Präparaten G, A, B, F, J und M würde es genügen, wenn man zur Auswertung der Versuche die Sproßlängen bestimmt. Sie zeigen in steigendem Maße auch einen Anstieg ihrer Wirkungskurve und damit die größten Meßdifferenzen zwischen den einzelnen Konzentrationsstufen. Damit kann diese Methode der Weizenkultur auf behandeltem Grabenwasser für die Bestimmung der vorgenannten Präparate verwendet werden, indem nur die Sproßlänge nach 10 Tagen zu bestimmen ist. Konzentrationen unter 1 ppm können zwar qualitativ, aber nicht mit der nötigen Sicherheit quantitativ bestimmt werden. Wenn nur ein optischer Nachweis genügt, also die Sprosse nicht gemessen werden soll, kann der Versuch bereits nach 5 bis 8 Tagen ausgewertet werden.

### 3.3. Wirkung der Herbizide auf die Sauerstoffbilanz

Nachdem in den vorangegangenen Kapiteln festgestellt werden konnte, daß die verwendeten Herbizide sowohl als reine Wirkstoffe als auch in formulierten Präparaten keinen meßbaren Einfluß auf die Qualität des Wassers ausüben, weil sie dessen physikochemische Daten nicht verändern und festgestellt werden konnte, daß ihr Nachweis mit Hilfe von Testpflanzen Versuchsserien von etwa einer Woche Dauer verlangt, soll geprüft werden, ob sich das Vorhandensein kleiner Herbizidmengen durch eine Veränderung der Sauerstoffproduktion nachweisen läßt. Dabei wird davon ausgegangen, daß autotrophe Bewohner der Gewässer durch die eingebrachten Herbizide geschädigt oder abgetötet werden und somit ihre Photosyntheseleistung herabgesetzt oder unterbunden wird. Es gilt also, aus der Vielzahl der Methoden zur Bestimmung des Sauerstoffs diejenige auszuwählen, die mit hinreichender Genauigkeit einen Einfluß der Herbizide auf die Sauerstoffproduktion eines Gewässers zuläßt. Sauerstoffmessungen an Teichen haben ergeben, daß der Sauerstoffgehalt einem periodischen Wechsel unterworfen ist. So konnte Seydel (1912) einen deutlichen Anstieg des Sauerstoffgehaltes während des Tages und einen Abfall in der Nacht beobachten (l. c. Liebmann 1960, Abb. 469). Eine Analyse dieses Vorgangs führt zu folgenden Erörterungen:

#### 3.3.1. Die Sauerstoffbilanz

Ein Oberflächenwasser, das nur durch heterotrophe Organismen belebt ist, wird im Laufe einer Sauerstoffmessung im geschlossenen System eine stetig abfallende  $O_2$ -Kurve ergeben, weil der  $O_2$ -Gehalt entsprechend der Organismenzahl und ihrer Atmungsintensität verbraucht wird. Der Kurvenverlauf bleibt erhalten, ganz gleich, ob das System beleuchtet wird oder nicht. Weiterhin muß dieselbe Charakteristik der Kurve, also die Abnahme des Sauerstoffgehaltes, erhalten bleiben, wenn neben den heterotrophen auch autotrophe Organismen im Wasser vorhanden



sind und die Messung im Dunkeln vorgenommen wird. Ist die Anzahl der autotrophen Organismen im Verhältnis zu den heterotrophen Organismen gering, so wird bei Beleuchtung des belebten Wassers von den autotrophen Organismen mit Hilfe der Photosynthese Sauerstoff erzeugt werden. Da angenommen wurde, daß die Anzahl der autotrophen Organismen gering ist, wird auch die Sauerstoffproduktion gering sein. Die  $O_2$ -Kurve wird somit weiterhin abfallen, doch ist ihr die anfängliche Steilheit als Dissimilationskurve genommen worden. In einem anderen Beispiel, wo sich heterotrophe und autotrophe Organismen in ihrer Assimilations- und Respirationsintensität etwa gleich verhalten, wird bei Beleuchtung so viel Sauerstoff produziert werden, wie diese Organismen sonst bei der Atmung verbrauchen, d. h. bei Beleuchtung dieses Systems wird die  $O_2$ -Kurve in die Waagerechte übergehen, da sich Sauerstoffverbrauch der Gesamtorganismenzahl und Sauerstoffproduktion der autotrophen Organismen die Waage halten. Als weiteres Beispiel sei angenommen, daß die autotrophen Organismen die heterotrophen Organismen bei weitem überwiegen. In einem solchen Fall wird bei Licht die Sauerstoffproduktion der autotrophen Organismen wesentlich größer sein als der Verbrauch an Sauerstoff durch die Atmung aller vorhandenen Organismen. In diesem Fall muß theoretisch die  $O_2$ -Meßkurve ansteigen. Wird das System aber verdunkelt, so wird in jedem Falle eine abfallende  $O_2$ -Kurve zustande kommen müssen, da heterotrophe und autotrophe Organismen gleichermaßen respirieren und Sauerstoff verbrauchen. Während man im Dunkeln also stets eine reine Atmungskurve erhält, die die Summe der „Atmungen aller im Wasser befindlichen Organismen“ umfaßt, sind die bei Licht erhaltenen Kurven stets Differenzkurven zwischen der Atmungsintensität und der Sauerstoffproduktion. Aus den Messungen ein und desselben Wassers im Hell-Dunkel-Wechsel läßt sich somit eine Aussage über die „Sauerstoffbilanz“ im Wasser vornehmen. Dabei ist es nicht mehr erforderlich, auf Atmungs- oder Assimilationsintensität der einzelnen Organismen Rücksicht zu nehmen.

### 3.3.2. Verfahren zur Sauerstoffmessung

#### Historischer Überblick

Bereits 1928 hat T ö d t bei verschiedenen Elementen (Zink/Platin, Zink/Kupfer, Cadmium/Platin, Cadmium/Kupfer, Blei/Kupfer, Blei/Platin) festgestellt, daß die Stromstärke solcher Elemente in erster Linie von dem Sauerstoffgehalt abhängt, der an die edlere Kathode diffundiert. Von untergeordneter Rolle können unter bestimmten Versuchsbedingungen die übrigen Faktoren sein, die sonst das elektrische Verhalten von Elementen beeinflussen. Die gemessenen Ströme sind auch weitgehend unabhängig von der elektromotorischen Kraft (EMK) der Elektrodenkette, dem inneren Widerstand, der Größe der unedleren Elektrode (Anode) und dem Abstand der Elektroden. Weil es sich um die Messung von Restströmen handelt, die proportional der  $O_2$ -Menge zunehmen und die an die edlere Elektrode (Kathode) gelangen, können sie als Maß für die Sauerstoffmengen der Elektrodenflüssigkeit verwendet werden.

Die damals von T ö d t (1928) erarbeitete Methode mit einer Cadmium-Platin-Elektrodenkette ist inzwischen von T ö d t und Mitarbeitern so weit ausgebaut worden, daß sie ein nicht mehr wegzudenkendes Verfahren in Technik und Wissenschaft darstellt. In demselben Zeitraum sind noch andere elektrochemische Sauerstoffbestimmungsmethoden entwickelt worden, von denen nur die polaro-

graphische Sauerstoffmessung genannt sei (Kolthoff und Laitinen 1940). Grundsätzlich unterscheidet sie sich von der Tödtschen Methode darin, daß nicht die Stromstärke, sondern die Spannung als Maß verwendet wird. Beide Methoden sind der chemischen Sauerstoffmessung nach Winkler und der manometrischen Sauerstoffmessung nach Warburg überlegen und ermöglichen vor allem kontinuierliche Messungen. Die elektrochemische Messung nach Tödt ist zudem polarographischen Methode deshalb wieder überlegen, weil die Empfindlichkeit um mehrere Zehnerpotenzen gesteigert werden konnte.

Für die vorliegenden Untersuchungen wurde daher der elektrochemischen Sauerstoffmessung nach Tödt und Mitarbeitern der Vorzug gegeben.

#### Grundlagen der elektrochemischen Sauerstoffmessung

Die theoretischen Grundlagen der elektrochemischen Sauerstoffmessung nach Tödt sind von Schwarz (1958) eingehend dargestellt worden. Aus dieser eingehenden Darstellung seien nur einige Fragen herausgegriffen, die zum Verständnis der hier durchgeführten Messungen erforderlich erscheinen. Im übrigen muß auf die Originalarbeit verwiesen werden.

Hängt man ein Elektrodenpaar in eine Lösung, so wird an der Kathode Sauerstoff reduziert, also verbraucht. Unmittelbar neben der Kathode wird die Konzentration des im Elektrolyten gelösten Sauerstoffes herabgesetzt. Hierauf wird aus den Flüssigkeitsschichten Sauerstoff in diese verarmte Zone eindiffundieren müssen. Das bedingt aber wiederum, daß sich die Sauerstoffkonzentration in den weiter abliegenden Lösungsmittelbereichen auch verringern muß. So kann sich nach und nach diese Sauerstoffverringern bis an die Gefäßwand ausdehnen. In diesem Fall wird sich also niemals ein konstantes Poten-

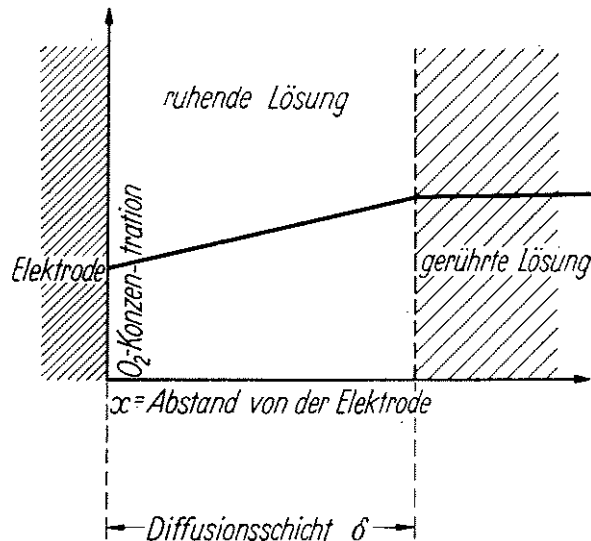


Abb. 18. Konzentrationsverlauf in der Diffusionsschicht.

tial ausbilden können. Eine besondere Forderung ist daher, daß das Lösungsmittel gerührt werden muß. In einer solchen gerührten Lösung kann man sich vorstellen, daß um die Elektrode herum eine ruhende Flüssigkeit besteht. Die Dicke dieser von der Rührung nicht beeinflussten Schicht hängt weitgehend von der Stärke der Rührung ab und

liegt im allgemeinen zwischen 1 bis  $5 \cdot 10^{-3}$  cm. Außerhalb dieser ruhenden Schicht, der sogenannten Diffusionsschicht, ist die Bewegung der Flüssigkeit stark genug, um eine Verarmung an Sauerstoff zu verhindern. Wegen der geringen Dicke der Diffusionsschicht wächst die Verarmung an Sauerstoff von der Elektrode bis zur Grenze der anhaftenden Schicht relativ schnell. Da ein weiteres Wachsen der verarmten Schicht nicht möglich ist, stellt sich sehr bald ein stationärer Zustand ein, der modellmäßig gesehen, ein lineares Konzentrationsgefälle von der Elektrode bis zur Grenze ruhende/bewegte Lösung reicht. Diese Verhältnisse sind in Abb. 18 (l. c. T ö d t 1958, Abb. 3) dargestellt. Die Größe dieses Konzentrationsgefälles und damit also auch die Größe der Konzentration an Sauerstoff unmittelbar an der Kathode ist so groß, daß gerade so viel Sauerstoff an die Elektrode herandiffundiert, wie durch den Strom an ihr verbraucht wird. Diese Abhängigkeit der diffundierenden Substanzmenge läßt sich durch das Ficksche Gesetz darstellen.

Die Messung des in der Lösung befindlichen Sauerstoffs läßt sich wesentlich steigern, wenn man die Kathode vergrößert und die Rührung verstärkt, denn die Stärke des Stromes ist abhängig von der Oberfläche der Kathode und der Dicke der Diffusionsschicht. Versucht man auch weiterhin, den Strom nach Erreichen des Diffusionsgrenzstromes durch Regeln an Potentiometern zu steigern, so kann sich sehr schnell eine rasche Änderung des Potentials einstellen. Diese Änderung geht bis zum Erreichen eines Potentials, bei dem ein anderer stromverbrauchender Vorgang einsetzen kann, z. B. die Wasserstoffabscheidung. Diese Wasserstoffabscheidung würde aber die Stromstärkewerte der Sauerstoffmessung überlagern, so daß eine viel höhere Sauerstoffmenge vorgetäuscht wird. Es ist also notwendig, die Kathode ständig im Potentialbereich des Diffusionsgrenzstromgebietes arbeiten zu lassen. Erst dann ist man in der Lage, eine kontinuierliche Sauerstoffkonzentrationsmessung durchzuführen.

Wenn eine unpolarisierbare und eine leichtpolarisierbare Elektrode in denselben Elektrolyten tauchen und außerhalb elektrisch leitend verbunden sind, so zwingt die unpolarisierbare Elektrode der leichtpolarisierbaren ihr Potential auf. Zwischen beiden bleibt dann lediglich ein geringer Potentialunterschied, der durch den Spannungsabfall, durch den fließenden Strom in dem äußeren und in den elektrolytischen Widerstand beeinflußt wird. Man verbindet also die Kathode über ein Strommeßinstrument, am besten ein Mikro-Ampère-Meter, mit einer unpolarisierbaren Anode, die mit der Kathode elektrolytisch in Verbindung steht. Die Kathode nimmt dann ein Potential an, das aus den eben genannten Gründen um den Betrag fließender Strom mal Summe aller im äußeren Stromkreis und im Elektrolyten (Elektrodenwiderstand, Diaphragma, usw.) auftretenden Widerstände edler bleibt. Es ist also

$$E_{\text{Kathode}} = E_{\text{Anode}} + i \sum R.$$

Man hat also lediglich nach einer Anode zu suchen, die im Potentialbereich des Diffusionsgrenzstromes liegt. Dann sind die Voraussetzungen dafür gegeben, daß der über das Meßinstrument zur Kathode fließende Strom genau dem Sauerstoffgehalt der Lösung proportional ist. Daraus folgert wieder, daß das Produkt  $i \sum R$  möglichst klein zu halten ist und nicht größer als 30 mV sein sollte, d. h. die Widerstände des äußeren Stromkreises, des Meßinstrumentes und im Elektrolyten sind möglichst klein zu halten. Ist das nicht ohne weiteres möglich, so kann man durch Verkleinerung der Kathodenoberfläche den Strom genügend klein halten. Um z. B. auch den Widerstand des Meßinstrumentes klein zu halten, empfiehlt es sich, bei größeren Strömen die Bereichserweiterung des Meßinstrumentes dadurch vorzunehmen, daß man entsprechende Shunts dem Instrument vorschaltet. Wie bereits vorn erwähnt, fließt neben dem Sauerstoffstrom bei der Entladung von H-Ionen auch der sogenannte Wasserstoffstrom. Seine Größe steigt mit unedler werdendem Potential. Es ist also notwendig, die Elektrodenkombinationen so anzuordnen und auszuwählen, daß der Einfluß des Wasserstoffstromes gering ist.

Für die Wahl der Anode sind einige Dinge zu beachten. Die Anode muß hinreichend unpolarisierbar sein. Ihr Potential soll auch innerhalb des Potentialsbereiches des Diffusionsgrenzstromgebietes liegen. Ihr Potential muß über längere Zeit konstant bleiben

und die Anode selbst darf keine störenden Substanzen in den Elektrolyten bringen. Es wird oft nicht leicht sein, ein Metall zu finden, das in den zu verwendenden Elektrolyten das benötigte Potential annimmt. In einem solchen Fall ist es besser, eine geeignete Elektrode in eine Lösung tauchen zu lassen und sie vom Elektrolyten durch ein Diaphragma abzutrennen. Die Anode soll so dicht wie möglich am Diaphragma liegen, um nicht auch hier eine Vergrößerung des inneren Widerstandes im Elektrolyten herbeizurufen.

Bei der Kathode ist auch einiges zu bedenken. Die Kathode wiederum muß leicht polarisierbar sein. Grundsätzlich ist das Material nicht kritisch, doch ist es immer zu empfehlen, möglichst unangreifbare Elektroden zu wählen. Platin dürfte daher in den meisten Fällen von Vorteil sein. Als besonders unangreifbare Elektrode mit großer Überspannung kommt zunächst Gold in Frage, obwohl z. B. Quecksilber die größte Wasserstoffüberspannung besitzt. Man kann aber recht sinnvoll beide Materialien miteinander verbinden, indem man eine Quecksilber-Gold-Amalgam-Elektrode geschaffen hat, wie sie auch T ö d t und P e t s c h (1955) verwendet haben. Aber auch bei Platin ergeben sich nach etlichen Betriebsstunden Vergiftungserscheinungen. Da außerdem die spezifischen Oberflächeneigenschaften des Materials für die Kathode nicht ohne Einfluß auf die Reproduzierbarkeit der Ströme sind, ist es doch notwendig, das geeignete Material für die beabsichtigten Versuchsreihen empirisch zu ermitteln. Besonders in sehr harten Wässern hat sich Kohle als Kathode besonders gut bewährt, da dieses Material ein Absinken des Stromes in Folge Bedeckung der Oberfläche der Elektrode mit Calciumcarbonat zurückhält (vgl. T o d t und T i m m aus T ö d t l. c.).

#### Das Meßinstrument

Wie bereits vorn erwähnt, soll das Meßinstrument niederohmig und möglichst empfindlich sein, um den Strom nicht unnötig groß werden zu lassen. Sollten sich unvermeidbare Schwankungen des Zeigers durch Unregelmäßigkeiten der Flüssigkeitsströmung zeigen und diese durch Shunten nicht genügend gedämpft werden können, so kann man parallel zum Meßinstrument einen Kondensator von 100 bis 1000 Mikrofarad legen. Dabei ist allerdings zu beachten, daß schnelle Änderungen des Sauerstoffgehaltes verzögert wiedergegeben werden. Diese Verzögerung kann einige Sekunden betragen.

#### Temperaturabhängigkeit

Die Sauerstoffdiffusionsgrenzströme sind temperaturabhängig. Die Abhängigkeit wurde von H e i n r i c h (1954) experimentell ermittelt. Um einen Anhaltspunkt für die Größe der Temperaturbeeinflussung zu geben, zeigt die nächstfolgende Tabelle einen Umrechnungskoeffizienten an, mit dem der Diffusionsgrenzstrom auf 20° C umgerechnet werden kann:

Tab. 8. Umrechnungskoeffizienten für 20° C bei Temperaturschwankungen

Temperatur °C	Umrechnungs- faktor
20	1,00
25	1,12
30	1,25
35	1,38
40	1,53
50	1,86

Daraus ergibt sich, daß innerhalb einer Versuchsserie stets die Temperaturen konstant gehalten werden müssen. Das kann dadurch geschehen, daß die Meßgefäße in wassergefüllten Behältnissen untergebracht werden, die über Kontaktthermometer temperaturkonstant gehalten werden. Es ist aber auch möglich, durch Einführung eines Temperaturfühlers und eines kleinen Heizwiderstandes in das Elektrodengefäß die Temperatur für dieses Elektrodengefäß innerhalb sehr geringer Schwankungen konstant zu halten, so daß es nicht notwendig wird, die erhaltenen Meßkurven auf eine einheitliche Temperatur zu reduzieren.

#### Der Zehrungseffekt

Da an der Kathode ständig Sauerstoff reduziert wird, tritt bei einem langfristig laufenden Versuch auch ein Verbrauch an Sauerstoff auf. So lange mit Lösungen gearbeitet wird, über denen sich ein Gaspolster befindet oder durch die ein Gas hindurchgeleitet wird, ist diese Tatsache ohne Bedeutung. Anders dagegen ist das in geschlossenen und vollständig gefüllten Gefäßen. Hier kann sich der ständige Sauerstoffverbrauch, besonders bei großen Kathoden, in einem raschen Abfall der Sauerstoffkonzentration und damit des Stromes auswirken. *Discherl* und *Otto* (1954) haben die Zehrung eingehend beschrieben. Auf Grund dieser Untersuchungen kann man den Diffusionsgrenzstrom nach einer bestimmten Zeit errechnen, dazu möge die nachfolgende Formel dienen:

$$i_{ge} = i_{go} \cdot e - \frac{D \cdot q}{\delta \cdot V} \cdot t$$

Die sich hieraus ergebende Konstante, nämlich

$$\frac{D \cdot q}{\delta \cdot V} = k$$

kann für jede Elektrodenkombination und zugehöriges Meßgefäß bei bestimmter Rührgeschwindigkeit einmal festgestellt werden. Man kann mit Hilfe dieser Formel den nach einer bestimmten Zeit fließenden Diffusionsgrenzstrom  $i_{ge}$  berechnen.

Aus der Zusammenfassung dieser vorgenannten Einzelheiten ergeben sich folgende Bedingungen, die unbedingt bei der elektrochemischen Sauerstoffmessung nach *Tödt* eingehalten werden müssen.

1. Die Art und Größe des Elektrodengefäßes wird durch das Ziel der Arbeit bestimmt. Es ist in jedem Falle so mit Glasschliffen zu versehen, daß von außen kein Sauerstoff hindurchdiffundieren kann.
2. Die Rührung muß kräftig und konstant sein. Durch sie wird die Dicke der Diffusionsschicht und damit auch die Größe des Diffusionsgrenzstromes bestimmt. Außerdem erhöht eine starke Rührung die Empfindlichkeit der Messung. Ungerührte Lösungen können praktisch nicht verwendet werden.
3. Die Meßflüssigkeit oder der Elektrolyt darf keine abscheidbaren oder reduzierbaren Stoffe enthalten, z. B. Silber, Kupfer, Chlor, Mangan, Oxyd, Eisen usw. Seine Leitfähigkeit soll hinreichend groß sein. Bei der Untersuchung von Oberflächengewässern des Freilandes ist es nicht immer möglich, die optimalen  $p_H$ -Werte einzuhalten, die nach *Tödt* in alkalischen Bereichen liegen.
4. Die Kathode soll leicht polarisierbar sein. Ihre Größe bestimmt die Größe des Diffusionsgrenzstromes und damit die Empfindlichkeit der Messung. Die

Elektrode soll sich ebenfalls in der Nähe des Rührers befinden, damit die Diffusionsgrenzschicht möglichst klein gehalten wird, denn nur so können reproduzierbare Ergebnisse erhalten werden. Bei sehr hohen Sauerstoffkonzentrationen sollen die Kathoden klein gewählt werden, da sonst eine unzulässige Veredelung des Kathodenpotentials durch Spannungsabfall an den Widerständen auftritt. Bei kleineren Sauerstoffkonzentrationen kann man natürlich größere Elektroden verwenden, muß jedoch dann auf den Zehrungseffekt achten. Müssen die Messungen unbedingt bei einem sauren  $p_{\text{H}}$ -Wert durchgeführt werden, so verwendet man zweckmäßigerweise ein Kathodenmaterial mit großer Wasserstoffüberspannung.

5. Die Anode bestimmt das Potential der Kathode. Sie muß dementsprechend unpolarisierbar sein. Bei Verwendung eines Diaphragmas ist sein Widerstand zu berücksichtigen, und bei geringer Leitfähigkeit des Elektrolyten muß der Abstand von der Anode zur Kathode klein gehalten werden.
6. Das Meßinstrument muß hinreichend empfindlich sein und soll einen kleinen Innenwiderstand besitzen. Dieser Innenwiderstand kann verkleinert werden durch Vorgabe eines Shunts. Zugleich wird dadurch der Meßbereich des Meßinstruments erweitert.
7. Die Temperatur muß während einer Versuchsreihe konstant bleiben, wenn man vermeiden will, alle Meßwerte nach der vorn gegebenen Tabelle umrechnen zu müssen. Dazu gibt es verschiedene Möglichkeiten, die vorn angedeutet worden sind.

### 3.3.3. Versuche und Ergebnisse

Zur Sicherung der Ergebnisse aus der elektrochemischen Sauerstoffmessung nach T ö d t ist eine große Anzahl von Versuchen durchgeführt worden. Sie sollen hier im einzelnen nicht aufgeführt werden, doch ist es notwendig, auf die Ergebnisse zusammenfassend einzugehen.

#### 3.3.3.1. Versuche ohne Organismen

Bei der Untersuchung von verschiedenen Wässern, von destilliertem Wasser bis zum Oberflächenwasser, dessen Organismen durch Hitze abgetötet worden waren, lassen sich folgende Ergebnisse festhalten:

1. Die elektrochemische Sauerstoffmessung ergibt die besten reproduzierbaren Werte bei Wässern mit relativ geringer Leitfähigkeit.
2. Da die absolute Lage der Kurven innerhalb des Meßbereiches außer von der Leitfähigkeit des Wassers auch von der Elektrodenkombination (Größe der Anode und Widerstand des Diaphragmas zur Kathode) abhängt, liegen die Meßkurven ein und desselben Wassers nicht an derselben Stelle. Zur Auswertung dieser relativen Kurven in absolute Sauerstoffwerte ist es daher erforderlich, für jede Elektrodenkombination die Sauerstoffminimum- und Sauerstoffsättigungswerte vor Versuchsbeginn festzustellen.
3. Eine Zugabe von Elektrolyten zu salzarmen Lösungen verschiebt die Meßkurve parallel innerhalb des Meßbereiches.
4. Eine Zugabe von Herbiziden in den Aufwandmengen, die in der Praxis benötigt werden und bei sachgemäßer Anwendung maximal in das Gewässer kommen, ergibt keine Verschiebung der Kurven innerhalb des Meßbereiches.

soweit es sich um Oberflächenwasser handelt, das in Bezug auf seine Leitfähigkeit eine gewisse Pufferung besitzt. Bei destilliertem Wasser ist je nach der Dissoziierbarkeit des Herbizides ein mehr oder weniger deutlicher Sprung erkennbar. Da sich in jedem Falle die Kurven parallel zu den unbehandelten Kurven fortsetzen, konnte nachgewiesen werden, daß keines der Herbizide zu einer „Elektrodenvergiftung“ führte.

5. Die Temperaturabhängigkeit der Meßwerte bei der elektrochemischen Sauerstoffbestimmung kann besonders bei schwankenden Temperaturen zu Fehldeutungen führen. Bei derartigen Versuchen ist es deshalb notwendig, die Temperatur der Meßlösung gleichzeitig mit den Sauerstoffwerten zu registrieren (Thermoelemente). Bei vergleichenden Messungen zwischen behandeltem und nicht behandeltem Wasser spielt die Temperatur keine Rolle, sobald beide Meßgefäße denselben Temperatureinflüssen unterworfen sind und die Meßwerte nur in ihrem relativen Verlauf ausgewertet werden.
6. Der bei Langzeitversuchen auftretende „Zehrungseffekt“ muß dann berücksichtigt werden, wenn es sich um geringe Flüssigkeitsmengen handelt (unter 250 ccm), diese Flüssigkeitsmengen kein Luftpolster besitzen und die Meßkurve in absoluten Sauerstoffwerten ausgewertet wird. Bei einer vergleichenden Betrachtung der Kurven kann der Zehrungseffekt vernachlässigt werden.

### 3.3.3.2. Versuche an belebten Gewässern

Nachdem festgestellt worden ist, daß die Herbizide keine Einflüsse auf das Meßverfahren ausüben, sind die Versuche mit belebten Oberflächenwässern durchgeführt worden. Aus diesen Versuchen seien einige Beispiele angeführt:

1. Ein schwach belebtes Oberflächenwasser wird in drei gleiche Elektrodengefäße gefüllt. Sein Sauerstoffgehalt wird im Dunkeln über zweieinhalb Stunden messend verfolgt. Die drei Kurven (Abb. 19) liegen entsprechend dem Eigenpotential der Elektrodenkombination parallel zueinander innerhalb des Meß-

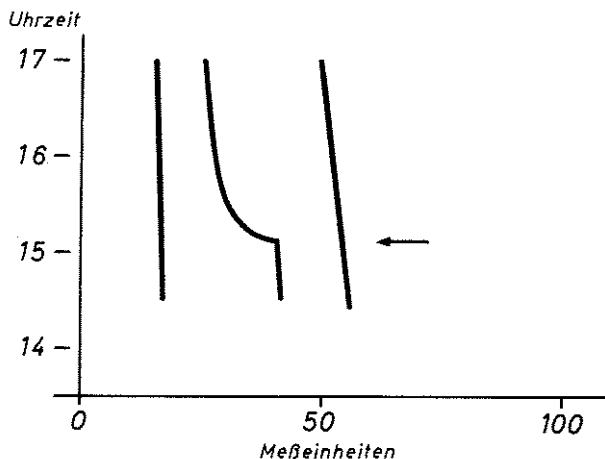


Abb. 19. Sauerstoffmessung eines Oberflächenwassers im Dunkeln, der mittleren Probe ist ein Herbizid (Pfeil) zugegeben worden.

bereiches. Da der Versuch im Dunkeln abläuft, veratmen die Mikroorganismen in diesen zweieinhalb Stunden etwa 10 % des vorhandenen Sauerstoffes. Auch der Anfang der mittleren Kurve deutet diesen Abfall an. Dem mittleren Elektrodengefäß ist um 15.09 Uhr ein Herbizid mit Hilfe einer Injektionsspritze zugegeben worden. Da die zugegebene Herbizidmenge im Vergleich zur Menge der Meßlösung außerordentlich gering war, zeigt die Kurve an dieser Stelle keinen Sprung. Nach der Zugabe des Herbizides fällt diese Kurve aber steil ab. Da der Versuch im Dunkeln läuft, kann die Sauerstoffproduktion der autotrophen Organismen nicht gehemmt werden, die verstärkte Abnahme des Sauerstoffgehaltes rührt daher von einer Stimulation der Atmungsintensität, die gleichermaßen auf autotrophe und heterotrophe Organismen ausgeübt wird.

2. Eine Algensuspension aus einem Aquarium wird in das Elektrodengefäß gefüllt und während einer Zeit von sechs Stunden der Sauerstoffgehalt messend verfolgt (Abb. 20). Der Versuch begann um 09.30 Uhr bei völlig abgedunkeltem Elektrodengefäß. Entsprechend der Atmungsintensität fällt die O<sub>2</sub>-Kurve

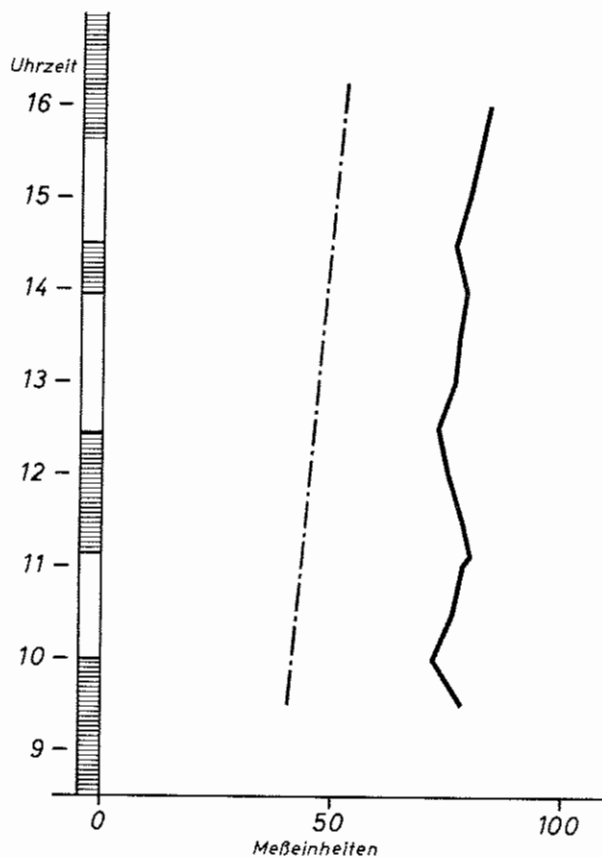


Abb. 20. Sauerstoffmessung einer Algensuspension im Hell-Dunkel-Rhythmus.



bis 10.00 Uhr ab. Von 10.00 bis 11.06 Uhr wird beleuchtet. Die Sauerstoffkurve steigt daraufhin gleichförmig an bis zu einem relativen Meßwert von 79,5. Zu dieser Zeit wird wieder verdunkelt, worauf die Kurve auf 72 abfällt. Wiederum um etwa 12.30 Uhr beleuchtet, steigt die Kurve auf 78,5 um 14.00 Uhr. Eine Dunkelperiode von 30 Minuten läßt die Kurve wiederum auf 76 abfallen. Nach Einschalten der Beleuchtung steigt sie stetig an und erreicht um 16.00 Uhr einen Wert von 83. Es läßt sich also im Hell-Dunkel-Wechsel nachweisen, daß die autotrophen Organismen während der Lichtperioden Sauerstoff produzieren und in den Dunkelperioden den Sauerstoff veratmen. Während der gesamten Versuchsdauer stieg die Temperatur in der Meßlösung stetig an. Die Sauerstoffkurve zeigt im Ganzen gesehen diesselbe Tendenz, doch wurde auf die Temperaturabhängigkeit der elektrochemischen Sauerstoffmessung schon vorn hingewiesen. Für die relative Auswertung der Hell- oder Dunkelabschnitte der O<sub>2</sub>-Kurve hat dieser gesamte Temperaturanstieg aber keine Bedeutung.

Diese Beispiele gaben Veranlassung, ein Oberflächenwasser mit allen seinen Organismen als biologische Einheit aufzufassen und schlechthin als „belebtes Wasser“ zu bezeichnen. Es gilt nun nachzuprüfen, ob sich ein Einfluß eingebrachter Herbizide auf die Biologie der Gewässer mit Hilfe der elektrochemischen Sauerstoffmessung nachweisen läßt.

### 3.3.3.3. A q u a r i u m v e r s u c h e

Um die vorausgegangenen Erörterungen experimentell weiter zu unterbauen, sind Aquarien eingerichtet worden. Sie sollten als kontrollierbare biologische Einheiten die Versuchsobjekte darstellen. Wenn die theoretischen Erörterungen richtig waren, müßte ein frisch eingerichtetes Aquarium keine oder nur eine sehr schwache O<sub>2</sub>-Bilanz während des Hell-Dunkel-Wechsels zeigen. Mit fortschreitender „Eingewöhnung“ oder Eutrophierung des Aquariums wird die Sauerstoffbilanz eines Hell-Dunkel-Wechsels immer stärker zum Ausdruck kommen. Man hat außerdem bei den Aquarien die Möglichkeit, kontrollierte Eingriffe vorzunehmen und ihre Einwirkung auf das Gesamtgeschehen unabhängig von äußeren Bedingungen zu beobachten.

Bei einer Größe von 50 × 30 × 30 cm betrug ihr Inhalt etwa 45 Liter. Als Bodengrund erhielten sie gewaschenen Sand, in dem höhere Pflanzen wuchsen. Um bei diesen Versuchen unabhängig vom jahreszeitlichen Rhythmus unserer einheimischen Wasserpflanzen zu sein, fanden ausschließlich Aquariumpflanzen der tropischen Regionen Verwendung. Weiter wurden in diese Becken Fische eingesetzt. Dazu dienten Vertreter der Gattungen *Platypoecilus* und *Lebistes*. Die Versuchsanordnung ist der Abb. 21 zu entnehmen.

Das Becken selbst wurde bis kurz unter die Deckscheibe mit Wasser gefüllt, damit nur ein sehr geringes Luftpolster vorhanden war, dadurch konnte eine Potentialänderung durch den „Zehrungseffekt“ vernachlässigt werden. Die Deckscheibe wurde aufgekittet, so daß das ganze Becken nicht der äußeren Luft ausgesetzt war und sich die Sauerstoffverhältnisse besonders ausgeprägt darstellen konnten. Durch die Deckscheibe wurden möglichst dicht geschlossen die Meßelemente in das Wasser eingeführt. Da war einmal die Einstabmeßkette zur kontinuierlichen p<sub>H</sub>-Messung, weiter war außen am Becken eine Photozelle angebracht, mit deren Hilfe genau festgelegt war, wann das Becken beleuchtet war

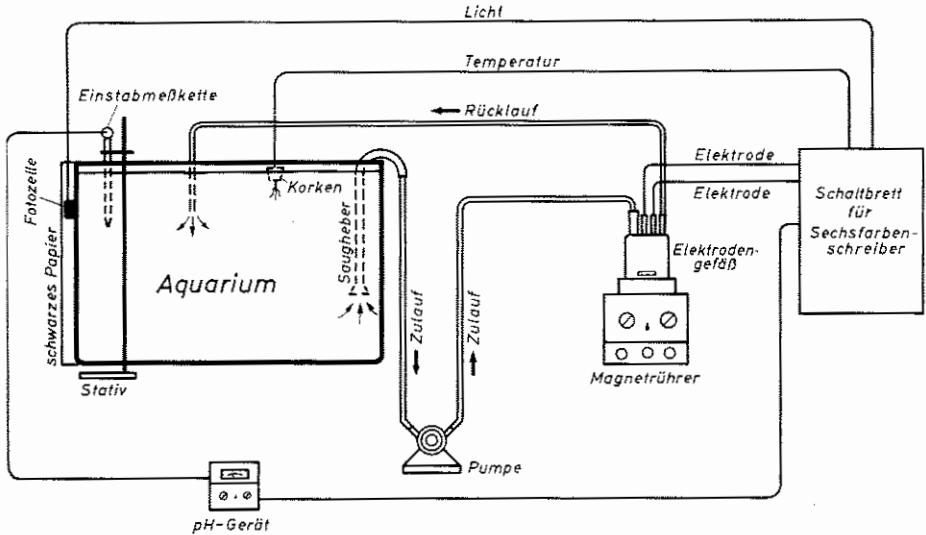


Abb. 21. Schema der Versuchsanordnung bei Aquariumversuchen

und wann die Versuche im Dunkeln abliefen. In einem Korken schwimmend befand sich auch ein Thermoelement aus Kupfer-Konstantan, um den Temperaturablauf zu registrieren. Es wurde hier von der schwierigen Temperaturkonstanz noch abgesehen, um zu zeigen und zu erkennen, welche Einflüsse die Temperatur auf die Meßwerte haben kann. Die eigentliche elektrochemische Sauerstoffmessung wurde nicht im Aquarium selbst durchgeführt, sie mußte ja entsprechend den Versuchsbedingungen für eine ordnungsgemäße Durchführung der elektrochemischen Sauerstoffmessung in einem besonderen Elektrodengefäß erfolgen. Das Wasser des Aquariums wurde luftblasenfrei über eine Kreiselpumpe diesem Elektrodengefäß zugeführt. Der Rücklauf aus dem Elektrodengefäß erfolgte wiederum unterhalb der Wasseroberfläche in das Becken hinein, so daß auch hier gewährleistet war, daß nicht zusätzlich Sauerstoff durch Luftblasen aufgenommen wurde. An sich war die Durchflußgeschwindigkeit so groß, daß die Diffusionsgrenzschicht an der Kathode klein genug war, um konstante Meßwerte zu erhalten. Es war aber nicht zu vermeiden, daß die Durchflußgeschwindigkeit schwankte, weil sich gelegentlich in den Leitungen Algen, Schnecken oder auch größere Fische festsetzten. Aus diesem Grunde war das Elektrodengefäß neben dem Aquarium auf einem Magnetührer montiert. Der Magnetührer entsprach den Forderungen und zeigte eine gleichbleibende Rührgeschwindigkeit unabhängig von den Netzschwankungen. Im Elektrodengefäß befanden sich die beiden Meßelectroden. Als Kathode diente eine Silberdrahtelektrode mit einer Oberfläche von rund  $0,15 \text{ cm}^2$ . Die Anode bestand aus Zink und befand sich in einer gesättigten KCl-Lösung hinter einem Diaphragma. Beide Elektroden reichten weit hinein in das Elektrodengefäß und befanden sich unmittelbar über dem Magnetührerstäbchen. Durch die Durchflußgeschwindigkeit und die zusätzliche Rührung konnte eine Konstanz der Diffusionsgrenzschicht an der Kathode in jedem Falle gewährleistet werden. Alle Meßwerte, Licht, pH, Temperatur und elektrochemische Sauerstoffmessung wurden einem Sechsfarbenpunktschreiber der Fa. Hartmann & Braun, Frankfurt, zugeleitet. Ehe

die eigentlichen elektrochemischen Sauerstoffbestimmungen vorgenommen wurden, blieb ein frisch eingerichtetes Becken in der Regel vier bis sechs Wochen unberührt stehen, damit sich eine Art biologische Einheit aufbauen konnte. In dieser Zeit hatten sich genügend heterotrophe und autotrophe Mikroorganismen entwickelt.

### Ergebnisse

Die Meßergebnisse konnten bei dieser Versuchsanordnung tatsächlich die eingehend aufgestellten Arbeitshypothesen bestätigen. Das sei an folgenden Beispielen noch einmal erläutert.

1. Ein etwa acht Tage altes Aquarium besitzt noch relativ wenig Mikroorganismen und zeigt noch einen deutlich oligotrophen Charakter. Autotrophe planktonische Algen sind praktisch noch nicht vorhanden, und die eingesetzten höheren Pflanzen sind noch klein. Ein Teil aus dieser Meßkurve (Abb. 22) zeigt daher zwar einen deutlichen Hell-Dunkel-Wechsel auch in seiner Sauerstoffkurve, doch ist die gesamte Sauerstoffbilanz innerhalb dieser Einheit noch nicht sehr ausgeprägt.

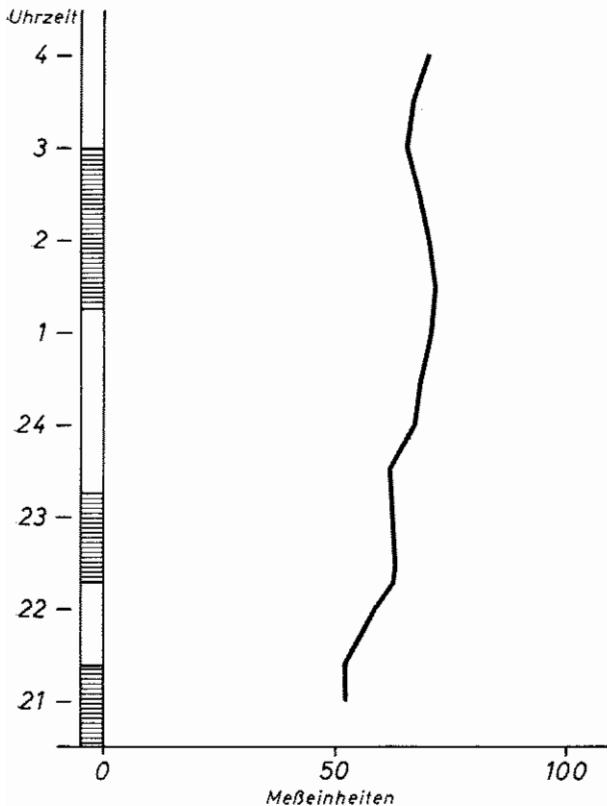


Abb. 22.  
Sauerstoffmessung eines  
Aquariums 8 Tage nach  
dem Ansetzen im Hell-  
Dunkel-Rhythmus.

2. Dasselbe Becken drei Monate später ist durch die Gaben an Trockenfutter, die Exkremente der Fische und durch Impfung mit einer Algensuspension zu einem typisch eutrophen Gewässer geworden.

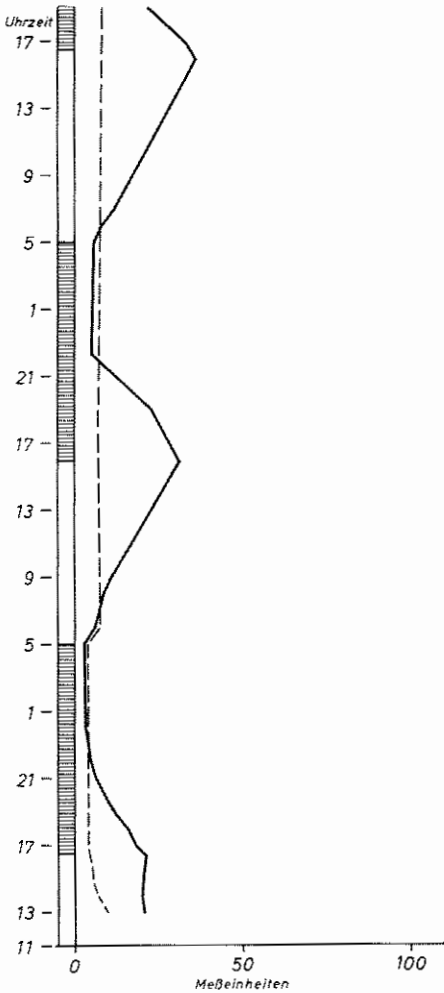


Abb. 23. Sauerstoffmessung desselben Aquariums 3 Monate später (ausgezogene Linie) im Vergleich zu einem gleichaltrigen, aber einen Tag vor Beginn dieser Messung behandelten Becken (gestrichelte Linie).

Herbizides (Pfeil) vollkommen unterdrückt und baut sich auch innerhalb der nächsten 7 Tage nicht wieder auf.

3. In einem weiteren Becken hatte sich, wie die Darstellung in Abb. 25 zeigt, eine ausgeprägte Sauerstoffbilanz aufgebaut. Die Assimilations- und Atmungskurven liegen weit entfernt von der Mittellinie. Am 7. Tag der Darstellung wurde wiederum ein Herbizid zugegeben, das praktisch keine Wirkung auf die im Becken vorhandenen autotrophen Organismen besitzt. Unmittelbar nach der Zugabe des Herbizides wurden Atmung und Assimilation außer-

Die ausgezogene Kurve der Abb. 23 zeigt eine sich von Tag zu Tag aufbauende Sauerstoffbilanz, die der Vermehrung der planktonischen Algen parallel verläuft. Ein zweites daneben stehendes Becken ist gleichartig eingerichtet worden, erhielt aber am Tage vor dieser Meßreihe eine Zugabe eines Herbizides in der maximalen Aufwandmenge, die in der Praxis angewendet wird. Auch in diesem Becken hatte sich eine ähnliche Sauerstoffbilanz aufgebaut. Die gestrichelte Linie der Abb. 23 zeigt aber nun, daß die autotrophen Organismen (Algen und Wasserpflanzen) eine Einschränkung ihrer Photosyntheseleistung erfahren haben. Zwar wird am 2. Tag nach der Behandlung nochmals ein geringer Sauerstoffanstieg nach dem Einschalten des Lichts beobachtet, doch bleibt von da an die Kurve praktisch in einer Ebene liegen. Die sich im unbehandelten Becken aufbauende Sauerstoffbilanz ist hier für die nächsten Tage vollkommen zusammengebrochen.

In Abb. 24 sind die Verhältnisse für das behandelte Becken noch einmal in anderer Form dargestellt worden. Die Einteilung der Abszisse entspricht ganzen Tagen, auf der Ordinate liegen in relativen Einheiten (rel. E) die Werte, um die die  $O_2$ -Produktion anstieg (oberhalb der Null-Linie) oder die Einheiten, um die die  $O_2$ -Kurve durch Atmung abfiel (unterhalb der Null-Linie). Man erkennt, daß sich innerhalb der ersten sieben Tage der Darstellung eine ausgeprägte Sauerstoffbilanz aufbauen will. Sie wird durch die Zugabe des

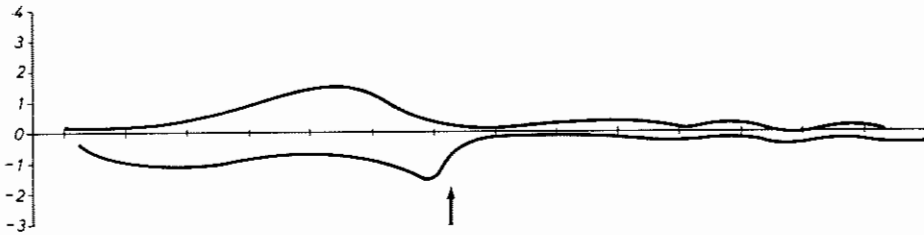


Abb. 24. Darstellung des behandelten Beckens (Pfeil = Herbizidzugabe) in seiner Sauerstoffbilanz vor und nach der Behandlung.

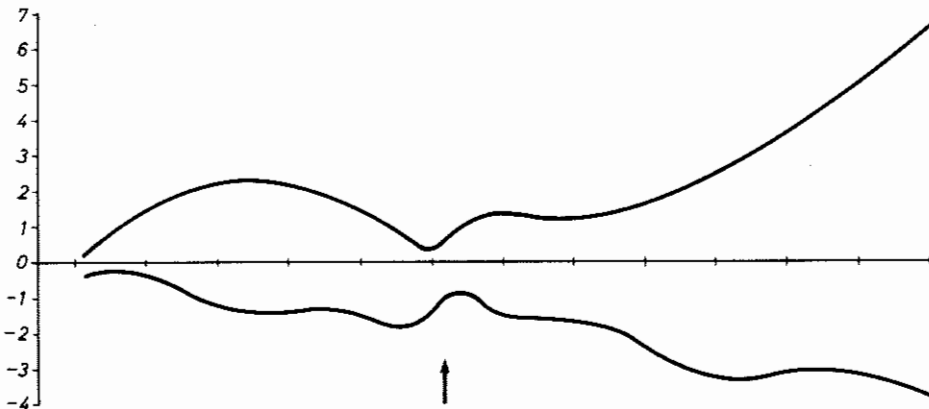


Abb. 25. Sauerstoffbilanz in einem Aquarium, in dem sich die Herbizidzugabe (Pfeil) nur als Schockwirkung zeigte.

ordentlich gehemmt, wobei die Assimilation nahezu auf Null absank. Entsprechend dem Wirkungsmechanismus des Herbizides, das sich nur gegen Monocotyledonen richtet, die sich aber nicht als Bewuchs im Becken befanden, gleicht der Einfluß nur einer vorübergehenden Schockwirkung. Schon am folgenden Tag verstärkten sich Assimilation und Atmung, und der Rhythmus zwischen Tag und Nacht wurde immer ausgeprägter, je älter das Becken und sein Bewuchs wurden.

Die Versuche zur elektrochemischen Sauerstoffbestimmung in Aquarien mit normal belebtem Wasser haben also gezeigt, daß es möglich ist, unter den geschilderten Versuchsvoraussetzungen die Sauerstoffverhältnisse in einem solchen Oberflächengewässer als komplexe Einheit messend zu verfolgen. Diese Ergebnisse haben weiter gezeigt, daß sich der Einfluß eines Herbizides auf dieses Gewässer nachweisen läßt. Die Methode dürfte daher geeignet sein, auch bei Freilanduntersuchungen einen Einfluß von Herbiziden auf belebtes Wasser vorzunehmen.

Um nun bei Freilanduntersuchungen nicht sehr große Wassermengen verwenden zu müssen, wurde bei der weiteren Verfolgung des Problems die Wassermenge soweit reduziert, daß nur noch das Elektrodengefäß mit dem Oberflächenwasser gefüllt wurde, d. h. man benötigte jetzt etwa nur noch 250 bis 300 ccm des Oberflächenwassers. An diesen Oberflächenwässern, die aus Teichen und Gräben der

Umgebung von Braunschweig zu verschiedenen Jahreszeiten entnommen wurden, ließ sich recht deutlich ablesen, wie stark der Organismengehalt dieser Gewässer war. Im Sommer entnommene Wässer zeigten in der Regel einen sehr ausgeprägten Tagesrhythmus. d. h. im Versuch Hell-Dunkel zeigte sich stets eine deutlich ausgeprägte O<sub>2</sub>-Bilanz. Wurden dagegen Oberflächenwässer im Winter entnommen, so war an sich die Zahl der Mikroorganismen schon gering in diesem Wasser, besonders gering aber die autotrophen. In der Regel wurde hier eine deutliche Atmungskurve noch aufgezeichnet, aber bei Beleuchtung war kaum eine Abschwächung des Kurvenabfalles zu erreichen. Um nun auch um diese Jahreszeit mit Oberflächenwässern Versuche anstellen zu können, wurde versucht, diesen winterlichen Oberflächenwässern, die eine gewisse Anzahl heterotropher Organismen, aber wenig autotrophe Organismen enthielten, autotrophe Algen zuzusetzen. Aus diesem Grund wurden den 250 ccm der Meßflüssigkeit etwa 20 bis 30 ccm einer Rohkultur von *Rhaphidium fasciculatum* oder *Scenedesmus quadricauda* zugesetzt. Sofort änderte sich die Sauerstoffbilanz; und im Hell-Dunkel-Rhythmus ergaben sich wieder ausgeprägte Kurven. Dieses Verfahren konnte inzwischen dann so weit ausgebaut werden, daß man zu jeder Jahreszeit Oberflächenwasser in das Laboratorium holen konnte und nach Feststellung der O<sub>2</sub>-Bilanzkurve dieses unbehandelten Wassers feststellen konnte, ob heterotrophe und zusätzlich autotrophe Organismen vorhanden waren. Genügte die Zahl der autotrophen Organismen nicht, so war es möglich, verschiedene Mengen von autotrophen Algen zuzusetzen, ohne die physikalische und chemische Charakteristik des Gewässers zu verändern. Nach Zusatz der Algen wurde wiederum im Hell-Dunkel-Rhythmus eine Atmungs- und Sauerstoffbilanzkurve aufgestellt. Wenn nun in das Elektrodengefäß eine Herbizidlösung eingebracht wurde, ließ sich auch an diesen verschiedenen Oberflächenwässern, sei es ohne oder mit zusätzlichem Einbringen autotropher Mikroorganismen, ein Einfluß des Herbizides auf die Mikroorganismen feststellen.

Die vorstehenden Versuche und Ergebnisse haben deutlich gezeigt, daß es möglich ist, mit Hilfe einer vergleichenden O<sub>2</sub>-Bilanzkurve (Unbehandelt : Behandelt) im Hell-Dunkel-Wechsel festzustellen, ob ein Einfluß eines in das Wasser gebrachten Herbizides noch vorliegt. Damit wurde der Schritt von Laboratoriums- und Gewächshausversuchen zu den Freilandversuchen vorgenommen.

#### 4. Freilandversuche an Gräben

Nach den Vorversuchen im Laboratorium und Gewächshaus war es erforderlich, die Verfahren auch im Freiland anzuwenden. Wegen der Vielgestaltigkeit der Oberflächengewässer mußte von vornherein eine Beschränkung erfolgen. So wurde anfangs nur ein Präparat ausgewählt, das eine gute herbizide Breitenwirkung gezeigt hatte und praktisch zu jedem Zeitpunkt innerhalb der Vegetationsperiode angewandt werden konnte, sofern der Pflanzenbestand genügend Blattmasse gebildet hatte. Es war das Präparat „J“ mit einer Aufwandmenge von 20 kg/ha.

Die Versuche sollten weiter der Praxis angepaßt sein. Es war also nicht möglich, „Parzellenversuche“ anzulegen, weil das Wasser in den Parzellen durch einen Zufluß schon in kürzerer Zeit erneuert worden wäre. Mit Unterstützung des Pflanzenschutzamtes Oldenburg sind daher ganze Grabensysteme ausgesucht und behandelt worden.

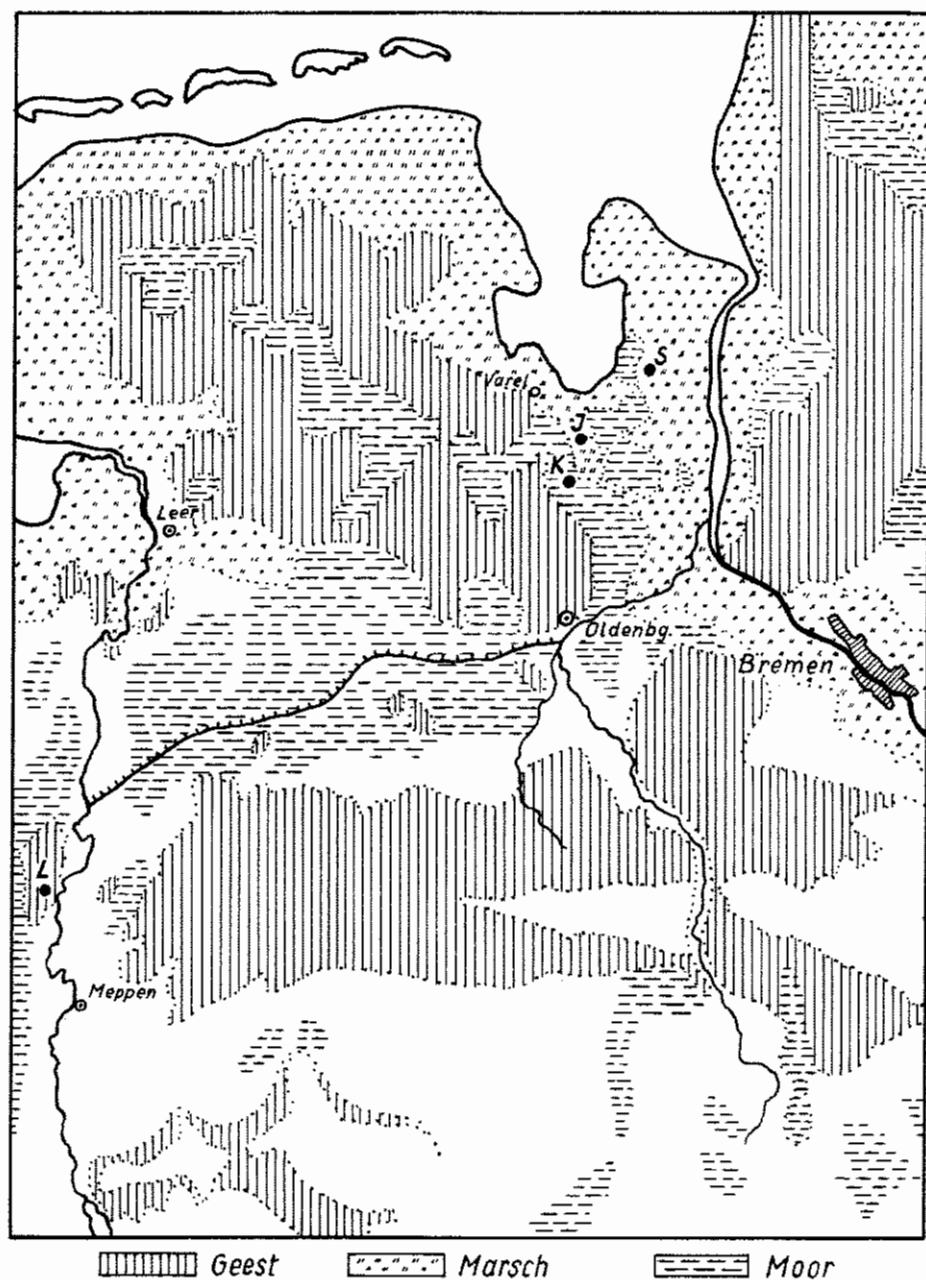


Abb. 26. Übersichtskarte Raum Oldenburg mit den Bodentypen Marsch, Geest und Moor.

Da die Wasserqualität vom Bodentyp beeinflusst wird und sich dieser Einfluß auch auf den Verbleib und Abbau der Herbizide auswirken kann, sind drei typische Landschaftsgebiete im Dienstbereich des Pflanzenschutzamtes Oldenburg ausgewählt worden: die Marsch, die Geest und das Moor. Die Karte (Abb. 26) gibt einen Überblick über die Verteilung von Marsch, Geest und Moor im Raume Oldenburg. Die Untersuchungsorte sind entsprechend gekennzeichnet:

- J = Jade im Marschgebiet
- L = Landegge in der Geest
- K = Jaderkreuzmoor

Später sind die Versuche auf das Marschgebiet um Schwei = S ausgedehnt worden.

Aus arbeitstechnischen Gründen konnten die Versuchsorte nicht immer zentral in größeren Arealen der betreffenden Formation liegen. Es ist aber Wert darauf gelegt worden, daß das zu behandelnde Grabensystem in seiner vollen Ausdehnung dem ausgewählten Bodentyp angehörte. Die späteren Ergebnisse zur Faktorenanalyse zeigten, daß das Wasser dieser Systeme tatsächlich dem jeweiligen Bodentyp angepaßt war.

#### 4.1. Die Untersuchungsgebiete

Das Grabensystem in Jade (J) bestand aus flachgründigen, etwa 1,0 m breiten Gräben, die zugleich die Weidenabschnitte trennten. Aus der Abb. 27 ist zu erkennen, daß die beiden Gräben J 6 → 5 und J 4 → 3 blind neben und oberhalb des Siels beginnen und bei J 5 bzw. J 3 in einen tiefgründigen und steilwandigen Graben von etwa 1,5 m Breite und 60 bis 80 cm Wassertiefe münden, der später in das Siel entwässert. Auf seinem Wege nimmt dieser Graben vorher und auch nach dem Einmünden in einen Graben weiteres Wasser aus anderen Gräben auf. Während in den Gräben J 6—5 und J 4—3 nur nach stärkeren Regenfällen ein Wasserfluß zu beobachten war, floß das Wasser im Verbindungsgraben mit wechselnder Geschwindigkeit.

An den mit 3, 4, 5 und 6 bezeichneten Punkten sind die laufenden Proben entnommen worden.

Die Gräben trugen folgende Vegetation, bei deren Aufnahme mich Herr Dr. Richter vom Institut für Grünlandschädlinge der Biologischen Bundesanstalt in Oldenburg in dankenswerter Weise unterstützte.

Graben zwischen der Markierung 2 und dem Siel:

1. Teilstück (am Heck), etwa 45 m: Dichter Bestand von *Phragmites communis* mit wenig *Phalaris arundinacea*.
2. Teilstück, 25 m: Völlig frei von Überwasserpflanzen, im vergangenen Jahr gespritzt.
3. Teilstück, bis zu den Bäumen: Wie bei 1. und etwas *Glyceria aquatica*.
4. Teilstück, unter den Bäumen: Lockerer Bestand von *Phragmites communis* mit wenig *Phalaris arundinacea* und *Glyceria aquatica*.
5. (Letztes) Teilstück, (vor der Einmündung in den Vorfluter):  
Dichter Bestand von *Phragmites*.

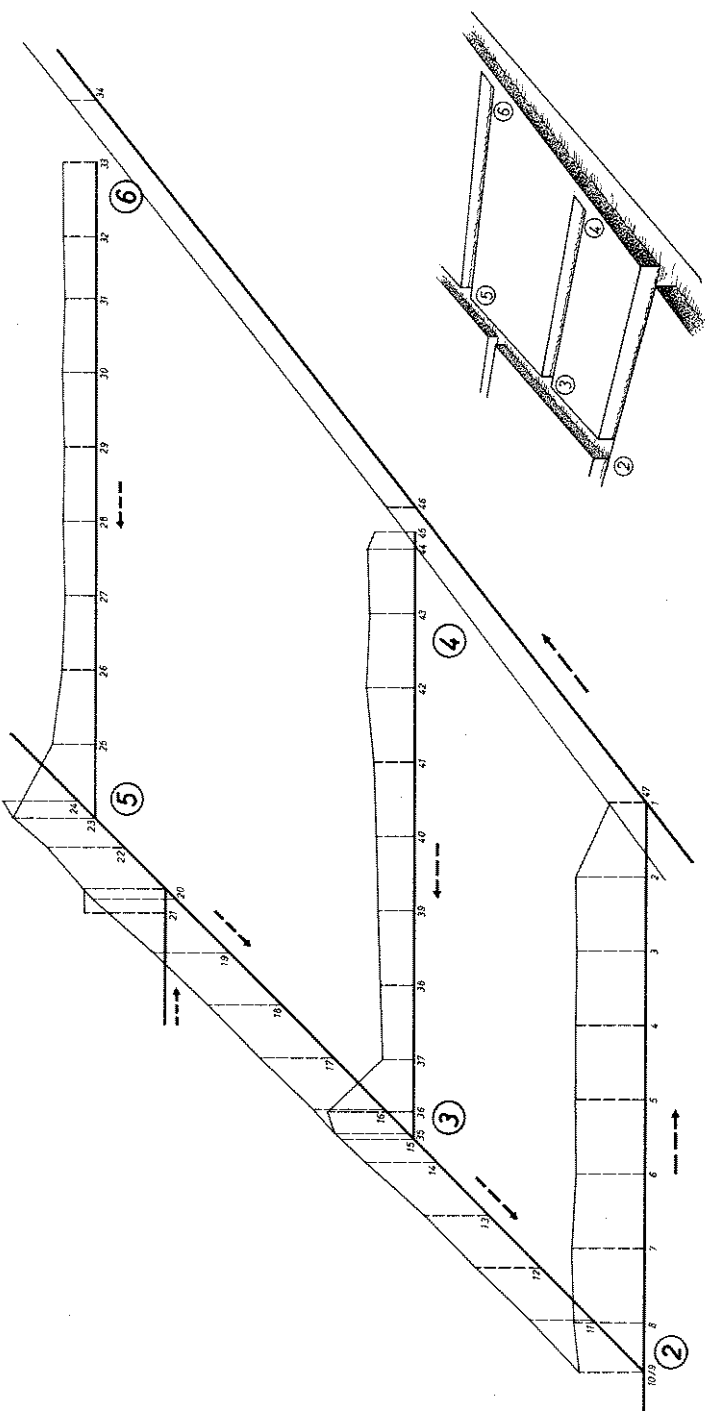
Am Rande des Grabens: u. a. *Urtica dioica* und *Anthriscus silvestris*.

Graben zwischen den Probenentnahmestellen 3 und 4:

Nicht weiter unterteilt. Sehr einheitlich. Massenbestand von *Equisetum limosum* mit Spuren von *Glyceria aquatica*, *Phragmites communis*, *Butomus umbellatus*, *Sagittaria sagittifolia*, *Potamogeton natans*.



Abb. 27. Versuchsgebiet Jade, Leitfähigkeitsprofil.



Am Rande: u. a. *Agrostis alba prorepens*, *Glyceria fluitans*, *Myosotis scorpioides*, *Ranunculus repens*.

Graben zwischen den Probenentnahmestellen 5 und 6:

1. Teilstück (20 m in Richtung Vorfluter): Fast freie Stelle. Spuren von *Equisetum limosum* und *Agrostis alba prorepens*. Einige Nester von *Butomus umbellatus* und *Glyceria aquatica*.
2. Teilstück (130 m): Von Überwasserpflanzen fast freie Sohle. Nesterweise *Butomus umbellatus*. Sehr vereinzelt *Juncus lampocarpus* und im oberen Teil (nach dem Vorfluter zu) *Equisetum limosum*.

Am Rande u. a.: *Agrostis alba prorepens*, *Glyceria aquatica*, *Glyceria fluitans*, *Lysimachia nummularia*, *Polygonum hydropiper*.

3. Teilstück (125 m): Besonders am Ende (vor dem Vorfluter) starke Häufung von *Equisetum limosum*. Bedeckungsanteil, auf das ganze Teilstück bezogen, 20 %. Einzelne Nester von *Butomus umbellatus* und *Sparganium erectum*. Am Ende des Teilstückes einige Exemplare von *Sagittaria sagittifolia*.

Randpflanzen wie bei 2.

Grabenschnitt zwischen den Probenentnahmestellen 5 und 4:

1. Teilstück (30 m): Fast freie Zone. *Equisetum limosum* 3 %, Spuren von *Glyceria aquatica*.

Am Rande: V. a. *Glyceria fluitans*.

2. Teilstück (30 m): *Equisetum limosum* 25 %, Spuren von *Glyceria fluitans* und *Phragmites communis*.

Rand: Wie 1.

3. Teilstück (90 m): *Equisetum limosum* 10 %. Nesterweise *Glyceria aquatica*, Spuren von *Phragmites*.

Rand: Wie 1.

4. Teilstück: *Phragmites communis* 60 %.

Rand: Wie 1.

Grabenabschnitt zwischen den Probenentnahmestellen 3 und 2:

1. Teilstück (40 m): Von Überwasserpflanzen fast freie Zone. Spuren von *Equisetum limosum*, *Phragmites communis*.

Am Rande u. a. *Agrostis alba prorepens*, *Glyceria fluitans*.

2. Teilstück (50 m): *Equisetum limosum* 15 %, *Phragmites communis* 2 %.

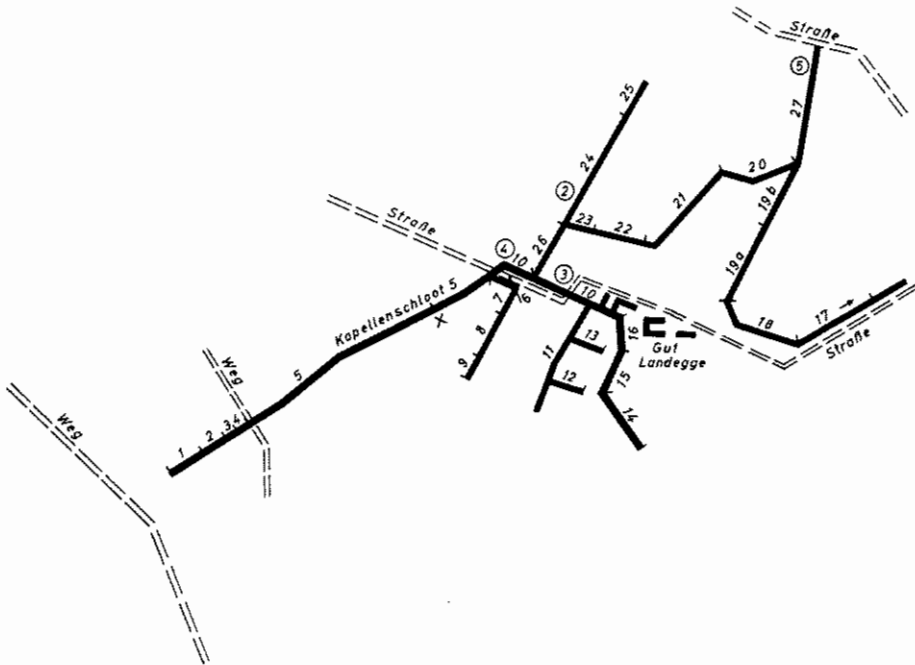
Am Rande neben den unter 1. genannten auch Spuren von *Glyceria aquatica*.

3. Teilstück (35 m): *Equisetum limosum* 8 %. Spuren von *Phragmites communis*.

Randpflanzen wie bei 2.

Das Grabensystem von Landegge (L) in der Geest war viel ausgedehnter und hatte eine Gesamtlänge von 3810 m. Die Gräben, in die Dränageröhren der benachbarten Felder mündeten, waren steilwandig und führten mindestens 40 cm Wasser. Die Fließgeschwindigkeit war in diesen Gräben relativ hoch und die Durchflußmenge betrug am Ende des Systems, im „Kapellenschloot“, etwa 17 Liter/sek. Dem System steilwandiger Gräben waren eine Reihe etwas flacherer Gräben angeschlossen, die einen Jungholzbestand entwässerten. Durch starke Ortsteinlager enthielt das Wasser der Hauptgräben am Grunde eine dicke Schicht von *Crenothrix*- und *Leptothrix*-Ansiedlungen, die auch die submersen Teile der Pflanzen überzogen. Eine schematische Skizze (Abb. 28) gibt einen Überblick über dieses Grabensystem. Die eingetragenen Zahlen bezeichnen die Grabenabschnitte für die Bestandsaufnahme der Pflanzen nach Herrn Dr. Richter;

die umkreisten Ziffern geben die Probenentnahmestellen für die laufenden Untersuchungen an.



Ab. 28. Versuchsgebiet Landegge.

1. Teilstück (Kapellenschloot): Ein etwa 30 bis 40 m langes trocknes Grabenstück, mit mehr oder weniger derselben Flora, bewachsen wie auf der Böschung: neben Gräsern (*Poa trivialis*, *Agrostis alba*, *Agrostis tenuis*, *Festuca rubra*, *Holcus lanatus*) vor allem *Rumex acetosa*, *Ranunculus repens*, *Taraxacum officinale*, *Galium palustre* und *G. uliginosum*, *Myosotis palustris*, *Cerastium caespitosum*, *Sagina procumbens* u. a.
2. Teilstück: Ziemlich offenes Wasser, *Agrostis alba fluitans* 60 0/0, am Rand etwas *Typha angustifolia* und *Bidens*.
3. Teilstück: Ziemlich offenes Wasser. *Lemna minor* 15 0/0, *Sagittaria sagittifolia*-Nest. Am Rande etwas *Typha latifolia* und vereinzelt *Bidens*.
4. Teilstück: Ziemlich offenes Wasser mit etwas *Glyceria fluitans* und *Agrostis alba fluitans*. Am Ende des Teilstücks stärkeres Auftreten von *Lemna minor*. Über die Parzelle verteilt einige *Sagittaria sagittifolia*-Herde, am Rand vereinzelt *Typha latifolia* und *Bidens*.
5. Teilstück: Wasserfläche zu etwa  $\frac{3}{4}$  offen. *Lemna minor* 20 0/0, vor allem am Rand. Hier außerdem *Agrostis alba fluitans* und *Glyceria fluitans*. Einzelne *Sagittaria sagittifolia*-Nester. Bei X in der Skizze (Abb. 28) ein 5 m langer dichter Bestand von *Glyceria aquatica*.
6. Teilstück: Graben im ganzen noch offen, einige Nester von *Glyceria fluitans*.
7. Teilstück: Graben zu 90 0/0 offen. Einige Nester von *Glyceria fluitans* und *G. aquatica*.
8. Teilstück: Stärkerer Besatz mit *Glyceria fluitans*, dazwischen einzelne dichte *Glyceria aquatica*-Bestände.

9. Teilstück: Dicht zugewachsen mit *Glyceria fluitans*.
10. Teilstück: Von Lücken unterbrochen *Glyceria aquatica* (75 %) und *G. fluitans* (25 %). Randzone des Grabens von *Glyceria fluitans* dicht zugewachsen.
11. Teilstück: Ziemlich offen. In der Mitte ein dichtes *Glyceria aquatica*-Nest. Am Rand *Lemna minor*, einzelne Großseggen (*Carex gracilis*, *C. rostrata*, *C. acutiformis*), *Glyceria aquatica* in einzelnen Nestern, vereinzelt *Scirpus silvaticus*; führende Randpflanze ist *Glyceria fluitans*.
12. Teilstück: Wasserfläche dicht mit *Lemna minor* bedeckt. Am Rande vorwiegend *Glyceria fluitans*, dazwischen vereinzelt *Agrostis alba* und die unter 11. genannten Großseggen.
13. Teilstück: Wasseroberfläche dicht mit *Lemna* bedeckt; einzelne *Glyceria aquatica*-Nester.
14. Teilstück: Wasserfläche fast offen. Hier und da einzelne *Glyceria aquatica*-Pflanzen, vorwiegend am Rande. Etwas *Lemna*.
15. Teilstück: wie 14. mit einzelnen *Scirpus silvaticus*-Pflanzen.
16. Teilstück: wie 14.
17. Teilstück: Graben zu 90 % zugewachsen mit *Alopecurus geniculatus* und *Agrostis alba fluitans*. Dazwischen nesterweise *Glyceria aquatica* und *fluitans*. Ab → (s. Skizze, Abb. 28) zunehmend Vorherrschen von *Glyceria fluitans* mit offenen Wasserstellen dazwischen.
18. Teilstück: Graben bis auf einige kleine Nester von *Glyceria fluitans* vollständig offen, vom Rand her wächst *Agrostis alba fluitans* ein.
19. Teilstück: Am Anfang praktisch offen, einzelne *Glyceria aquatica*-Nester. Am Rande wenig *Glyceria fluitans*, *Agrostis alba fluitans* und *Juncus effusus*.
19. a: Nach der Biegung (im unteren Teil) Wasserfläche mehr oder weniger offen mit einzelnen *Glyceria fluitans*-Brücken. Am Rande sowie sehr vereinzelt inmitten des Grabens *Agrostis alba fluitans*. Am Rande ferner viele Binsenhorste (fast ausschließlich *Juncus effusus* mit einzelnen *Juncus conglomeratus* und *lampocarpus*); *Glyceria fluitans*.
19. b: Größere Strecken (insgesamt 50 %) mit *Glyceria fluitans* zugewachsen.
20. Teilstück: Graben zu 90 % offen, am Rand dicht mit *Glyceria fluitans* bewachsen.
21. Teilstück: Zu 70 % (am Ende bis zu 90 %) vom Rande her mit *Glyceria aquatica* zugewachsen. Dazwischen vereinzelt *Glyceria fluitans*.
22. Teilstück: Graben zu 90 % offen. Am Rande *Glyceria aquatica* und *G. fluitans* (beide nesterweise in den Graben eingewachsen). Reichlich *Carex gracilis* mit vereinzelt Pflanzen der unter 11. genannten Arten. Streckenweise *Scirpus silvaticus*.
23. Teilstück: Zu 70 % vom Rande her mit *Glyceria aquatica* zugewachsen, unterbrochen von drei je einige Meter langen offenen Stellen, in die vom Rande her *Glyceria fluitans* einwächst.
24. Teilstück: Vom Rande her bildet *Glyceria fluitans* alle paar Meter eine Brücke von Ufer zu Ufer. Vereinzelt Nester von *Glyceria aquatica*, *Heleocharis palustris*, *Juncus lampocarpus*; sonst offenes Wasser. Am Rande die genannten Pflanzen sowie überall *Lemna* (vorwiegend *L. minor*).
25. Teilstück: Am Ende des Grabens zwei größere, je ca. 10 m lange dichte *Glyceria aquatica*-Bestände, dazwischen Brücken von *Glyceria fluitans*.
26. Teilstück: Drei größere Nester von *Glyceria aquatica*. Graben an diesen Stellen fest und dicht bewachsen. Dazwischen vom Rand her in den Graben einwachsend *Glyceria fluitans*.

27. Teilstück: Graben auf größeren Strecken dicht und fest bewachsen mit *Glyceria aquatica*. Dazwischen wächst vom Rand her *Glyceria fluitans* und vereinzelt *Agrostis alba fluitans* ein.

Aus den Gräben des Jaderkreuzmoores (K) wurden zwei Parallelgräben ausgewählt, die blind begannen und nach etwa 1600 m in die Bäche mündeten. Die Grabenböschungen sind außerordentlich steil. Die Grabensohle hat eine Breite von anfangs 0,5 m und beträgt beim Einmünden in die Bäche etwa 1,25 m. Rechts und links der Gräben befindet sich das Moor etwa seit vier Jahren in Kultur. In der ersten Hälfte der Grabenlänge ist der Wasserfluß sehr gering, und an den Probeentnahmestellen 1 und 2 staute sich das kleine Rinnsal vor den Röhren der Straßenunterführung zu Lachen von etwa 10 Liter Inhalt, deshalb bestand hier die einzige Möglichkeit, regelmäßig Wasser entnehmen zu können. Im weiteren Verlauf der Gräben nimmt die Wasserführung stetig zu, so daß bei den Probeentnahmestellen 3 und 4 zu jeder Jahreszeit ein schnellerer Wasserzufluß erfolgt. Entsprechend ihrer Wasserführung lassen sich die Gräben auch in ihrem Pflanzenwuchs unterscheiden. Nachfolgend werden die vorhandenen Pflanzen genannt:

Graben 1, oberes Ende (mit Probeentnahmestelle 1):

Sohle:

<i>Bidens cernuus</i>	15 0/0
<i>Polygonum hydropiper</i>	5 0/0
<i>Agrostis alba prorrepens</i>	3 0/0 (vom Rande her)
<i>Oenanthe aquatica</i>	2 0/0
<i>Lemna minor</i>	95 0/0 der Wasser- oberfläche bedeckend

Böschungsfuß: zu 95 0/0 bewachsen

<i>Holcus mollis</i>	53 0/0
<i>Agrostis alba prorrepens</i>	26 0/0
<i>Holcus lanatus</i>	13 0/0
<i>Rumex acetosa</i>	2 0/0
<i>Hydrocotyle vulgaris</i>	1 0/0
<i>Epilobium angustifolium</i>	+
<i>Juncus effusus</i>	+
<i>Peucedanum palustre</i>	+
<i>Rorippa amphibia</i>	+
<i>Rumex acetosella</i>	+
<i>Taraxacum officinale</i>	+

Vegetation im ganzen Graben mehr oder weniger sehr einheitlich.

Graben 1, unteres Ende (mit Probeentnahmestelle 3):

Sohle: Oberfläche größtenteils blank

<i>Bidens cernuus</i>	2 0/0
<i>Polygonum hydropiper</i>	2 0/0
<i>Oenanthe aquatica</i>	1 0/0
<i>Lemna minor</i>	5 0/0

Böschungsfuß: zu 100 % bewachsen

<i>Bidens cernuus</i>	53 %
<i>Agrostis alba prorepens</i>	27 %
<i>Holcus lanatus</i>	9 %
<i>Holcus mollis</i>	9 %
<i>Polygonum hydropiper</i>	2 %
<i>Agrostis tenuis</i>	+
<i>Hydrocotyle vulgaris</i>	+
<i>Hypochoeris radicata</i>	+
<i>Juncus bufonius</i>	+
<i>Juncus effusus</i>	+
<i>Oenanthe aquatica</i>	+
<i>Peucedamum palustre</i>	+
<i>Rumex acetosa</i>	+
<i>Rumex acetosella</i>	+

Die Vegetation des Grabens ist mehr oder weniger sehr einheitlich. Ungefähr 200 m vor Probestelle 3 beginnt ein etwa 15 m langer Abschnitt mit 20 % *Bidens cernuus*, 20 % *Glyceria fluitans*, 15 % *Callitriche* spec., *Polygonum hydropiper* +, *Juncus effusus* +.

Der Böschungsfuß wird in diesem Abschnitt vorwiegend von Gräsern (führend *Agrostis alba prorepens*) bewachsen. *Bidens* nur in vereinzelt Nestern. Einige kleine *Typha latifolia*-Nester.

Auf den letzten 200 m ist die Sohle mehr oder weniger frei. Böschungsfuß neben *Agrostis alba prorepens* u. a. Gräsern *Carices* (meist *C. gracilis*), *Juncus effusus*, *Juncus lampocarpus*, *Polygonum hydropiper* und einige % *Bidens cernuus*.

Gegen Ende fällt am Böschungsfuß ein stärkerer Anteil an *Bidens cernuus* und *Agrostis alba prorepens* auf. Sohle: mehr oder weniger frei von Bewuchs.

Graben 2, oberes Ende (mit Probeentnahmestelle 2):

Sohle:

<i>Bidens cernuus</i>	80 %
<i>Agrostis alba prorepens</i>	+
<i>Polygonum hydropiper</i>	+

Das Wasser ist zu etwa 80 % mit *Callitriche* spec. bedeckt.

Außerhalb der Aufnahmestelle tritt *Callitriche* vielfach zu Gunsten von *Bidens* zurück. Auf den ganzen Graben bezogen, ist das Verhältnis beider Arten etwa 1 : 1. Außerhalb der Aufnahmestelle findet sich an einigen Stellen etwas mehr *Agrostis alba prorepens* und *Polygonum hydropiper*. Sonst Vegetation des Grabens mehr oder weniger sehr einheitlich.

Böschungsfuß: 100 %ig bewachsen

<i>Holcus lanatus</i>	50 %
<i>Rumex acetosella</i>	50 %
<i>Agrostis alba prorepens</i>	+
<i>Bidens cernuus</i>	+
<i>Hypochoeris radicata</i>	+
<i>Juncus effusus</i>	+
<i>Lythrum salicaria</i>	+

<i>Polygonum hydropiper</i>	+
<i>Rumex acetosa</i>	+

Graben 2, unteres Ende (mit Probeentnahmestelle 4):

Sohle: Oberfläche zu 75 % bedeckt

<i>Agrostis alba prorepens</i>	23 % (Leghalme vom Rande her)
<i>Callitriche spec.</i>	22 %
<i>Lemna minor</i>	22 %
<i>Bidens cernuus</i>	5 %
<i>Polygonum hydropiper</i>	3 %

Außerhalb der Aufnahmestelle dieselbe Vegetation, jedoch z. T. stärkere Bedeckung bis zu 100 %, z. T. wesentlich geringer bis zu 20 %.

Böschungsfuß: 100 % bewachsen

<i>Bidens cernuus</i>	40 %
<i>Agrostis alba prorepens</i>	16 %
<i>Comarum palustre</i>	7 %
<i>Holcus lanatus</i>	7 %
<i>Hypochoeris radicata</i>	7 %
<i>Juncus lampocarpus</i>	7 %
<i>Peucedanum palustre</i>	7 %
<i>Potentilla erecta</i>	7 %
<i>Polygonum hydropiper</i>	2 %
<i>Holcus mollis</i>	+
<i>Juncus effusus</i>	+
<i>Rumex acetosa</i>	+
<i>Rumex acetosella</i>	+

Während die vorgenannten Gebiete mit ein und demselben Präparat (J) behandelt worden sind, sind im Gebiet von Schwei (S) vier verschiedene Präparate eingesetzt worden. Zwischen zwei in Nord-Süd-Richtung verlaufenden breiteren Gräben von etwa 1,5 m Sohlenbreite lagen eine Reihe von etwa 1 m breiten Verbindungsgräben, deren Böschungen entsprechend dem Unterhaltungszustand mehr oder weniger flach verliefen und an mehreren Stellen vom Weidevieh niedergetreten waren. Da zur Zeit der Behandlung keine sichtbare Strömung vorhanden war, boten sich diese Parallelgräben von etwa 1000 m Länge zum Einsatz verschiedener Herbizide an. Wie die späteren Wasseranalysen ergaben, handelt es sich zwar um typische Gräben der Marsch, doch wies bereits der Pflanzenwuchs darauf hin, daß sie sich von Jade durch einen höheren Salzgehalt unterscheiden.

Es sind folgende Pflanzen gefunden worden:

Graben I:

Unterer Teil fortschreitend: mehr oder weniger starker Besatz mit vorwiegend *Potamogeton pectinatus*, an einigen Stellen auch viel *Ranunculus circinatus* und *Lemna trisulca*.

Ferner: Algenwatten, *Hydrocharis morsus ranae*, *Typha latifolia*, *Phragmites communis*, *Sparganium erectum*. Vereinzelt: *Butomus umbellatus*, *Sagittaria sagittifolia*, *Elodea canadensis*, *Myriophyllum spicatum*, *Glyceria maxima*, *Agrostis stolonifera* ssp.

*prorepens*, *Glyceria fluitans*. Am Rande des Grabens: *Juncus effusus*, *Juncus lampocarpus* und *Heleocharis palustris*.

Im oberen Teil ähnlich, aber mehr *Hydrocharis morsus ranae*, *Phragmites communis*, *Typha latifolia*. Am Rande des Grabens: *Phragmites communis*, *Agrostis stolonifera* ssp. *prorepens*, *Glyceria fluitans*, *Alopecurus geniculatus*, *Heleocharis palustris*.

Allgemein stehen die „Schilfartigen“, insbesondere *Typha*, meist einzeln, nur an einigen Stellen etwas dichter.

#### Graben II

Im unteren Teil sehr starker Besatz mit *Ranunculus circinatus*. Vereinzelte Pflanzen von *Phragmites communis*, *Sparganium erectum*, *Butomus umbellatus*, *Hydrocharis morsus ranae*, *Sagittaria sagittifolia*. Anschließend starkes Auftreten von *Potamogeton pectinatus* und nur noch wenig *Ranunculus circinatus*. Im weiteren Verlauf, vor allem wo mehr Schilf steht, Besatz geringer. Neben den oben genannten Arten etwas *Lemna trisulca*.

Im oberen Abschnitt: Dichter Schilfbestand mit *Glyceria maxima*. Wächst aber vor allem am Rande, daher der Graben noch mehr oder weniger gut belichtet und stark besetzt mit *Lemna trisulca*; daneben vereinzelt *Hydrocharis morsus ranae*. Im weiteren Verlauf werden Schilf- und *Glyceria*-Bestand dichter (vereinzelt kommt noch *Sparganium erectum* hinzu), der Besatz mit Submersen ist geringer. Algenwatten. Dann wieder: mehr oder weniger offen. Viel *Lemna trisulca*. Im obersten Abschnitt dichter *Sparganium erectum*-, *Phragmites communis*-Bestand, aber in den Lücken auch viel *Lemna trisulca*. Etwas *Hydrocharis morsus ranae*.

#### Graben III

Im oberen Teil Einzelhalme von *Phragmites communis*. Starker, am Ende des oberen Teils geringer Besatz mit *Potamogeton pectinatus*. Algenwatten. Außerdem: *Hydrocharis morsus ranae*, *Elodea canadensis*, *Ranunculus circinatus*, *Sparganium erectum*; *Glyceria maxima*-Nest. Vom Rand einwachsend *Glyceria fluitans*.

Im mittleren Abschnitt: Schilf wie vorher. Insgesamt schwacher bis mittlerer, im unteren Teil stärkerer Besatz mit Algen, *Ranunculus circinatus*, *Lemna trisulca*, *Potamogeton pectinatus*, *Stratiotes aloides* (z. T. in Nestern stehend).

Im unteren Abschnitt Schilf noch dünner stehend als vorher, außerdem sehr vereinzelt *Agrostis stolonifera* ssp. *prorepens*, *Glyceria fluitans* und *maxima*. Auf's Ganze gesehen, dichter Besatz mit vorwiegend *Lemna trisulca*. Daneben: Algenwatten, *Stratiotes aloides*, *Elodea canadensis*, *Ranunculus circinatus*.

#### Graben IV

Mittlerer bis starker Besatz mit Submersen, vor allem im unteren Teil. Vorwiegend (in Klammern das ungefähre Verhältnis zueinander): *Lemna trisulca* (4), *Stratiotes aloides* (4), *Potamogeton pectinatus* (3), *Elodea canadensis* (2), *Ranunculus circinatus* (1). Vereinzelt: *Hydrocharis morsus ranae*, *Glyceria fluitans*, *Phragmites communis*, *Sagittaria sagittifolia*, *Heleocharis palustris*, *Sparganium erectum*, *Butomus umbellatus*.

Zwischen Graben I und II (am oberen Grabenende):

Mittelstarker Schilfbestand. Neben *Phragmites* vereinzelt: *Typha latifolia*, *Sparganium erectum*, *Alisma plantago-aquatica*. Submerse und Schwimmpflanzen: schwacher Besatz; Algenwatten, *Elodea canadensis*, *Lemna trisulca*, *Ranunculus circinatus*, *Lysimachia nummularia*, vom Rande einwachsend.

Zwischen Graben II und III (am oberen Grabenende):

Im ersten Drittel schütterer, in den beiden letzten Dritteln mittelstarker Bestand von *Phragmites communis*. Daneben vereinzelt in den beiden letzten Dritteln etwas mehr *Sparganium erectum*. Besonders an den lichten Stellen mittlerer Submersen-Bestand mit vorwiegend *Elodea canadensis* und *Lemna trisulca*.



Zwischen Graben III und IV (am oberen Grabenende):

Sehr schütterer Schilfbestand. Vereinzelt vor allem kurz vor der Mündung in den Graben IV *Sparganium erectum*. Verhältnismäßig viel *Lemna trisulca*. Daneben Algenwatten und *Hydrocharis morsus ranae*. Etwas *Elodea canadensis* und *Ranunculus circinatus*.

Zwischen Graben IV und III (am unteren Grabenende):

Am Rande *Glyceria fluitans*, *Heleocharis palustris*, *Phragmites communis*, *Sparganium erectum*, *Myosotis scorpioides palustris*. Im Graben: *Hydrocharis morsus ranae*, *Stratiotes aloides*, *Lemna trisulca*, *Phragmites communis*, *Glyceria fluitans*. Abgesehen von einigen *Stratiotes*-Nestern schwacher Besatz. Nur vor der Mündung in Graben III dichter *Lemna trisulca*-Bestand mit *Hydrocharis morsus ranae*.

Zwischen Graben III und II (am unteren Grabenende):

Schilf usw. nur wenig. Submerse und Schwimmpflanzen schwacher Besatz. Nach III hin: Neben *Phragmites communis*, *Sparganium erectum*, *Heleocharis palustris* in den Graben vordringend vor allem an der Straßenseite. Ferner: *Agrostis stolonifera* ssp. *prorepens*, *Alisma plantago-aquatica*, *Rorippa nasturtium aquaticum*, *Scirpus tabernaemontani*. Im Graben: *Hydrocharis morsus ranae*-Nester, Algenwatten, *Ranunculus circinatus*, *Lemna trisulca*.

#### 4.2. Allgemeine Faktorenanalyse

In den vorgenannten Grabensystemen der verschiedenen Bodentypen sind neben den eigentlichen O<sub>2</sub>-Bilanzmessungen mehrere Faktoren während der Untersuchungsperioden messend verfolgt worden, die eine Charakteristik der Gewässer ermöglichen sollten. Nicht alle der beobachteten Faktoren erleiden durch die Herbizidanwendung eine charakteristische Veränderung. Ihre Ergebnisse werden deshalb den eigentlichen Versuchsergebnissen vorangestellt und nur dann zur Interpretation der O<sub>2</sub>-Bilanzbeobachtungen herangezogen, wenn sich bestimmte Abhängigkeiten nachweisen ließen. Folgende Analysen sind routinemäßig durchgeführt worden:

Leitfähigkeit. Die Messung der Leitfähigkeit (LF<sub>18</sub>) erfolgte nach der akustischen Nullmethode mit dem Pontavi der Fa. Hartmann und Braun. Alle Meßwerte werden nach Eichung der Meßelektroden in µSiem. angegeben und auf 18° C reduziert. Für die einzelnen Untersuchungsgebiete ergaben sich die folgenden charakteristischen Mittelwerte:

	von	bis
Jade (J)	1000—3000	µSiem.
Landegge (L)	200— 600	µSiem.
Jaderkreuzmoor (K)	200— 400	µSiem.
Schwei (S)	1000—2000	µSiem.

(Siel 2800 µSiem.)

Besonders auffallende Veränderungen während der Untersuchungen sind bei den speziellen Abhandlungen der Gebiete interpretiert worden.

Wasserstoffionenkonzentration (WIK). Die Messung der WIK erfolgte in jedem Fall elektrometrisch, feldmäßig mit der Platin-Chinhydron-Elektrode und im Laboratorium mit der Glaselektrode. Abgesehen von den Einzelmessungen,

deren Interpretation dem speziellen Teil vorbehalten bleibt, unterschieden sich die vier Untersuchungsgebiete erheblich in ihrem  $p_H$ -Wert:

	Extremwerte	Mittelwerte
Jade (Marsch) (J)	7,3—8,1	7,7
Landegge (Geest) (L)	6,4—7,2	6,8
Jaderkreuzmoor (Moor) (K)	4,7—6,2 (6,8)	5,3
Schwei (Marsch) (S)	6,2—9,2	7,7

Die aus einer repräsentativen Anzahl errechneten Mittelwerte können als charakteristisch für die einzelnen Untersuchungsgebiete angesehen werden.

Salzsäurebindungsvermögen (SBV) wurde wie üblich als m-Wert bestimmt. Aus ihm errechnet sich die Karbonathärte (KH), die in Grad deutscher Härte ( $^{\circ}$ dH) angegeben wurde. Die Meßwerte haben keine näheren Beziehungen zu den Beobachtungswerten erkennen lassen.

Die gebundene Kohlensäure (mg  $\text{CO}_2$ /Ltr.) läßt sich ebenfalls aus der Titration des SBV errechnen. Auch diese Meßwerte ergaben kaum nähere Beziehung zur aufgeworfenen Fragestellung.

Die Gesamthärte (GH) in Grad deutscher Härte ( $^{\circ}$ dH) ausgedrückt, wurde titrimetrisch mit „Idranal Z 100“ (Riedel-de Haën) festgestellt. Nähere Angaben über die Ergebnisse sind den Ausführungen über die Untersuchungsgebiete zu entnehmen.

Der Gehalt an Ammoniak ( $\text{NH}_3$ ) wurde mit Neßlers Reagenz in annähernden Werten festgehalten. Der  $\text{NH}_3$ -Gehalt trat besonders an stagnierenden Teilen der Gewässer als begrenzender Faktor auf. Ein hoher  $\text{NH}_3$ -Gehalt verursachte eine andere Zusammensetzung der Mikrobenwelt und verhinderte vor allem die Ansiedlung autotropher Schwefelalgen. Die Messungen der  $\text{O}_2$ -Bilanz stießen an derartigen Gewässerteilen auf Schwierigkeiten.

Der Schwefelwasserstoffgehalt ( $\text{H}_2\text{S}$ ) war bei stärkerem Nachweis ebenfalls begrenzender Faktor. Er konnte in solchen Fällen auch andere Analysen nachteilig beeinflussen.

Der Eisengehalt ( $\text{Fe}^{\text{II}}$  und  $\text{Fe}^{\text{III}}$ ) war nur im Gebiet von Landegge (L) in der Geest von Interesse. Das Gelände zeigte starke Ortssteinbildungen, und im Wasser traten starke rostrote Ablagerungen organisch gebundenen Eisens auf. Der Anteil des gelösten Eisens betrug 5,3 mg/Ltr.  $\text{Fe}^{\text{III}}$ . Diese Mengen an  $\text{Fe}^{\text{III}}$ -Ionen störten die Messungen der  $\text{O}_2$ -Bilanz insofern, als sich auf den Silber-Elektroden ein Fe-Niederschlag bildete, der die Potentiale in Abhängigkeit von der Zeit immer stärker herabsetzte. Messungen über 24 Stunden hinaus ergaben letztlich ein Potential ähnlich einer Fe-Zn-Elektrodenkombination. Die Ag-Elektroden mußten daher von Zeit zu Zeit vom Eisenbelag gesäubert werden.

Der Gehalt an Chloriden wurde titrimetrisch bestimmt und in mg Cl/Ltr. angegeben. Er hatte besondere Bedeutung nur im Untersuchungsgebiet von Schwei (S), da eine Flutung der Gräben mit Seewasser aus dem Jadebusen erfolgte und der Zulauf am Hauptgraben noch einen Cl'-Gehalt von fast 1000 mg/Ltr. enthielt. Auf die besonderen Fälle in anderen Untersuchungsgebieten wird, soweit erforderlich, an anderer Stelle eingegangen.

Der Gehalt an organischen Substanzen wurde mehrmals festgestellt. Zur Zeit gibt es noch keine genaue Feldmethode zur direkten Feststellung der im Wasser gelösten organischen Stoffe. Es ist lediglich möglich, bestimmte organische Substanzen zu analysieren oder eine Oxydation auszuführen, durch die die gelösten und suspendierenden organischen Stoffe zerstört werden und bestimmt mit Hilfe von Kaliumpermanganat das Reduktionsvermögen des Wassers. Nach Schmidt (1928) erfolgt eine derartige Oxydation allerdings praktisch niemals vollständig, weil sie sehr von der Art und dem chemischen Aufbau der organischen Stoffe abhängt. Dadurch wird der analytische Wert der Kaliumpermanganat-Methode außerordentlich beeinträchtigt. Es empfiehlt sich daher, nur die verbrauchten ccm  $\text{KMnO}_4$  als Analysenwerte anzugeben und sie nur mit solchen Werten zu vergleichen, die unter denselben Bedingungen gewonnen wurden. Methodisch wurde nach Klut-Olszewski (1945) vorgegangen. Das Probewasser wurde nicht filtriert, sondern nur dekantiert, es enthielt also somit noch die im Wasser schwebenden Mikroorganismen. Sie wurden durch die Zugabe von 5 ccm  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (25 %) und das 10 Minuten lange Sieden zerstört und wenigstens zum größten Teil aufgeschlossen, denn es ergab sich bei den ersten Titrationen nie ein Niederschlag.

Die Ergebnisse sind in Abb. 29 graphisch dargestellt, hierbei wurde das Untersuchungsgebiet von Jade (J) ausgelassen, da nicht genügend Reihenwerte zur Verfügung standen.

Untereinander unterscheiden sich die vier Gebiete z. T. erheblich. Den niedrigsten Verbrauch an n/100  $\text{KMnO}_4$  hatte das Untersuchungsgebiet von Landegge (L) aus der Geest (zwischen 5,6 und 18,5 ccm). Es folgt Jade (J) mit Werten zwischen 26,6 und 36,4 ccm aus der Marsch. Aufgrund seines hohen Gehaltes an Huminsäuren trennte sich das Mooregebiet (Jaderkreuzmoor = K) eindeutig davon ab, die Werte bewegten sich um 158 ccm.

Aus den Gebieten der Geest (L) und dem Moor (K) liegen Analysenergebnisse von zwei oder drei Tagen hintereinander vor, die eine interessante Parallelität aufweisen. Die graphische Darstellung weist auf der Ordinate die verbrauchten ccm n/100  $\text{KMnO}_4$ -Lösung auf, die Abszisse kennzeichnet bei Null die Probe vor der Behandlung, bei 1 die Proben 24 Stunden und bei 2 die Proben 48 Stunden nach der Behandlung. In allen Fällen ist ein eindeutiger Abfall der organischen Substanz im Wasser nach der Behandlung festzustellen.

Der Abfall ist unterschiedlich stark, obwohl für das Moor (K) ein starker Abfall vorzuliegen scheint, beträgt er prozentual wesentlich weniger als in Landegge (L). Somit ergeben sich folgende Werte:

Tab. 9.  $\text{KMnO}_4$ -Gegenüberstellung L : K in %

Probe Nr.	Landegge (L)	Moor (K)	
	0-1	0-1	1-2
2	64 %	9 %	17 %
3	49 %	—	13 %
4	39 %	—	34 %
5	18 %	—	—

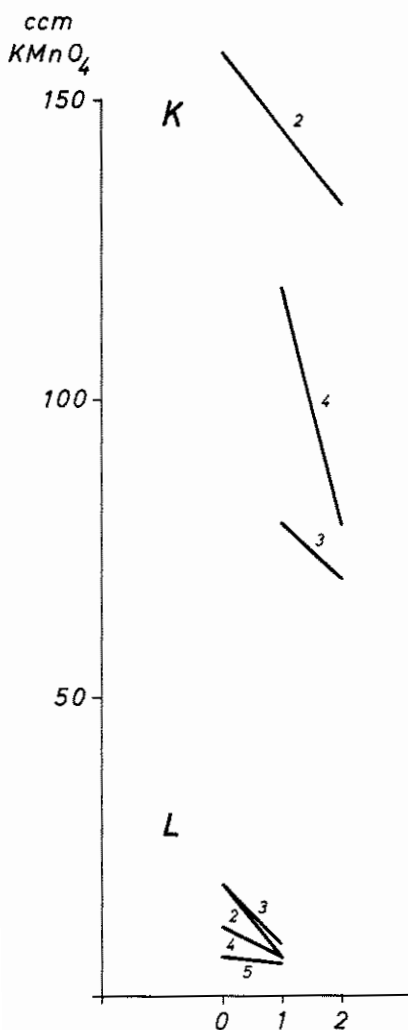


Abb. 29. Gegenüberstellung des  $\text{KMnO}_4$ -Verbrauches in den Versuchsgebieten Landegge und Jaderkreuzmoor.

Dieser Abfall der organischen Substanz nach einer Behandlung mit Herbiziden kann nicht auf eine Änderung der Löslichkeitsverhältnisse für unbelebte gelöste organische Substanzen zurückgeführt werden, vielmehr ist anzunehmen, daß ein Teil der im Wasser schwebenden Mikroorganismen zumindest geschädigt wurde und abgesunken ist. Das entspricht auch den später zu besprechenden elektrochemischen  $\text{O}_2$ -Messungen.

Weiter müssen folgende Bemerkungen über die Größe des Abfalls gemacht werden:

Landegge (L): Probe 2 und 3 zeigten fast stehendes Wasser; ein Absinken der Mikroorganismen müßte sich also besonders stark auswirken. Probe 4 war sehr schnell fließend und Probe 5 als stark fließendes Wasser am Ende des Kapellenschlotes konnte nur eine geringfügige Änderung erfahren, da immer neues Wasser zufloß. Dieses Wasser war zwar insgesamt behandelt worden, denn es stammte aus dem behandelten Grabensystem, doch es gab genügend Ecken und Winkel, aus denen sich die Zahl der Mikroorganismen ergänzen konnte.

Jaderkreuzmoor (K): Da abgesetzte Proben verwendet wurden, bezieht sich die Änderung des organischen Gehaltes ausschließlich auf die Schwebeorganismen des

freien Wassers, und diese Lebewelt ist in Moorwässern relativ gering an Zahl und Artenreichtum. Die Menge an Huminsäuren bleibt aber erhalten und wird nicht durch die Herbizide verändert. Probe 2 und 3 mit schwachem Abfall unterscheiden sich trotzdem biologisch. Probestelle 2 ist fast zugewachsen, zeigte eine stärkere  $\text{H}_2\text{S}$ -Bildung, sehr geringe Fließgeschwindigkeit und relativ wenig Mikroorganismen außer denen der  $\beta$ -mesosaprobe Zone. Probe 3 dagegen entsprach etwa der Probe 5 von Landegge (L) und hatte eine hohe Fließgeschwindigkeit und damit eine hohe Ergänzungsquote an schwebenden Mikroorganismen. Probe 4 war von zwei starken *Callitriche*-Polstern eingerahmt, die intensiv behandelt worden waren (sie lagen an einer Ecke, wo das Spritzgerät wenden mußte). Hier wirkte sich die Behandlung besonders stark aus.

Die Methylenblau-Probe ist wenigstens einmal in jedem Untersuchungsgebiet als „Bestimmung der Fäulnisfähigkeit“ durchgeführt, d. h. sie lief in etwa der  $H_2S$ -Bestimmung parallel.

Die Ergebnisse, die sich aus den Einzelmessungen in den Untersuchungsgebieten ergaben, sind in den folgenden Tabellen 10 bis 13 zusammengestellt worden.

Jade

Im Bereich dieses Untersuchungsgebietes sind die Meß- und Entnahmestellen mit J 3 bis J 6 bezeichnet. Wie auf der Karte des Untersuchungsgebietes (Abb. 27) zu erkennen ist, gehören die Meßpunkte J 3 und J 4 zu einem Graben mit der Fließrichtung J 4  $\rightarrow$  J 3. Der Parallelgraben hat die Meßstellen J 5 und J 6 und fließt von J 6 zu J 5. Da es sich um blind endende Seitengräben handelt, stagniert das Wasser an den Meßstellen J 6 und J 4; nur an den Verbindungspunkten dieser beiden Gräben zum Hauptgraben fließt es an den Meßstellen J 3 und J 5 entsprechend der Wasserführung der Gräben.

Am 2. Tag nach der Behandlung ist für das gesamte Grabensystem ein Leitfähigkeitsdiagramm aufgestellt worden (Abb. 27). Die Meßpunkte dieses Diagramms liegen an geraden Strecken 30 Meter auseinander. Bereits hier zeigt sich, daß die Meßstellen J 4 und J 6 mit relativ niedrigen Werten eine ähnliche Charakteristik zeigen und den Meßstellen J 3 und J 5 mit höheren Leitfähigkeitswerten gegenüberzustellen sind. Auch während der ganzen Vegetationsperiode bleiben diese beiden Gruppen erkennbar. Während der täglichen Beobachtungen unmittelbar im Anschluß an die Behandlung dieser Gräben zeigen die Werte einen deutlichen Abfall in der Leitfähigkeit. Dieser Abfall tritt bei allen Meßstellen ein und ist auf die Niederschläge während dieser Beobachtungszeit zurückzuführen. Das Niederschlagswasser hat hier also das Grabenwasser so deutlich verdünnt, daß die Leitfähigkeit an allen Meßstellen absank. Trotzdem bleibt die Charakteristik der beiden Meßgruppen erhalten.

Die laufenden Messungen des  $pH$ -Wertes lassen keinen entscheidenden Unterschied zwischen den einzelnen Meßstellen und ihren Gruppen erkennen. Abgesehen von einem stetigen Anstieg während der Meßperiode über zwei Monate, sind hier keine Bemerkungen notwendig.

Das Salzsäurebindungsvermögen (SBV) läßt in seiner absoluten Höhe wiederum die Gruppenbildung zwischen den Meßstellen J 4/J 6 und J 3/J 5 erkennen. Die

Tab. 10. Zusammenfassung Analysenergebnisse Jade

Versuchsgebiet: Jade (J)

Behandlung am: 10. 6. 1963

	Probeentnahmestelle			
	3	4	5	6
Leitfähigkeit 18 $\mu S$ .	2950	1857	3260	1450
$pH$	7,8	7,55	7,7	7,8
SBV Verbr. cem n/10 HCl	3,03	3,92	2,64	3,57
KH $^{\circ}dH$	8,5	11	7,4	10
GH $^{\circ}dH$	27	24	28	22
$NH_3$ mg/Ltr.	0,2-1	0,2-1	0,2-1	0,2-1
$H_2S$	0	+	0	+
Chloride mg/Ltr.	94	94	83	106

mitunter recht starken Schwankungen sind als Einflüsse der Niederschläge zu deuten.

Im Verlauf der Gesamthärte (GH)-Bestimmung ergibt sich eine andere Gruppenbildung. Ganz eindeutig setzen sich die beiden Gräben gegeneinander ab. Die Meßstellen J 5 und J 6 laufen parallel und unterscheiden sich in ihren Werten eindeutig von den Meßstellen J 3 und J 4.

#### Landegge

Die Verteilung der Meßpunkte und ihre Lage zueinander kann der Karte (Abb. 28) entnommen werden. Die Ergebnisse aus den Analysen sind in der Tabelle 11 zusammengestellt. Zur Charakterisierung der Meßpunkte sei folgendes erwähnt:

L 2 liegt am Ausgang eines geraden, stark bewachsenen, kurzen Grabens. L 3 bildet den Sammelpunkt der aus dem Waldstück herausführenden stark schlammhaltigen, beschatteten Gräben. Meßstelle L 4 liegt mitten im Grabensystem. An dieser Stelle passieren größere Wassermengen aus einem weiträumigen Einzugsgebiet, das ausschließlich aus ackerbaulich genutzten Flächen besteht. Das Wasser fließt schnell in der Mitte des Grabens und wird an den Seiten durch Pflanzenbewuchs gebremst. Alle Unterwasserpflanzen und die im Wasser stehenden Teile der emersen Vegetation sind mit einer dicken Schicht von Eisenbakterien überzogen. Die Meßstelle L 5 im sogenannten Kapellenschloot bildet das Ende des behandelten Grabensystems. An ihr fließt das gesamte Wasser dieses Systems vorbei.

Tab. 11. Zusammenfassung Analysenergebnisse Landegge

Versuchsgebiet: Landegge (L)

Behandlung am: 24. 6. 1963

	P r o b e e n t n a h m e s t e l l e			
	2	3	4	5
Leitfähigkeit 18 $\mu$ S.	203	230	320	240
P <sub>H</sub>	6,85	6,95	6,4	7,0
SBV Verbr. ccm n/10 HCl	1,61	1,69	2,09	1,57
KH °dH	4,5	4,8	5,9	4,4
GH °dH	4,9	5,6	7,6	5,6
NH <sub>3</sub> mg/Ltr.	0,2-1	1-2	1	<1
H <sub>2</sub> S	0	++	+	0
Chloride mg/Ltr.	28	31	42	35

Die Leitfähigkeitsmessungen lassen eine gute Parallelität an allen Meßstellen erkennen. Anstieg und Abfall dieser Werte sind Ausdruck des Wechsels zwischen Niederschlägen und trockenen Tagen. Auffallend ist nur, daß das Wasser an der Meßstelle L 4 sich durch seine absolute Höhe der Leitfähigkeit deutlich von allen anderen Meßstellen unterscheidet. Diese relativ hohen Werte sind auf die Ausschwemmungen von Düngergaben aus den umliegenden Feldern zurückzuführen. Wenn trotzdem die Meßstelle L 5 in ihrer Gesamtleitfähigkeit wieder niedriger liegt, so liegt das daran, daß das Wasser auf seinem Wege von L 4 zu L 5 durch

weniger düngerehaltige Dränagewässer verdünnt und in seiner Leitfähigkeit herabgesetzt wird. Der Weg von L 4 bis L 5 betrug etwa 900 Meter und führte überwiegend durch Weideland.

Der  $p_H$ -Wert charakterisiert zu Beginn der Meßperiode zwei Gruppen. Die Meßstellen L 3 und L 4 haben Werte um  $p_H = 5$ , das Wasser der Meßstellen L 2 und L 5 schwankt um den Neutralpunkt. Im Laufe der Meßperiode gleichen sich aber diese Werte einander weitgehend an, so daß alle Meßstellen einen  $p_H$ -Wert kurz unter  $p_H = 6$  aufweisen. Diese Nivellierung könnte in einer stärkeren Wasserführung begründet sein.

Die SBV-Werte liegen zu Beginn der Messungen recht gleich bei den Meßstellen L 2, L 3 und L 5. Die Meßstelle L 4 mit dem großen Einzugsgebiet liegt deutlich höher und verfügt über stärkere Schwankungen innerhalb der Meßperiode. Gegen Ende der Meßperiode fallen die Werte im Kapellenschloot (L 4 und L 5) stetig ab. Die anderen Meßstellen dagegen als Abflüsse kleinerer Seitengräben steigen an (L 2 und L 3).

Bei der Gesamthärte hebt sich wiederum die Meßstelle L 4 aus den anderen drei Stellen heraus. Aufgrund des höheren Düngerttransportes liegen auch die Werte für die Gesamthärte deutlich höher.

#### Jaderkreuzmoor

Die beiden großen Parallelgräben aus dem Untersuchungsgebiet Jaderkreuzmoor sind verständlicherweise recht einheitlich. Die oberhalb der Strömungsrichtung liegenden Meßpunkte K 1 und K 2 zeigen nur nach stärkeren Regenfällen eine regelmäßige Wasserführung. In Trockenzeiten machte es Schwierigkeiten, genügend Wasser aus diesen stagnierenden Pfützen zu entnehmen. Ganz im Gegensatz dazu führen die Meßstellen K 3 und K 4 regelmäßig sehr viel Wasser.

Tab. 12. Zusammenfassung Analysenergebnisse Jaderkreuzmoor

Versuchsgebiet: Jaderkreuzmoor (K)

Behandlung am: 16. 9. 1963

	P r o b e e n t n a h m e s t e l l e			
	1	2	3	4
Leitfähigkeit 18 $\mu$ S.	211	262	190	204
$p_H$	5,84	4,82	5,95	5,04
SBV Verbr. ccm n/10 HCl	0,87	0,27	0,75	0,28
KH $^{\circ}$ dH	2,44	0,75	2,10	0,79
GH $^{\circ}$ dH	4,8	4,8	4,0	3,57
NH <sub>3</sub> mg/Ltr.	1-2	1-2	2	1-2
H <sub>2</sub> S	(+)	(+)	(+)	(+)
Chloride mg/Ltr.	35	47	38	32

Die Leitfähigkeitswerte zeigen eine Parallelität zwischen allen vier Meßstellen. Absolut gesehen, liegen die Werte natürlich entsprechend dem Charakter des Gewässers sehr niedrig.

Die  $p_H$ -Werte sind an allen vier Meßstellen recht ähnlich und lassen keine besonderen Charakteristika erkennen.

Im Salzsäurebindungsvermögen unterscheiden sich die beiden Gräben. Der Graben mit den Meßstellen K 2 und K 4 zeigt nur knapp die Hälfte des SBV als der Graben mit den Meßstellen K 1 und K 3.

Innerhalb der Gesamthärte sind die Unterschiede zwischen den einzelnen Meßstellen und auch zwischen den Gräben sehr gering. Selbst im Verlauf der weiteren Vegetation zeigen sich keine Unterschiede. Damit wird der einheitliche Charakter von Moorgräben recht deutlich hervorgehoben.

#### Schwei

In diesem Versuchsgebiet ist von der bisherigen Regel insofern abgewichen, als nicht ein ganzes Grabensystem mit einem einzigen Mittel behandelt worden ist. Es sind an vier etwa 1 Kilometer langen Parallelgräben vier verschiedene Präparate angewendet worden. Diese Parallelgräben sind an beiden Enden durch Gräben miteinander verbunden und zeigten bei Versuchsbeginn keine Wasserbewegung. Der östliche Graben hat nach Süden zu eine absperrbare Verbindung zum Siel. Zu ihm führen bis dorthin noch mehrere Gräben. Von dieser Einmündung sielabwärts liegt in etwa zwei Kilometer Abstand das Schwei Pumpwerk. Von hier aus ist der Wasserstand innerhalb der Gräben um Schwei regulierbar. Da zu Beginn der Versuche praktisch keine Wasserströmung innerhalb der Gräben beobachtet worden ist, boten sich diese Gräben für Versuche mit verschiedenen Präparaten an. Die während der Vegetationsperiode gewonnenen Meßergebnisse werden wie folgt interpretiert:

Die Leitfähigkeit ist in diesem großen Verbundsystem außerordentlich gleichförmig. Während des Beginns der Versuche liegen die Leitfähigkeitswerte zwischen 1000 und 2000  $\mu\text{S}$ . Geringfügige Änderungen am 8. Tag nach der Behandlung sind auf einen Wasserstau zurückzuführen; das Pumpwerk hatte für einige Stunden den Wasserspiegel gehoben. Der Anstieg der Werte bei S I bis S IV ist auf eine starke Flutung der Gräben mit salzhaltigem Wasser zurückzuführen.

Tab. 13. Zusammenfassung Analysenergebnisse Schwei  
Versuchsgebiet: Schwei (S)  
Behandlung am 11. 6. 1964

	Graben				Siel
	I	II	III	IV	
Leitfähigkeit 18 $\mu\text{S}$ .	1182	1588	1537	1330	2675
pH	8,6	7,23	7,0	7,8	6,4
SBV Verbr. ccm n/10 HCl	4,47	5,0	4,36	3,35	2,56
KH °dH	12,52	13,99	12,20	9,38	7,16
GH °dH	17,30	27,45	30,5	24,2	28,25
NH <sub>3</sub> mg/Ltr.	1-2	0,2-1	0,2-1	0,2-1	1-2
H <sub>2</sub> S	(+)	((+))	(+)	(+)	(+)
Chloride mg/Ltr.	243	308	227	217	935

Die p<sub>H</sub>-Werte aller vier Gräben unterscheiden sich nur geringfügig. Auch sie lassen an denselben Tagen die Einflüsse der Flutungen erkennen.



In bezug auf das Salzsäurebindungsvermögen unterscheiden sich die Gräben ebenfalls nur graduell. Auch hier macht sich ein Aufstauen des Wassers in den Gräben deutlich bemerkbar.

Die Werte für die Gesamthärte sind anfangs recht einheitlich in den behandelten Gräben und dem nördlichsten Graben, der als „unbehandelte Kontrolle“ dienen sollte. Während der Woche der Routineuntersuchungen nach der Behandlung ist das Wasser in den Gräben um Schwei einmal etwas aufgestaut worden. An der Höhe des Wasserspiegels der behandelten Versuchsgräben war das kaum zu bemerken, wohl aber zeigten die Werte für SBV und GH z. T. ganz erhebliche

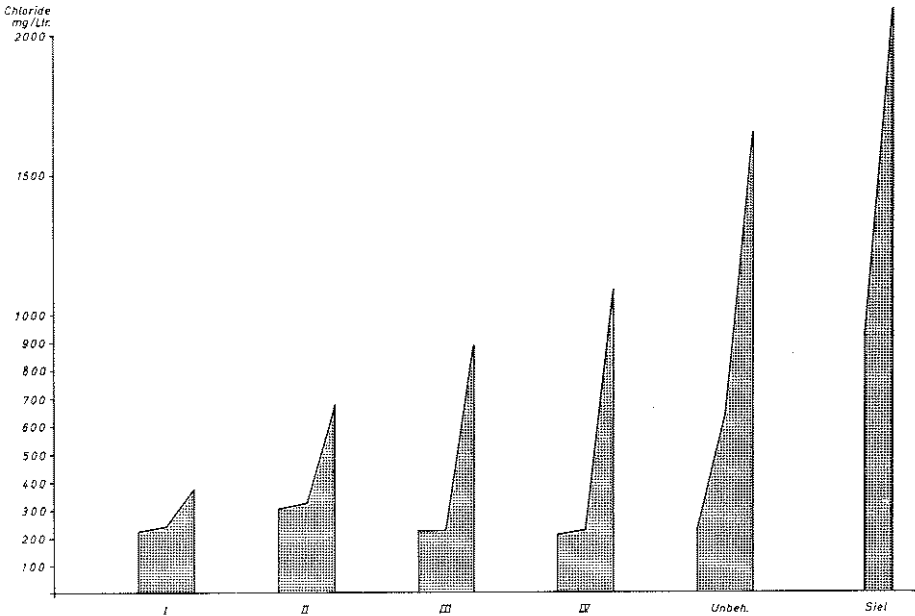


Abb. 30. Versuchsgebiet Schwei, Anstieg des Chloridgehaltes durch Flutungen; von links nach rechts: Gräben I, II, III, IV, V (= Unbehandelt) und das Siel.

Schwankungen. Im Laufe der nächsten Wochen pendelten sich diese Werte aber mehr oder weniger ein, wenn auch ein allgemeiner Anstieg der Härte bis zum 51. Tag beobachtet wurde. Am 92. Tag nach der Behandlung sind erst wieder Proben gezogen worden, die nun einen ganz gewaltigen Anstieg der Gesamthärte erkennen ließen. Da ab 49. Tag nach der Behandlung sehr stark geflutet worden ist, sind die Anstiege offenbar damit in Zusammenhang zu bringen.

Die Chloride sind zwar in allen Untersuchungsgebieten regelmäßig mitbestimmt worden, erhielten aber nur im Gebiet um Schwei Bedeutung. Die Abb. 30 läßt die dortigen Verhältnisse deutlich werden. Es sind die Chloride in mg/Ltr. festgehalten für (von links nach rechts) die Gräben I, II, III, IV und V (= Unbehandelt) und das Siel. Die ersten Angaben sind zu Beginn der Messungen am Tag der Behandlung gewonnen. Für das Siel liegt kein Meßwert vor. Der zweite Wert mit sehr geringem Anstieg ist am 8. Tag nach der Behandlung gemessen, also zu

der Zeit, als die ersten Schwankungen in den Meßergebnissen der anderen Faktoren, vor allem der Gesamthärte, aufgetreten sind. Ein sehr steiler Anstieg der Chloridkonzentration erfolgt dann am 51. Tag nach der Behandlung. Die höchsten Werte sind im Siel beobachtet. Die Konzentration nimmt in den Gräben von Norden her ab. Daraus ist zu schließen, daß das eingepumpte Wasser vom Siel von Norden her in das Versuchsgebiet vordringt, den „unbehandelten Graben“ zuerst erreicht und sich immer weiter verdünnend nach Süden vorschiebt, so daß Graben I die geringste Konzentration enthält, obwohl er dem Siel entfernungsmäßig am nächsten liegt. Die letzte Messung am 92. Tag nach der Behandlung zeigt, daß das salzhaltige Wasser weiter vorgedrungen ist. Die Chloridgehalte haben sich in den Gräben weitgehend einander angeglichen und liegen zwischen 1600 und 2000 mg/Ltr.

Die sehr hohen Chloridgehalte in den Gräben sind recht ungewöhnlich, besonders, wenn man bedenkt, daß das Wasser das ganze Jahr über als Viehtränke dient. Nur wenige Anwohner haben dafür getrennte Brunnen. Im allgemeinen soll der Chloridgehalt in einem brauchbaren Süßwasser 100 mg/Ltr. nicht übersteigen (Stoff 1932).

Bei Wassermangel, besonders in trockenen Sommern, wird mehrmals geflutet. Wahrscheinlich geschieht das schon sehr lange Jahre, denn unter der Wasservegetation befanden sich einige halophile Formen. So war in dem nördlichsten Graben („Kontrolle“) das ganze Jahr hindurch *Enteromorpha infestinalis* in dichten Polstern zu finden. Das regelmäßige Auftreten von *Potamogeton pectinatus* deutet auch darauf hin, daß zumindest zeitlich begrenzt eine hohe Chloridkonzentration herrscht.

Eine Zusammenfassung aller Meßdaten aus der Faktorenanalyse in der Tabelle 14 läßt die Eigenarten des Oberflächenwassers in den vier Untersuchungsgebieten recht deutlich werden. Sie belegt zugleich, daß die ausgewählten Versuchsgräben charakteristisch für die Bodentypen gewesen sind.

Tab. 14. Faktorenanalyse, Übersicht aller Versuchsgebiete

	J Marsch	S Marsch	L Geest	K Moor
Fließgeschwindigkeit	—	—	max. 17,35 Ltr./	—
Färbung	—	—	sec. gelb- bräunl.	braun
Leitfähigkeit 18 $\mu$ S.	2782	1408	248	217
pH	7,71	7,66	6,80	5,41
SBV Verbr. ccm n/10 HCl	3,29	4,29	1,74	0,54
KH $\text{^\circ}$ dH	9,2	12,02	4,9	1,52
GH $\text{^\circ}$ dH	25	24,86	5,9	4,29
NH <sub>3</sub> mg/Ltr.	0,2–1	<1	1–2	1–2
H <sub>2</sub> S	Nr. 4 u. 6 +	(+)	Wald + +	(+)
Chloride mg/Ltr.	94	249	34	38
KMnO <sub>4</sub> -Verbr. ccm	30,5	5,67	13,87	120
Methylenblau-Probe	Nr. 4 +	unveränd.	Wald +	unveränd.

### 4.3. Ergebnisse

Neben den vorgenannten allgemeinen Wasseranalysen, die ausschließlich einer Kontrolle der Wassercharakteristik dienten, sind die beschriebenen Grabensysteme nach der Anwendung der Herbizide daraufhin untersucht worden, ob und inwieweit eine Veränderung der  $O_2$ -Bilanz erfolgte, und wie lange die Veränderung nachweisbar blieb. Weiterhin sind zur selben Zeit entnommene Wasserproben im biologischen Test auf ihren Gehalt an Herbiziden untersucht. Es empfiehlt sich aber, wegen der Verschiedenheit der Untersuchungsmethoden deren Ergebnisse vorerst getrennt zu betrachten.

#### 4.3.1. Einfluß auf die $O_2$ -Bilanz

Aufgrund der vorn geschilderten Labormethode, die  $O_2$ -Bilanz im Hell-Dunkel-Wechsel festzustellen, sind auch die Wasserproben in einem Feldlabor in der Nähe der Untersuchungsgebiete unmittelbar nach ihrer Entnahme — spätestens nach einer Stunde — untersucht worden. Für den Transport dienten 1-Liter-Plastikflaschen. Von dieser Wasserprobe sind sofort etwa 250 ccm in die Elektrodengefäße abgefüllt und luftdicht verschlossen worden, anschließend begann die  $O_2$ -Messung. Nach einer dreistündigen Dunkelperiode ist drei Stunden belichtet und im weiteren 3-stündigen Rhythmus verdunkelt und belichtet worden. Über eine Meßzeit von etwa 24 Stunden ergeben sich somit 4 Dunkelperioden und 4 Hellperioden von jeweils 3 Stunden. Der Verlauf der Sauerstoffkurve ist dann für die einzelnen Testabschnitte getrennt ausgewertet worden. Unter Berücksichtigung der Charakteristik der jeweils verwendeten Elektrodenkombination ist die Sauerstoffproduktion der Hellperioden und die Sauerstoffabnahme der Dunkelperioden für eine bestimmte gleichbleibende Zeiteinheit errechnet worden. Die Differenz aus den Mittelwerten aller Auswertungen für eine Probe ist dann in

„relativen Einheiten der  $O_2$ -Bilanz“

in die endgültigen Ergebnisse aufgenommen worden.

Die Werte für das unbehandelte Wasser ergaben Probeentnahmen und Messungen vor einer Behandlung.

Die Probeentnahmen erfolgten alle 24 Stunden vom Augenblick der Behandlung an und wurden regelmäßig bis zum 4. oder 5. Tag nach der Behandlung durchgeführt. Weitere Probeentnahmen und Untersuchungen auf die  $O_2$ -Bilanz konnten noch stichprobenartig in größeren Zeitabständen erfolgen, dehnten sich insgesamt aber bis zu 100 Tagen aus. Für die eigentliche Entscheidung, wie lange die  $O_2$ -Bilanz von dem eingebrachten Herbizid direkt beeinflußt wird, genügen aber die 5 Tage der regelmäßigen Untersuchung. Alle Werte nach dieser Zeit haben keinen unmittelbaren Zusammenhang mit der Herbizidanwendung und geben nur ausschnittartig ein Bild von den  $O_2$ -Bilanz-Verhältnissen am Untersuchungstag. Immerhin zeigen sie an, ob nicht zu einem späteren Zeitpunkt noch eine Störung auftritt, deren Ursachen dann wohl nicht mehr auf eine Herbizidanwendung zurückgeführt werden kann.

Die Untersuchungen in Jade ergaben folgenden Verlauf der  $O_2$ -Bilanz. Die Probe unmittelbar nach der Applikation des Herbizids enthält naturgemäß die höchste Menge an Wirkstoff. Dieser Wirkstoff hat aber seine Wirkung noch nicht entfalten können, deshalb liegt der Anfangswert zwar unter dem Wert für „Unbehandelt“, aber noch oberhalb der Null-Linie. An den Entnahmestellen J 3, J 4

und J 6 nimmt die  $O_2$ -Bilanz nach der Behandlung stetig ab und verschwindet bei J 3 und J 4, den Meßstellen des südlichen Grabens, am 2. Tag nach der Behandlung praktisch vollständig, d. h. es sind die autotrophen Organismen in ihrer Photosyntheseleistung so geschädigt worden, daß sich Assimilations- und Dissimilationsleistung die Waage halten. Von diesem Zeitpunkt an steigt bei den Meßstellen J 3 und J 4 die  $O_2$ -Bilanz erst langsam und dann zügiger wieder an und erreicht am 4. Tag bereits die Werte, die vor der Behandlung gemessen wurden. Bei J 6 wird der Tiefstpunkt erst am 5. Tag erreicht, der Wiederanstieg erfolgt sehr langsam. Die Probe J 5 zeigt sofort nach der Behandlung ihren Tiefstpunkt, der aber nur insofern zurecht besteht, als an diesem Punkt das Spritzgerät wendete, dadurch die Aufwandmenge sich erhöhte und so die Probe mehr Wirkstoff enthielt, der nun während der nächsten 24 Stunden in den 250 ccm der Probe eine stärkere Wirkung entfalten konnte als im Graben selbst. Da diese Meßstelle von Norden her noch etwas unbehandeltes Wasser erhielt, liegen die Werte vom 2. Tag in der Freilandprobe höher und günstiger als zu erwarten war. Der Tiefstand wird erst am 5. Tag nach der Behandlung erreicht, ihm folgt ein stetiger Anstieg. Der Anstieg ist aber ähnlich schwach wie in Probe J 6. Beide Meßstellen gehören zum selben Graben. Die Wiederbelebung in J 6 konnte nur zögernd erfolgen, da die Wassermenge zur ausgebrachten Herbizidmenge sehr gering war und der Zufluß nur aus Sickerwasser bestand. Meßstelle J 5 am Ausgang dieses Grabens erhielt deshalb auch wenig „überlebende Organismen“ von J 6 her, zumal die Wasserführung zu diesem Zeitpunkt sehr gering war und nur stoßweise nach einigen kurzen Regenfällen erfolgte. Dagegen war die Wasserbewegung zwischen J 4 und J 3 zwar sehr schwach, aber doch stetig.

Zusammenfassend lassen die Messungen aber erkennen, daß sich spätestens vom 5. Tag nach der Herbizidanwendung an wieder eine positive  $O_2$ -Bilanz aufbaut.

Im Untersuchungsgebiet von Landegge ergaben sich ganz ähnliche Verhältnisse. An den Meßstellen L 4 und L 3 baut sich bereits nach 3 Tagen, bei L 2 nach 4 Tagen die  $O_2$ -Bilanz wieder auf. Ein steiler Anstieg bei L 2 ist auf die hohe Fließgeschwindigkeit und den Zufluß aus dem eutrophen Graben R 2 zurückzuführen. Bei L 3 gründet sich ein schneller Anstieg auf die Zuführung des stark belebten Wassers aus dem Abflußgebiet des Jungholzbestandes, dessen Gräben zur Zeit der Behandlung eine dichte Decke aus *Lemma minor* enthielten, die das Herbizid abgefangen hatte, so daß kein Herbizid direkt in das Wasser gelangte. Ein Wiederanstieg bei L 4 ist auch verständlich; es war die Stelle mit dem dichtesten *Crenothrix-Leptothrix*-Belag, und die Wassererneuerung bestand nur aus Dränagewasser des Einzugsgrabens, der noch dazu etwa 20 m vorher gestaut war. Die Meßstelle L 5 ließ während der ganzen Meßperiode keinen Einfluß des Herbizids erkennen, obwohl sie im Sammelgraben („Kapellenschloot“) lag, der das gesamte behandelte Wasser abführte. Auf dem etwa 1,7 km langen Weg ist offenbar von den kleinen Buchten des Grabens sofort eine starke Wiederbelebung erfolgt.

Auch auf eine graphische Darstellung der  $O_2$ -Verhältnisse im Jaderkreuzmoor wird verzichtet. Das Wasser dieser typischen Moorgräben war von sich aus schon sauerstoffarm und enthielt so wenige autotrophe Organismen, daß sich nur ein wenig ausgeprägter Hell-Dunkel-Rhythmus nachweisen ließ, insbesondere an der Probestelle K 4, an der sich ein größeres Polster von *Callitriche* befand und

die schnelle Strömung etwas seitlich ableitete. Auch unmittelbar nach der Behandlung sowie zu den späteren Terminen war die Sauerstoffproduktion sehr gering. Dazu muß noch erwähnt werden, daß die Versuche im September angelegt wurden und mit dem Ausklang der Vegetationsperiode eine weitere Verarmung der Mikroflora erfolgte. Geringfügige Anstiege der O<sub>2</sub>-Bilanz am 3. Tag nach der Behandlung sind wohl auf Einschwämmungen von Bodenalgeln nach Regengüssen zurückzuführen.

Das zur Zeit der Behandlung recht einheitlich erscheinende Grabensystem um Schwei wurde — wie vorher berichtet — in seinem ganzen Gefüge durch die Flutungen mit stark salzhaltigem Wasser gestört. Die anfangs nur leicht ansteigenden Chloridgehalte störten die O<sub>2</sub>-Messungen sehr erheblich durch eine dauernde Verschiebung der Leitfähigkeit. Da der Zufluß der Chloride in den einzelnen Gräben unterschiedlich erfolgte, bestanden berechnete Zweifel an der Echtheit der gewonnenen O<sub>2</sub>-Bilanzkurven. Es wird deshalb auch auf ihre Wiedergabe verzichtet. Der Verlauf der Meßwerte macht es aber wahrscheinlich, daß ihre Tiefpunkte am 4. bzw. 5. Tag nach der Behandlung zu Recht bestehen. Auch der sich anbahnende Anstieg vom 6. Tag ab ist wohl nicht nur auf eine Erhöhung der Leitfähigkeit zurückzuführen, da der erste Chlorideinbruch später erfolgte. Ein nachfolgender Abfall und eine relativ schwache O<sub>2</sub>-Bilanz in den folgenden Wochen und Monaten muß auf den sich weiter erhöhenden Salzgehalt zurückgeführt werden. An allen Beobachtungstagen wurde auch niemals eine auffällige Algenvegetation erkennbar, wie sie sonst häufig in eutrophen Gräben mit geringer Fließgeschwindigkeit auftritt.

#### Zusammenfassung

Aufgrund der Messungen in den vier Untersuchungsgebieten ergibt sich, daß die in einem Oberflächenwasser vorhandene O<sub>2</sub>-Bilanz nach einer Herbizidanwendung mehr oder weniger stark negativ beeinflusst wird. Das Reservoir an autotrophen Mikroorganismen ist aber immer so groß, daß sich bereits nach wenigen Tagen wieder ein „normaler“ Sauerstoffhaushalt aufbaut. Dieser Anstieg der O<sub>2</sub>-Bilanz erfolgte in der

Marsch:	Jade	J 3	nach 3 Tagen
		J 4	„ 3 „
		J 5	„ 5 „
		J 6	„ 5 „
	Schwei	S I	„ 6 „
		S II	„ 6 „
		S III	„ 6 „
		S IV	„ 8 „
Geest:	Landegge	L 2	„ 4 „
		L 3	„ 3 „
		L 4	„ 3 „
Moor:	Jaderkreuzmoor	K 1	„ 3 „
		K 2	„ 3 „
		K 3	„ 3 „
		K 4	„ 5 „

Das ergibt eine durchschnittliche Zeit von 4,3 Tagen nach der Behandlung. Berücksichtigt man sicherheitshalber den längsten Zeitraum bei S IV von 8 Tagen, obwohl diese Werte von S I bis S IV etwas kritisch sind, so haben die Untersuchungen doch gezeigt, daß ein Herbizideinsatz in den vorgeschriebenen Aufwandmengen (und selbst bei Überdosierungen um 75 % wie in Landegge) nur einen störenden Einfluß auf die O<sub>2</sub>-Bilanz eines belebten Oberflächenwassers ausübt, der nicht länger als maximal eine Woche anhält. Das biologische Geschehen hat sich dann den vorher bestandenen normalen Verhältnissen wieder angepaßt. Ein Abfall der O<sub>2</sub>-Bilanzkurve auf nahezu Null innerhalb der ersten vier Tage nach einer Herbizidanwendung bedeutet aber nicht, daß kein Sauerstoff im Wasser vorhanden ist und deshalb jedes Leben über vier Tage unterbunden wird. Es bedeutet, daß sich Dissimilations- und Assimilationsvorgänge noch immer die Waage halten. In keinem Falle ist in den vorliegenden Untersuchungen eine so starke Sauerstoffzehrung aufgetreten, daß eine Gefährdung für die Lebewesen bestanden hätte. Vorübergehende stärkere Zehrungsvorgänge im Dunkeln sind im Licht immer wieder so weit abgeschwächt worden, daß insgesamt nur der stetige Abfall bis zu 4 oder 5 Tagen aufgetreten ist. Diese vorübergehende Störung der O<sub>2</sub>-Bilanz ist in jedem Falle reversibel geblieben und bedeutete nur eine vorübergehende Einschränkung des Lebensraumes im behandelten Gewässer.

#### 4.3.2. Der Einfluß auf Testpflanzen

Neben den laufenden Messungen zur O<sub>2</sub>-Bilanz sind Wasserproben aus den behandelten Grabensystemen mit Hilfe von Testpflanzen auf das Vorhandensein von Herbiziden untersucht worden. Dazu diente der Weizentest. Wie bereits im Teil 3.2.3. beschrieben, sind Wurzellänge, Sproßlänge und Trockengewicht bestimmt worden. Aufgrund der vorn beschriebenen Versuche sind einige Proben nur nach dem Trockengewicht ausgewertet worden. Das Trockengewicht ist stets in relativen Werten zu denen der unbehandelten Kontrolle (= 100) angegeben. Die Probeentnahme erfolgte

1. unmittelbar nach der Behandlung,
2. am 4. oder 5. Tag nach der Behandlung, wenn sich der Sauerstoffhaushalt wieder regulierte und
3. zu späteren, nicht einheitlichen Terminen je nach Besuch der Versuchsgebiete.

#### Ergebnisse

Die Ergebnisse aus den Weizentesten sind in den Tabellen 15–18 für die einzelnen Versuchsgebiete zusammengestellt. Sie lassen in jedem Fall erkennen, daß die Werte für die „Sofort-Entnahme“ unmittelbar nach der Behandlung außerordentlich stark schwanken und zum Teil sehr niedrig liegen. Das hat seinen Grund darin, daß sich bei einer Entnahme der Wasserprobe unmittelbar nach dem Vorbeifahren des Spritzgerätes die Spritzbrühe mit dem Wasser noch nicht ausreichend gemischt hat. Dabei ist zu bedenken, daß die Konzentration der Spritzbrühe bei einer Aufwandmenge von 1000 Ltr./ha und 20 kg Präparat/ha 2 % beträgt, d. h. 20 000 ppm enthält. Immerhin scheint die Durchmischung relativ schnell vor sich zu gehen, sonst hätten die Werte aus dem Weizentest noch niedriger liegen müssen.

Bei allen anderen Probeentnahmen findet sich diese Streuung nicht mehr, so daß man die angegebenen Werte als repräsentativ für das betreffende Untersuchungsgebiet ansehen kann.

Leider lassen sich diese relativen Trockengewichtswerte nicht absolut mit den Testkurven aus Abschnitt 3.2.3. vergleichen. Man kann also nicht aus den hier erhaltenen Werten für das Trockengewicht auf die noch vorhandene Konzentration des Herbizides schließen. Die Oberflächenwässer aus den Untersuchungsgebieten besitzen so komplexe Eigenschaften, daß es unmöglich erscheint, den Einfluß der Herbizidgabe gegenüber den anderen Faktoren (Düngung, Auswaschung, Gehalt an Nährstoffen) voneinander zu trennen. Man kann nur sagen, daß die Wirkung des Herbizids in diesem anderen Komplex im Laufe einer bestimmten Zeit mit Hilfe des Weizentests nicht mehr nachweisbar wird. Da sich Weizen für die Wirkstoffe als recht empfindlich erwiesen hat, kann daraus geschlossen werden, daß nach der Zeit, in der der Weizen nicht mehr negativ reagiert, das Wasser auch auf andere Kulturpflanzen keine Wirkung ausüben wird. Das Wasser könnte z. B. ohne Bedenken von dieser Zeit ab zur Bewässerung von landwirtschaftlichen Kulturen benutzt werden.

Für das Untersuchungsgebiet in Jade (Tab. 15) ergibt sich am 43. Tag nach der Behandlung für J 3 und J 4 ein Stand des Weizens wie bei „Unbehandelt“; für J 5 und J 6 liegen zu diesem Termin keine Unterlagen vor. Die Tendenz in den Ergebnissen dieser Proben am 5., 18. und 67. Tag läßt aber vermuten, daß auch am 43. Tag bereits keine Bedenken gegen eine Verwendung des Wassers bestanden haben.

Tab. 15. Weizentestergebnisse Jade

Versuchsgebiet: Jade

Behandlung: am 10. 6. 1963

Meßstelle Nr.	Trockengewicht in Prozent				
	sofort	am Tag nach der Behandlung			
		5.	18.	43.	67.
J 3	38,4	56,8	59,5	<u>106,5</u>	<u>102,9</u>
J 4	93,2	75,8	80,1	<u>101,1</u>	<u>100,5</u>
J 5	57,5	51,9	65,6	—	<u>100,8</u>
J 6	20,4	72,1	72,2	—	<u>101,3</u>

In Landegge (Tab. 16) werden Werte wie „Unbehandelt“ bereits am 32. Untersuchungstag erreicht. Einige der Werte liegen schon bis 17,5 % über „Unbehandelt“, so daß das Wasser dieses Versuchsgebietes in der Geest aufgrund seiner guten Wasserführung wahrscheinlich schon vor diesem Termin unbedenklich gewesen ist.

Interessant sind die Ergebnisse für das Moorgebiet (Tab. 17). Die Meßstellen K 1 und K 3, die zu ein und demselben Graben gehören, zeigen bereits am 5. Tag nach der Behandlung keine Unterschiede zu „Unbehandelt“. Das war auch der Graben, der noch am besten ausgebaut war und daher eine bessere Wasserführung zeigte als der Parallelgraben. Von den Meßstellen dieses Grabens er-

Tab. 16. Weizentestergesulte Landegge

Versuchsgebiet: Landegge

Behandlung: am 24. 6. 1963

Meßstelle Nr.	Trockengewicht in Prozent		
	am . Tag nach der Behandlung		
	Sofort	32.	52.
L 2	51,9	<u>117,5</u>	<u>105,1</u>
L 3	51,3	<u>112,3</u>	<u>105,1</u>
L 4	38,1	<u>104,6</u>	<u>109,4</u>
L 5	58,5	<u>92,5</u>	<u>103,4</u>

Tab. 17. Weizentestergesulte Jaderkreuzmoor

Versuchsgebiet: Jaderkreuzmoor

Behandlung: am 16. 9. 1963

Meßstelle Nr.	Trockengewicht in Prozent		
	am . Tag nach der Behandlung		
	sofort	5.	44.
K 1	60,2	<u>108,0</u>	<u>93,6</u>
K 2	76,5	<u>87,5</u>	<u>84,0</u>
K 3	89,3	<u>108,5</u>	<u>91,5</u>
K 4	24,7	<u>77,7</u>	<u>92,5</u>

reicht eigentlich nur K 4 am 44. Tag Werte wie „Unbehandelt“. Auch hier ist die Wasserführung noch gut. Die oberhalb liegende Meßstelle K 2 dagegen zeigt vom Beginn der Untersuchungen über den 5. bis zum 44. Tag nur geringe Schwankungen, erreicht aber niemals die Werte von „Unbehandelt“. Wie bereits vorn erwähnt wurde, führt diese Meßstelle sehr wenig Wasser, das zudem stark faulig war und einen hohen Gehalt an Ammoniak und Schwefelwasserstoff enthielt, die hier beide als begrenzenende Faktoren für das Wachstum der Weizenpflanzen angesehen werden müssen. Die Werte sind also nicht auf eine Wirkung des Herbizids zurückzuführen.

Bezogen sich die Untersuchungen in den vorgenannten drei Gebieten immer auf den Verbleib eines Drei-Komponentenpräparates, Präparat J, so sind im Gebiet von Schwei vier verschiedene Präparate (Präparate B, C, H, M) eingesetzt worden (Tab. 18).

Im Graben S I zeigt das eingebrachte Dalapon selbst bei der Entnahme sofort nach der Behandlung keine Reaktion bei den Weizenpflanzen. Es ist weder das Trockengewicht gedrückt, noch die Sproßlänge verkürzt worden.

Im Graben S II ist derselbe Wirkstoff in Kombination mit Amitrol (Präparat H) ausgebracht worden. Die sich hier ergebende synergistische Wirkung im gesamten Herbizideffekt drückt sich auch im Verbleib dieser Kombination im Wasser aus. Das Trockengewicht der Testpflanzen erreicht erst vom 9. Tag ab Werte, die dem „Unbehandelt“ gleichen. In ähnlicher Größenordnung liegen die Sproßlängen, die aber bereits vom 4. Tag an kaum noch eine Wirkung vermuten lassen.



Tab. 18. Weizentestergebnisse Schwei

Graben Nr.	Trockengewicht in Prozent				rel. Sproßlänge der Testpflanzen					
	am . Tag nach der Behandlung				am . Tag nach der Behandlung					
	sofort	4.	9.	51.	92.	sofort	4.	9.	51.	92.
S I	114,4	110,5	113,6	105,2	97,6	87,2	93,0	100,5	110,3	93,0
S II	69,8	86,5	92,3	95,9	113,8	61,1	90,4	94,1	108,3	126,4
S III	40,0	69,9	62,3	94,4	92,5	17,3	63,1	51,3	106,9	(88,6)
S IV	56,8	63,2	111,2	97,9	92,5	45,8	73,3	102,1	110,8	94,0

Im Graben S III ist das Vier-Komponentenpräparat M angewendet worden, daß bei der Darstellung seines herbiziden Effektes die beste herbizide Wirkung gezeigt hatte (3.2.2.). Entsprechend lange ist seine Wirkung auch im Wasser nachzuweisen. Erst vom 51. Tag nach der Behandlung werden Werte ähnlich der unbehandelten Kontrolle erreicht. Der eigenartige Ausreißer bei der Sproßlänge am 92. Tag muß auf eine Störung durch den steigenden Salzgehalt angesehen werden.

Bei dem Graben S IV ist ein Amitrol-Präparat mit Zusatz (Präparat B) angewendet worden. Der herbizide Effekt dieses Präparates muß recht günstig beurteilt werden und paßt sich in seinem Verbleib im Wasser etwa der Kombination Dalapon + Amitrol an. Auch hier sind keine Schädigungen vom 9. Tag nach der Behandlung ab zu beobachten.

#### Zusammenfassung

Aus diesen Untersuchungen läßt sich folgern, daß das Dalapon praktisch ungefährlich ist, wenn es in der richtigen Aufwandmenge in das Oberflächenwasser gelangt. Da keine Wirkung über das Blatt auch bei relativ niedriger Konzentration zu erwarten ist, würde eine Wartezeit von 4 Tagen eine volle Sicherheit dafür bieten, daß von diesem Zeitpunkt ab keine Schädigungen an landwirtschaftlichen Kulturen entstehen, sofern sie mit dem behandelten Wasser bewässert werden. Für alle anderen Präparate, auch in Moorgewässern, mit ihren absorptionsfähigen Humusstoffen, genügt in der Regel selbst für das Drei-Komponentenpräparat J eine Wartezeit von 5 Tagen, um es für landwirtschaftliche Kulturen tauglich zu machen. Die Gewässer der Geest bauen die Herbizide nicht so schnell ab, da erst am 32. Tag für alle Untersuchungsstellen keine Schädigung der Testpflanzen nachzuweisen war. Da zwischenzeitlich keine Untersuchungen vorgenommen werden konnten, und die Werte am 32. Tag sehr positiv liegen, darf man schließen, daß eine Wartezeit von 30 Tagen ausreichend ist. Diese Wartezeit dürfte auch deshalb genügen, weil bei der relativ guten Wasserführung die Verdünnung eine nicht zu unterschätzende Rolle spielt.

Etwas erschreckend sind die Werte aus der Marsch von Jade, wo erst nach 43 Tagen keine Beeinträchtigung der Testpflanzen eintrat. Bedenkt man aber die geringe Wasserführung dieser Gräben, so sollte man in diesem Falle die Gefahr nicht überschätzen, weil diese Gräben für eine Bewässerung gar nicht genug Wasser zur Verfügung hätten.

Zusammenfassend sollte man für alle Mehr-Komponentenpräparate aus Sicherheitsgründen eine Wartezeit von rund 30 Tagen vorsehen, ehe Wasser aus behandelten Gräben für die Bewässerung landwirtschaftlicher Kulturen entnommen wird. Die Wartezeit kann bei dem Ein-Komponentenpräparat Dalapon auf 5 Tage herabgesetzt werden.

## 5. Freilandversuche an Teichen

Nachdem die Versuche in Gräben und Grabensystemen insofern erfolgreich abgeschlossen werden konnten, als keine schädlichen Nebenwirkungen nach der Anwendung der Herbizide auf die Biozönose der Grabensysteme auftraten, gilt es zu prüfen, inwieweit bei stehenden Gewässern (Teichen) Herbizide zur Bekämpfung von Wasserpflanzen eingesetzt werden können. Es ist von vornherein klar, daß in Grabensystemen mit fließendem Wasser persistentere Herbizide verwendet werden können, weil sie allein durch die Verdünnung mit nachfließendem Wasser ihre Gefährlichkeit verlieren. Es ist deshalb auch klar, daß in ruhenden und geschlossenen Wassersystemen wie in einem Teich nur Wirkstoffe verwendet werden sollten, bei denen mit einem schnellen und restlosen Abbau gerechnet werden kann.

Als Wirkstoff bietet sich für Teiche in erster Linie das Dalapon an, wenn es gilt, einen bestehenden Schilfgürtel zu verkleinern und damit die Verlandung zu verzögern oder aufzuhalten. Die dabei zu erwartenden Ergebnisse können mit denen aus dem Graben S I im Versuchsgebiet Schwei gleichgesetzt werden.

Schwieriger gestaltet sich die Bekämpfung der Unterwasserpflanzenvegetation in einem Teich, die zur Erhaltung einer wirtschaftlichen Fischzucht notwendig sein kann. Da in der Regel diese Teiche im Verhältnis zur behandelten Wassermenge nur einen geringen Zufluß an Frischwasser besitzen, spielt der Verdünnungsfaktor für die Toxizität der eingebrachten Präparate praktisch keine Rolle. Persistente Herbizide müssen also hier von vornherein ausgeschlossen werden. Von den noch übrig bleibenden Herbiziden bietet sich z. Z. lediglich das Paraquat zur Bekämpfung submerser Pflanzen an. Seine primäre Fischtoxizität ist zwar größer, spielt aber selbst bei einem Einsatz zu der gesamten Wassermenge keine Rolle. Weit gefährlicher für die Biozönose des Teiches ist die schnelle Wirkung dieses Präparats auf submerse Pflanzen. Bei sachgemäßer Anwendung bricht die gesamte Vegetation innerhalb von 8 Tagen zusammen. Je nach dem Verkrautungsgrad des Teiches ist die absterbende Pflanzenmasse in der Lage, nicht nur eine starke Sauerstoffzehrung, sondern einen völligen Sauerstoffverlust und schließlich auch eine Schwefelwasserstoffbildung hervorzurufen, die die Grenzen der Verträglichkeit der Organismen weit überschreitet. Das zeigte z. B. ein Paraquat-Einsatz in einem flachgründigen Marschgraben, der sehr wenig Wasser führte, voll gefüllt mit submersen Pflanzen war und außerdem noch dichte Bestände von *Sparganium* trug. Diese geringe Wassermenge im Vergleich zur Masse der Vegetation konnte die starke Belastung durch absterbende Pflanzenteile nicht ausgleichen: Der gesamte Sauerstoff verschwand, und starke Schwefelwasserstoffbildung

tötete fast alle Organismen. Die Meßdaten gibt die Tabelle 19 wieder. Um derartige Störungen der O<sub>2</sub>-Bilanz von vornherein zu vermeiden, darf ein geschlossenes Wassersystem niemals „en bloc“ mit Paraquat behandelt werden. Je nach dem Grad seiner Verkrautung muß die Behandlung in mehreren Abschnitten erfolgen.

Tab. 19. Paraquat-Versuch, Oldenburg, Analysefaktoren

	Unbehandelt	Probe	
		1	2
		aus „Behandelt“	
Leitfähigkeit 18 $\mu$ S.	560	680	510
PH	6,86	7,34	7,07
SBV Verbr. ccm n/10 HCl	1,56	1,71	1,92
KH °dH	4,36	4,78	5,37
GH °dH	10,0	10,0	20 ?
NH <sub>3</sub> mg/Ltr.	0,2–1	1	2–3
H <sub>2</sub> S	0	+	++
Chloride mg/Ltr.	153	203	123
O <sub>2</sub> -Gehalt (chem. nach Winkler)			
O <sub>2</sub> mg/Ltr.	6,72	—	0
% Sättigung	69,8	—	0

Für unsere Untersuchungen mit dem Wirkstoff Paraquat bot sich eine Serie von sieben stufenförmig hintereinander liegenden Teichen im Harzvorland bei Goslar an. Zu Beginn der Vegetationsperiode zeigten diese Teiche, die durch einen kleinen Zufluß gespeist wurden, eine große Gleichförmigkeit in ihrer Wasserzusammensetzung, wie die Meßdaten der Tabelle 20 erkennen lassen.

Alle Teiche waren bis auf Teich Nr. 3 mehr oder weniger stark mit Unterwasserpflanzen (*Potamogeton*-Arten und *Elodea canadensis*) bewachsen. Der Teich 3 besaß nach Aussagen des Pächters einen unterirdischen Grundwasserzufluß und enthielt nur an seinen Uferzonen lichte Bestände von submersen Pflanzen. Aus dieser Serie ist der Teich 4 als Versuchsobjekt ausgewählt worden. Um gegebenenfalls eine Wassererneuerung vornehmen zu können, wenn sich durch die Anwendung des Herbizides Schäden zeigen sollten, wurde der vorgelegene Teich 3 überstaut.

Wie auch die übrigen Teiche ist der Teich 4 durch einen Querdamm in dem kleinen Tal aufgestaut und zeigt vor diesem Damm seine tiefste Stelle von ca. zwei Metern. Zum Einlauf hin wird der Boden flacher und endet in einem Schilfbestand. Der Teich 4 bedeckt eine Fläche von ca. 2500 qm, und seine Wassermenge wurde zu 1875 m<sup>3</sup> angenommen. Abgesehen von dem Schilfgürtel an den flachen Uferzonen des Teiches war diese Zone noch mit *Caltha palustris*, *Equisetum palustre* und *Juncus spec.* bewachsen. Das eigentliche Teichbett zeigt einen dichten Bewuchs von *Potamogeton natans*, *Potamogeton crispus* und vereinzelt *Elodea canadensis*. Zur Zeit der Behandlung am 7. Juli war der Bewuchs so dicht, daß eine totale Behandlung des Teiches nicht für zweckmäßig gehalten wurde. Der Bewuchs war aber wiederum nicht so stark, daß eine Zweiteilung verantwortet werden konnte. Der Teich wurde fischereilich genutzt und war im Frühjahr mit 135 1<sup>1/2</sup>pfündigen Karpfen, 86 K<sub>1</sub> und 3 Laichkarpfen besetzt worden.

Tab. 20. Goslar, Analysenfaktoren aller 7 Teiche

Teich Nr.	LF <sub>18</sub> μS	pH <sub>18</sub>	SBV Verbr. ccm n/10 HCl	KH °dH	GH °dH	NKH °dH	geb. Kohlens. mg/Ltr.	NH <sub>3</sub> mg/Ltr.	H <sub>2</sub> S	Chloride mg/Ltr.
1	490	6,4	1,81	5,07	16,7	11,63	39,82	0,2	0	35
2	550	6,8	2,13	5,96	18,3	12,34	46,86	0,2	0	39
3	510	6,9	2,45	6,86	17,8	10,94	53,90	0,2-1	0	40
4	520	6,8	2,65	7,42	18,2	10,72	58,30	0,2-1	0	41
5	510	7,1	2,68	7,50	18,1	10,60	58,96	0,2	0	41
6	560	6,85	2,54	7,11	18,8	11,96	55,88	0,2-1	0	45
7	560	7,0	2,68	7,50	18,7	11,20	58,96	1-2	((+))	48

Die Behandlung der rechten Hälfte des Teiches (von Damm aus gesehen) erfolgte am 7. Juli. Es wurden 2,5 Liter Präparat in der Verdünnung 1 : 10 mit Hilfe eines Motorrückensprüngerates von einem Schlauchboot aus auf das Wasser gesprüht. Die Gesamtkonzentration des Präparates im Wasser betrug damit ca. 2,6 ppm.

Bereits am 14. Juli, also eine Woche nach der ersten Behandlung, wurde die gleiche Menge Präparat auf dieselbe Art in die linke Hälfte des Teiches eingebracht. Zu dieser Zeit war die Schädigung der *Potamogeton*-Pflanzen in der rechten Teichhälfte weit fortgeschritten: die Pflanzen waren glasig durchsichtig geworden und nicht mehr turgeszent.

Reste des Präparates, die am Rand des Schilfgürtels ausgebracht wurden, reichten nicht aus, dort einen wirkungsvollen Herbizideffekt zu erzielen.

Eine Kontrolle der Wasserzusammensetzung vor und nach der ersten und zweiten Behandlung in den einzelnen Teichhälften ergab praktisch keine Veränderung der Wasserqualität. Die Meßdaten sind in der folgenden Tabelle (Tab. 21) aufgeführt.

Stärkere Eingriffe in die O<sub>2</sub>-Bilanz konnten bei dieser Teilbehandlung auch nicht nachgewiesen werden, so daß auf eine graphische Darstellung der Ergebnisse verzichtet wird. Sehr interessant waren dagegen die Versuche mit den Testpflanzen. In Abb. 31 sind die Ergebnisse bildlich dargestellt. Aufgeführt sind darin einmal die absoluten Sproß- und Wurzellängen der Weizenpflanzen und das relative Trockengewicht zur unbehandelten Kontrolle, die vor der Behandlung entnommen wurde und an deren Stelle später das Wasser des Teiches 3 verwendet wurde.

Unmittelbar nach der ersten Behandlung der rechten Hälfte des Teiches bleiben die Testpflanzen außerordentlich klein, während in der linken Hälfte des Teiches praktisch kein Einfluß des Herbizides zu bemerken ist.

Tab. 21. Goslar, Teich 4, Analysen vor und nach der Behandlung

	Teich 4		Teich 4		Teich 4		Teich 4
	vor der Beh.	nach d. 1. Behandl. rechts	links	nach d. 2. Behandl. rechts	links	45 Tage n. d. Beh.	
Leitfähigkeit $\mu$ S.	600	560	550	610	585	470	
PH	6,9	7,2	7,15	7,1	7,2	7,15	
SBV Verbr. ccm n/10 HCl	2,49	2,72	2,57	3,45	3,0	3,36	
KH $^{\circ}$ dH	6,97	7,61	7,19	9,66	8,40	9,40	
GH $^{\circ}$ dH	16,4	13,25	12,95	14,9	13,85	13,05	
NH <sub>3</sub> mg/Ltr.	1-2	3	3	3	3	0,2-1	
H <sub>2</sub> S	((+))	+	((+))	0	(+)	((+))	
Chloride mg/Ltr.	55	61	61	63	63	57	

Drei Tage nach der Behandlung, am 10. Juli, war das Herbizid von der rechten behandelten Seite des Teiches auch in die unbehandelte linke Teichhälfte diffundiert. Die Wirkung des Mittels auf die Testpflanzen ist jetzt bei der rechten Probeentnahme wesentlich abgeschwächt, auf der linken Probeentnahme aber schon sehr deutlich geworden. Nach diesen Ergebnissen kann man annehmen, daß sich

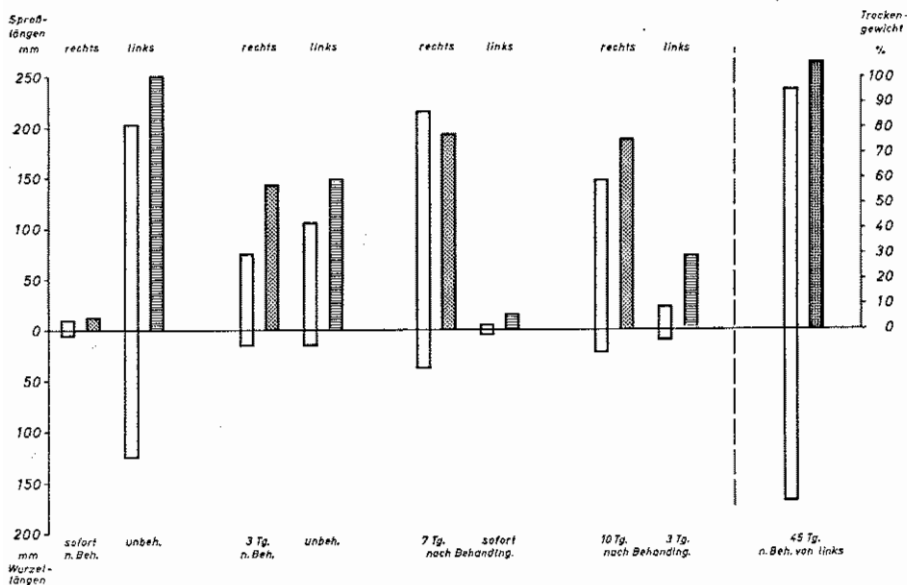


Abb. 31. Goslar, Teich 4, Weizentest, Sproß- und Wurzellängen, Trockengewicht; Darstellung für beide Teichhälften.

das Herbizid innerhalb der ersten 3 bis 4 Tage über die gesamte Wassermenge verteilt hat.

Eine Probeentnahme am 7. Tag nach der Behandlung der rechten Hälfte und der an diesem Tage erfolgten Behandlung der linken Hälfte ergibt praktisch die Umkehrung des Ergebnisses aus der ersten Probeentnahme am 7. Juli. Die rechte Seite zeigt bis auf die Wurzellängen und das Trockengewicht nahezu normale unbehandelte Verhältnisse. Man kann also daraus schließen, daß das Herbizid auf der rechten Seite weitgehend wirkungslos geworden ist. Die linke Hälfte des Teiches, die soeben behandelt wurde, zeigt genau das Bild der rechten Hälfte unmittelbar nach der Behandlung. Bereits nach der Quellung der Samen sterben die Pflanzen ab (J o h a n n e s 1965).

Wiederum drei Tage nach der zweiten Behandlung sieht man, daß das Herbizid zur rechten Seite hin diffundiert ist. Die schon fast normal aussehenden Pflanzen werden wiederum stärker geschädigt. Die Proben der linken Seite weisen aber auch noch relativ starke Schäden auf.

Der Wirkstoffausgleich zwischen beiden Hälften des Teiches ist in dieser Richtung (von links nach rechts) nicht so vollständig erfolgt, wie bei der ersten Behandlung von rechts nach links. Einerseits liegt das daran, daß das gesamte Wasser bei der zweiten Behandlung bereits mit einem noch nachweisbaren Herbizidgehalt belastet ist und andererseits daran, daß der Mönch am Damm nicht vollständig geschlossen werden konnte, so daß sich ein leichter Wasserstrom von rechts nach links hindurchzog und so den Wirkstoffaustausch von rechts nach links begünstigte.

Aus technischen Gründen war bedauerlicherweise eine weitere regelmäßige Probeentnahme nicht möglich. Es liegt deshalb nur noch ein Ergebnis vom 28. August = 45 Tage nach der zweiten Behandlung vor. Dieser Test zeigt in jeder Beziehung eine Normalisierung der Verhältnisse; die Testpflanzen erreichen in bezug auf Sproß- und Wurzellänge und Trockengewicht mindestens die Werte des unbehandelten Kontrollwassers aus Teich 3. Berücksichtigt man den steilen Anstieg der Sproßlängen und Trockengewichte der Teste aus der rechten Teichhälfte vom 7., 10. und 14. Juli und den etwas geringeren Anstieg dieser Werte bei der linken Teichhälfte, so kann man wohl schließen, daß das eingebrachte Herbizid in diesem Fall innerhalb von 7 Tagen praktisch unwirksam geworden ist.

Der Versuch mit der geteilten Behandlung eines Teiches mit Paraquat hat gezeigt, daß der Wirkstoff praktisch innerhalb von 7 Tagen unwirksam geworden ist. Durch die Teilbehandlung des Teiches hatten die eingesetzten Karpfen gute Ausweichmöglichkeiten, und so war es nicht verwunderlich, daß alle Fische die Behandlung normal überstanden, Laichkarpfen abgelaicht hatten und in den Uferzonen des Teiches große Schwärme von Jungkarpfen auftauchten. Während der Beobachtungszeit von der Behandlung bis 45 Tage danach ist kein toter oder geschädigter Fisch gefunden worden.

## 6. Verbleib der Herbizide

Die bisherigen Versuche im Laboratorium und im Freiland an Grabensystemen und an Teichen konnten zeigen, welchen Einfluß die eingebrachten Herbizide auf die Sauerstoffbilanz des verwendeten Wassers und auf die Testpflanzen ausüben.

Die Versuchsreihen schlossen in der Regel damit ab, daß kein Einfluß auf die  $O_2$ -Bilanz und kein herbizider Effekt auf die Testpflanzen mehr nachweisbar war. Es wurde damit die Zeit festgelegt, in der die angewendeten Herbizide wirkungslos wurden. Es konnte aber nichts darüber ausgesagt werden, wo die Herbizide blieben.

Die zur Bekämpfung unerwünschter Pflanzen an Gewässern eingesetzten Herbizide werden zu einem nicht unerheblichen Teil von den Pflanzen selbst aufgenommen, sonst würden sie als Herbizide ihren Sinn verlieren. Da sie in der Regel im Überschuß angewendet werden, wird ein bestimmter Rest auch im Wasser verbleiben, der wiederum vom Phytoplankton gespeichert wird und es zum Absterben bringt. Letzten Endes bleibt aber auch gelöst oder suspendiert wiederum ein geringer Rest an Herbizid erhalten. Ein weiterer Anteil des eingebrachten Herbizids kann an suspendierten Ton- und Humusteilchen absorbiert und so dem Wasser entzogen werden. Dieser Fall ergab sich bei einer Paraquat-Behandlung in einem sehr flachgründigen und schlammigen Teich, der so dicht bewachsen war, daß das Boot mit dem Sprühgerät geschoben werden mußte. Dadurch wurde der Schlamm stark aufgewühlt. Er absorbierte sofort das aufgesprühte Herbizid restlos, so daß nicht der geringste herbizide Effekt zu beobachten war. Es ist auch bekannt, daß einige Herbizide unlösliche Verbindungen mit im Wasser vorhandenen Stoffen eingehen und so als Herbizide wirkungslos werden. Das ist z. B. von Amino-triazol bekannt, das in Gegenwart von Eisen unlösliche Chelate bildet. Das konnte im Versuchsgebiet von Landegge bestätigt werden. Die im Wasser verbleibenden Restmengen des Herbizids werden einem natürlichen Abbau unterliegen, der physikalisch oder chemisch verlaufen kann, bei dem vielleicht noch unbekannte Metaboliten entstehen, die aber aufgrund unserer Ergebnisse nicht erfaßt wurden, weil sie keine herbizide Wirkung aufwiesen und auch keine toxischen Eigenschaften gegenüber den Wasserbewohnern erkennen ließen. Es wäre jedoch wünschenswert, wenn sich die Grundlagenforschung intensiver mit der Frage beschäftigte, in welcher Stufenfolge ein Abbau der Herbizide erfolgt und welche Eigenschaften den gegebenenfalls dabei entstehenden Metaboliten zukommt. Bei der Untersuchung von Rückständen von Pflanzenschutzmitteln auf Erntegut ist der Begriff Halbwertszeit ( $RL_{50}$ ) in Anlehnung an die Radioaktivität in die Betrachtung aufgenommen. Dieser Begriff der Halbwertszeit ist aber von einigen Autoren (Althaus 1965) in nicht vertretbarer Form für Pflanzenschutzmittel verwendet worden. Der Begriff Halbwertszeit im Pflanzenschutz besagt, daß der Abbau von Pflanzenschutzmitteln auf Erntegut proportional dem Logarithmus der Zeit erfolgt, gerechnet vom Tage Null (Anwendungszeitpunkt) bis zur Ernte. Dieser Abbau auf Erntegut wird nicht immer die theoretisch geforderte Gerade liefern, sondern erfolgt in drei Abschnitten. Den ersten Abschnitt kann man als physikalischen Verlust bezeichnen, d. h. Teile der Spritzbrühe tropfen ab oder werden von Niederschlägen abgewaschen. Dieser Abfall kann sprunghaft und sehr steil erfolgen. Der zweite Abschnitt umfaßt den eigentlichen chemischen Abbau des Wirkstoffes, seine Zersetzung unter Einfluß der epidermalen Ausscheidungen, der Einwirkung von Licht und Atmosphäre. In seinem Bereich wird in der Regel der  $RL_{50}$ -Wert liegen. Ihm kann dann ein dritter Abschnitt folgen, der wiederum eine Verlangsamung des Abbaus zeigt, z. B. dann, wenn das Erntegut eine Wachsschicht

besitzt, in der ein Teil des Pflanzenschutzmittels festgehalten wird. Auf das Wasser angewendet, wären diese drei Abbauschritte etwa wie folgt zu verstehen:

1. Das Herbizid wird appliziert auf einen Pflanzenbestand, der im Wasser steht. Die dabei in das Wasser gelangende Restmenge, die also von den Pflanzen abtropft oder an den Pflanzen vorbeigespritzt worden ist, ist je nach der Dichte des Pflanzenbestandes mehr oder weniger gering. Diese Spritzbrühmenge wird im Augenblick des Eintreffens ins Wasser physikalisch verdünnt. Diese erste Stufe des physikalischen Abbaus wird weiter sprunghaft und steil verlaufen, je nach der Menge an zufließendem unbehandeltem Wasser. Diese Abbaustufe hängt also wesentlich von der Wasserführung des behandelten Gewässers ab.
2. Über den eigentlichen chemischen und mikrobiellen Abbau der Herbizide im Wasser ist außerordentlich wenig bekannt. Wenn nachgewiesen werden konnte, daß im Boden spezielle Bakterienarten Wuchsstoffe vom Typ des 2,4 D abbauen, so kann mit Recht angenommen werden, daß auch in Gewässern Mikroorganismen vorhanden sind oder sich anreichern können, die die eingebrachten Herbizide mikrobiell abbauen. Auch hier wäre es wünschenswert, wenn sich die Grundlagenforschung dieser Frage annehmen würde.
3. Den dritten Abschnitt des Abbaus von Herbiziden im Wasser, der wiederum eine Verlangsamung des Abbaus kennzeichnet, könnte man sich in Analogie zu dem Abbau auf Erntegut so vorstellen, daß ein Teil der Herbizide an Ton- und Humusteilchen absorbiert wird. Für den Augenblick sind diese Wirkstoffmengen natürlich unwirksam, es besteht aber noch keine Klarheit darüber, ob nicht bei nachlassender Absorption ein Wiederaufleben des herbiziden Effektes wirksam wird. Das würde allerdings voraussetzen, daß die Ton- und Humusteilchen mit dem absorbierten Herbizid aus ihrem Gefüge herausgelöst und völlig anderen physikalischen Bedingungen unterworfen werden.

Aus diesen Betrachtungen geht hervor, daß die Verwendung des Begriffs Halbwertzeit im Pflanzenschutz ausschließlich in Verbindung mit dem Substrat erfolgen darf. Es ist eine theoretische Unmöglichkeit, zu behaupten, Pflanzenschutzmittel hätten eine besonders lange Halbwertzeit, wobei man als Substrat destilliertes Wasser zugrunde legt.

Gerade wegen der Abhängigkeit der Abbaukurven der Pflanzenschutzmittel vom Substrat ist ihre Erfassung und Ausdeutung so schwierig.

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit konnten nur einige orientierende Versuche angelegt werden, die auch nur Hinweise auf den Verbleib der eingebrachten Herbizide geben konnten.

#### 6.1. Versuche mit anfangs unbelebten Herbizid- lösungen

Der im folgenden zu schildernde Versuch diente der Beantwortung der Frage, inwieweit in Leitungswasser gelöste Herbizide abgebaut werden, wenn sich in diesem Wasser nur durch die Luft eingeschleppte Organismen ansiedeln können und nur eine Herbizidentnahme durch das Eintauchen der Wurzeln der Testpflanzen erfolgt. Von vier der näher untersuchten Herbizide wurden je drei Konzentrationen in 1 Liter Leitungswasser angesetzt und offen im Gewächshaus aufgestellt. Die Versuchsanlage erfolgte am 10. Januar; die Konzentrationen der Präparate lagen wie folgt:



Tab. 22. Versuchsreihe C, Präparate und Konzentrationen

Präparat	Aufwandmenge für eine Flächenbehandlg. mit ausreichendem Herbizideffekt in kg/ha	Konzentration		
		1 nor- mal	2 50 0/0 unter- dosiert	3 achtfach unter- dosiert
A	20	4 ppm	2 ppm	0,5 ppm
F	20	4 ppm	2 ppm	0,5 ppm
G	50	10 ppm	5 ppm	1,25 ppm
M	35	7 ppm	3,5 ppm	0,875 ppm

Im Zuge des Versuchsablaufes sind in Abständen von 14 Tagen 5 Kresse-einsaaten, 2 Hafereinsaaten und 17 Weizeneinsaaten vorgenommen worden. Aus der Vielzahl der Ergebnisse seien folgende Beispiele herausgegriffen:

Die Kresseeinsaat am 18. I., also 8 Tage nach dem Aufstellen der Proben, zeigt bei allen Versuchsgliedern eine geringe Empfindlichkeit der Kresse (Abb. 32). Da nicht damit zu rechnen war, daß bis zu 90 0/0 des Herbizides verschwunden waren, konnte die Kresse als Testpflanze nicht weiter verwendet werden. Damit wurden die Befunde aus dem Abschnitt 3.2.2. bestätigt.

Die Hafereinsaaten zeigten immerhin noch einen erheblichen Einfluß der im Wasser vorhandenen Herbizide (Abb. 32). Bis auf das Präparat G wurden nur Trockengewichtswerte zwischen 50 und 75 0/0 erzielt. Da aber bereits bei dem

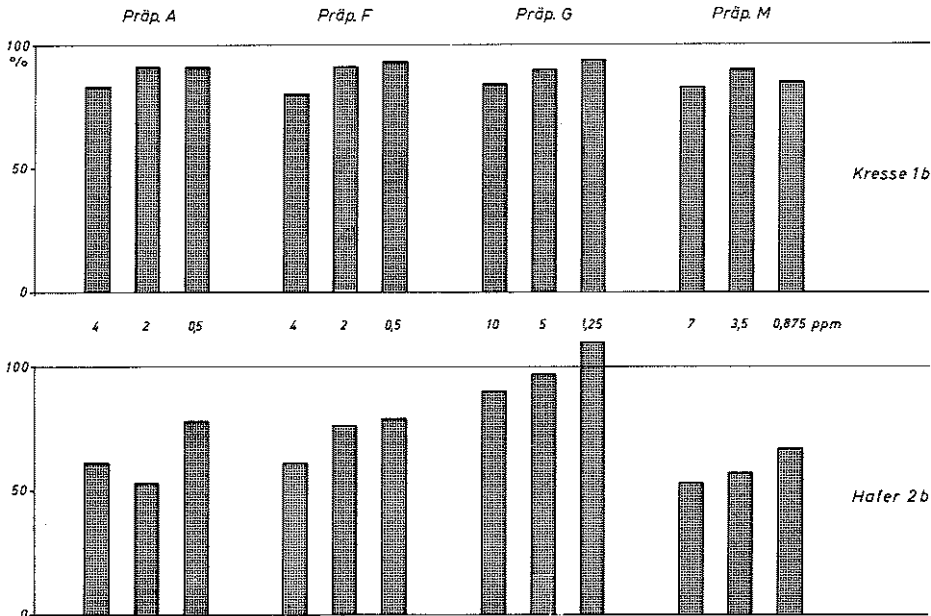


Abb. 32. Trockengewichtswerte von Kresse und Hafer.

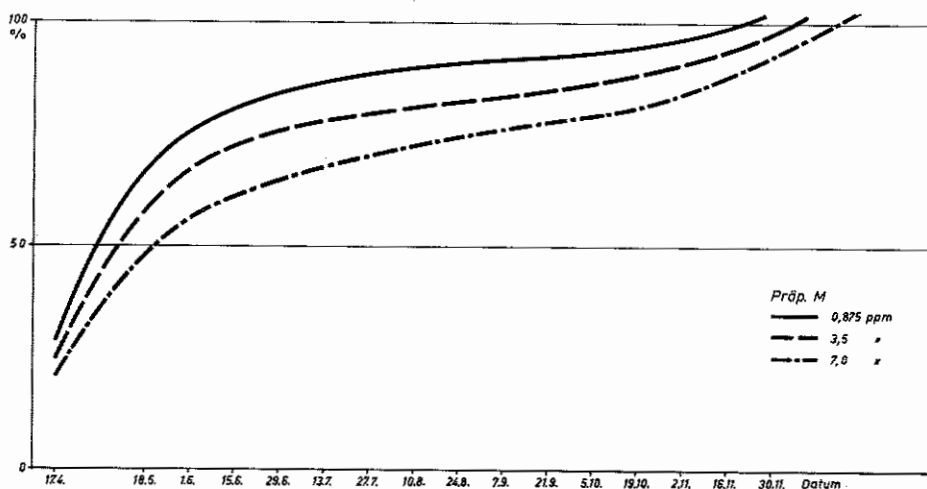


Abb. 33. Trockengewichtswerte von Weizen, Präparat M.

Präparat G Werte wie bei „Unbehandelt“ erreicht wurden, mußten die Versuche am 17. 4. mit Weizen fortgesetzt werden, denn Weizen hatte sich auch früher schon als recht brauchbare Pflanze für die Untersuchungen von Herbiziden erwiesen. Die graphische Darstellung in der Abb. 33 zeigt, daß die Schädigung des Weizens zu Beginn der Versuche doch erheblich war. Sie lag bei den einzelnen Präparaten und Konzentrationen bei den folgenden Werten:

Tab. 23. Versuchsreihe C (erste Weizenernte)

Präparat	Konzentration ppm	Trockengewicht %
A	4,0	20,42
	2,0	30,05
	0,5	44,38
F	4,0	22,60
	2,0	—
	0,5	—
G	10,0	15,34
	5,0	19,36
	1,25	24,39
M	7,0	20,52
	3,5	17,41
	0,875	24,39

Aus diesen Versuchen soll lediglich der Abbau bei dem Präparat M dargestellt und weiter verfolgt werden. Die erste Stufe dieses Abbaus durch Weizen

Tab. 24. Organismen in Herbizid-Lösungen, die aus Luftkeimen stammen

Präparat	Konzentration	Chlorophyta			Cyanophyta	
		<i>Chlamydomonas angulosa</i>	x	<i>Mikrothamnion</i>	<i>Mougeotia</i>	andere
Unbehandelt			+	<i>M. Kützingerianum?</i>		<i>Anabaena circinales?</i> Oscillatorien, 2 versch. Arten; <i>Chroococcus</i>
A	4 ppm	?	+	mit „Blasenzellen“	Pyrenoide stärkeführend. Zellen mit abnormen Anschwellungen an den Fadenenden	<i>Nostoc</i>
	2 ppm					
F	0,5 ppm	+ etwa 1 : 1	+	entleerte Zoosporangien, gut u. normal entwickelt reichlich „Blasenzellen“ wenig	stärkeführend	Ulothrix
	4 ppm					
	2 ppm	Palmellastadien				
	0,5 ppm	gut entwickelt reichlich Teilungsstadien				

Präparat	Konzentration	Chlorophyta			Cyanophyta	
		<i>Chlamydomonas angulosa</i>	<i>Mikrothamnion</i>	<i>Mougeotia</i>	andere	
G	10 ppm	weitgehend abgestorben		weitgehend abgestorben		<i>Arcella</i> , weitgehend abgestorben
	5 ppm					
	1,25 ppm	Cysten		abgestorben		
M	7 ppm					
	3,5 ppm	+ Palmellastadien	+ gut und normal entwickelt	+ gut entwickelt Pyrenoide der Stärke frei		<i>Arcella</i> , abgestorben <i>Nostoc</i> , etwas
	0,875 ppm	Palmellastadien		abgestorben		

verläuft außerordentlich schnell, so daß bereits zum 18. 5. etwa die folgenden Werte erreicht werden:

7	ppm = 70 %
3,5	ppm = 60 %
0,875	ppm = 50 %

Dieser rasante Abfall in der Wirkung des Herbizides ist nicht allein auf die Entnahme von Wirkstoffmengen durch die Wurzeln der Testpflanzen zurückzuführen, sondern offenbar auf die Absorption an den Mikroorganismen, die sich gerade in dieser Zeit sprunghaft entwickelten. Diese Populationen der auftretenden Mikroorganismen bauten sich periodisch auf und brachen ebenso wieder zusammen.

Der weitere Abbau des Herbizides erfolgt wesentlich langsamer. Immerhin werden aber bei der niedrigen Aufwandmenge von 0,875 ppm bereits Mitte August Werte von etwa 90 % des unbehandelten Trockengewichtes erreicht. Die höheren Konzentrationen folgen: 3,5 ppm Anfang November und 7 ppm Mitte November. Die geringe Aufwandmenge bleibt in Spuren noch lange erhalten, so daß die absoluten Werte von „Unbehandelt“ erst Mitte November erreicht werden. In Abständen von etwa 14 Tagen folgen die beiden höheren Aufwandmengen. Ähnlich verhalten sich auch die Kurven der Präparate F, A und G. Diese Beispiele zeigen recht augenfällig, daß sich auch relativ geringe Herbizidmengen sehr lange im Wasser halten können, wenn dieses Wasser auf eine Besiedlung von Mikroorganismen ausschließlich aus der Luft angewiesen ist.

In diesem Zusammenhang dürften die Algen interessieren, die im Laufe der Versuchsdauer von Januar bis Dezember in die Kulturen gekommen sind und sich dort ausbreiten konnten. Da sich zwischen den einzelnen Präparaten und Wirkstoffen sowie deren Konzentrationen zu den auftretenden Algen-

arten keine Beziehung erkennen läßt, werden die Befunde lediglich tabellarisch aufgeführt (Tab. 24). Für die Untersuchungen sage ich Frl. Dr. habil. G. K r a e p e l i n herzlichen Dank.

## 6.2. Aquarierversuch

Der folgende Versuch sollte klären, ob und wo ein Herbizid gegen emerse Pflanzen, das hier zur Abtötung von submersen Pflanzen verwendet wurde, noch in Pflanzentesten nachweisbar wird, wenn die Vegetation zusammengebrochen ist. Der Versuch wurde in einem geschlossenen Aquariensystem wie folgt durchgeführt:

Ein 45-Liter-Becken erhielt eine 3 cm starke Schicht aus gewaschenem Flußsand, bepflanzt wurde es mit *Cabomba caroliniana* und *Echinodorus tenellus*. Als Wasser wurde Leitungswasser mit einem Gesamthärtegrad von etwa 1,2 eingefüllt. Das Becken selbst ist mit einer Glasscheibe abgedichtet gewesen, durch die lediglich die Meßelemente führten. Der Versuch war also gemäß Abb. 21 angeordnet. Die Messungen der O<sub>2</sub>-Bilanz zeigten vor der Zugabe des Herbizides einen ausgeprägten Hell-Dunkel-Rhythmus. In der Zeit vom 3. bis 26. 4. sind der Wassermenge 16,5 ppm des Herbizides J zugegeben worden. Gemessen an den in der Praxis üblichen Aufwandmengen ist das eine mehr als vierfache Überdosierung. Sie war aber erforderlich, weil mit der Normaldosierung keine ausreichende Wirkung gegen submersen Pflanzen zu erwarten war. Vier Tage nach der letzten Herbizidzugabe ist die O<sub>2</sub>-Bilanz in diesem geschlossenen System bereits zusammengebrochen. Ein am 3. 5. angesetzter Weizentest drückt das Trockengewicht der Testpflanzen auf 56,6 % herab. Die Sproßlängen im behandelten Wasser betragen 3—4 cm gegenüber 6—7 cm bei „Unbehandelt“. An den eingesetzten Aquariumpflanzen selbst kann zu diesem Zeitpunkt noch wenig von dem Herbizideinfluß beobachtet werden. Trotzdem sind sie in ihrer Assimilations- und Atmungstätigkeit völlig gestört, wie die O<sub>2</sub>-Bilanzkurve veranschaulicht. Der Zerfall der Pflanzen ist erst am 29. 5. zu erkennen. Während dieser Zeit bestand aber immer noch ein Algenbelag an dem oberen Teil der Scheiben. Das Becken blieb noch weitere vier Monate stehen, um festzustellen, ob sich in dieser Zeit durch überlebende Mikroorganismen ein neuer Sauerstoffrhythmus aufbaut. Die Herbizidkonzentration ist aber so hoch gewesen, daß die Sauerstoffkurve bis zum Versuchsende gradlinig verläuft. Zum Abschluß des Versuchs wurden die zerfallenen Pflanzenreste vorsichtig herausgefischt und mit 1 Liter frischem Leitungswasser aufgeschwemmt. Nach Abzug des Beckenwassers wurden auch etwa 200 cm des Sandes mit 1 Liter Leitungswasser aufgeschwemmt. Beide Aufschwemmungen sind neben dem behandelten Wasser im Weizentest auf ihren Herbizidgehalt geprüft worden. Dabei ergaben sich folgende Werte:

Die Herbizidkonzentration im Wasser drückte das Trockengewicht um rund 50 %, die Aufschwemmung der Pflanzen erbrachte eine Trockengewichtsminderung von rund 10 %, und beim Sand lag das Trockengewicht innerhalb der Fehlergrenze ungefähr 2 % niedriger als bei „Unbehandelt“. Zieht man überschlags-

mäßig diese gefundenen Werte zusammen, so kann man sagen, daß etwa 62 % des Herbizids noch in dem System erhalten waren, wovon auf das Wasser 50 %, die Pflanzen 10 %, den Sand 2 % entfielen; es sind also wirkungsmäßig ca. 38 % des Herbizids abgebaut worden. Da sich das Wasser nach der Herbizidzugabe nicht wieder belebte, kann angenommen werden, daß diese 38 % von den Pflanzen und Mikroorganismen während der Abtötungsperiode abgebaut worden sind. Immerhin zeigte der Versuch, daß in den abgestorbenen Pflanzen relativ geringe Herbizidmengen verbleiben. Zumindest sind die in den Pflanzen enthaltenen Stoffe nur sehr schwach wirksam. Es muß dabei allerdings offen bleiben, ob es sich um Metaboliten handelt, die im Pflanzentest noch nicht nachweisbar sind.

### 6.3. Versuche mit behandeltem Gras

Im Verlauf des Versuchs um Schwei trat die Frage auf, ob in dem Gras am Rande der behandelten Gräben Rückstände der angewendeten Herbizide nachweisbar werden. Neben der gesamten Grabenoberfläche ist stets ein Streifen von etwa 30 cm mitbehandelt worden. Die Behandlung erfolgte am 11. Juni; das abgestorbene Gras wurde am 1. August gemäht. Je 50 g des getrockneten Grases sind unter Zugabe von Leitungswasser im elektrischen Mixer zerkleinert und in einem 1-Liter-Glas wiederum mit Leitungswasser aufgefüllt worden. Auf diese Suspension wurde wie üblich Weizen ausgelegt. Die Bestimmung des Trockengewichts ergab außerordentlich geringe Abweichungen innerhalb der einzelnen Gräben, die mit ganz verschiedenen Präparaten (s. Abschnitt Schwei, 4.2.) behandelt worden waren.

I	97,7 %
II	98,1 %
III	104,6 %
IV	99,7 %

Die Schwankungen von „Unbehandelt“ liegen innerhalb der Fehlergrenze des Weizentests, und so kann festgestellt werden, daß innerhalb von 51 Tagen kein Stoff in dem abgetöteten Gras nachweisbar ist, der noch eine herbizide Wirkung besitzt.

## 7. Schlußfolgerungen, die sich für den praktischen Einsatz von Herbiziden ergeben

Aus den vorliegenden Untersuchungen geht hervor, daß Herbizide zur Bekämpfung unerwünschter Wasserpflanzen entweder keinen oder einen mehr oder weniger nachweisbaren oder ausgeprägten Einfluß auf Gewässer ausüben.

Unter der Voraussetzung einer sachgemäßen Anwendung mit den Aufwandmengen, die einen ausreichenden herbiziden Effekt gewährleisten, üben die Herbizide keinen Einfluß auf die Wasserqualität aus. Die chemischen und physikalischen Daten eines behandelten Gewässers werden nicht nachweisbar verändert. Auch in toxikologischer Hinsicht bestehen weder für Warmblüter noch für Wasserbewohner primäre Gefahren. Daß die Präparate aber trotzdem eine herbizide Wirkung besitzen, haben die Tests an Algenkulturen und ihr praktischer Einsatz im Freiland an Gräben und Teichen erwiesen.

Ein mehr oder weniger starker Einfluß der eingebrachten Herbizide kann bei der Beobachtung der Sauerstoffbilanz des behandelten Wassers meßbar werden. Er ist aber nur über maximal 8 Tage zu erkennen. Trotzdem sind noch Reste der Herbizide wirksam und können im Pflanzentest nachgewiesen werden. Die Stärke und Dauer des Nachweises der Restmengen von Herbiziden hängt von mehreren Faktoren ab.

Eine große Rolle spielt dabei die Wasserführung des Gewässers. Je mehr Wasser nachsickert, nachfließt oder anderweitig zugeführt wird, desto schneller und stärker werden die Restmengen verdünnt. Die in diesem Zusammenhang immer wieder ausgesprochene Gefahr der „unkontrollierten Verschwemmung“ der Herbizide sollte dabei nicht überbewertet werden, da selbst die maximal eingebrachten Dosen als ungefährlich angesehen werden müssen. Weiterhin ist der Einfluß weitgehend vom organischen Gehalt der Gewässer abhängig. Nahezu alle Herbizide können an den Schwebeteilchen absorbiert werden und verlieren somit einen erheblichen Teil ihrer Wirkung ohne die Belebung des Schlammes zu beeinflussen. Den primär größten Einfluß hat aber die Zusammensetzung der Herbizide selbst. Sogenannte Einkomponentenpräparate sind bereits nach 4 Tagen (Präp. C) bzw. 7 Tagen (Präp. E) nicht mehr nachweisbar. Mit der Zahl der im Herbizid verwendeten Wirkstoffe steigt der herbizide Effekt, die Breitenwirkung wird verbessert und die Mittel werden persistenter. So bleibt z. B. das Vier-Komponenten-Präparat M bis zu 51 Tagen im Pflanzentest nachweisbar.

Neben der Zahl der Wirkstoffe in einem Herbizid kann auch ihr Wirkungsmechanismus einen nicht zu vernachlässigenden Einfluß ausüben. Langsam wirkende Verbindungen wie in den meisten untersuchten Präparaten töten den Pflanzenwuchs nur schrittweise ab, so daß die absterbenden und ins Wasser sinkenden Pflanzenteile ohne Nachteile für den Sauerstoffhaushalt des Gewässers verfaulen können. Gefährlicher ist dagegen die schnelle Wirkung des Präparates E. Die innerhalb von 6 Tagen anfallenden Mengen an toten und absterbenden Pflanzen bleiben — wie vorn gesagt wurde — nicht ohne Störung auf den Sauerstoffgehalt. Bei solchen schnell wirkenden Präparaten wird man besondere Einsatzbedingungen fordern müssen.

Die vorstehenden Ergebnisse haben gezeigt, daß man eine ganze Reihe von Herbiziden gegen unerwünschten Pflanzenwuchs in Gewässern gefahrlos einsetzen kann. Die in der Öffentlichkeit oder gar von hygienischer Seite immer wieder ausgesprochenen Warnungen werden dabei keineswegs unterschätzt, soweit sie sich auf Beobachtungen oder Experimente stützen; sie sind aber zu verwerfen, wenn sie sich offensichtlich nur auf Spekulationen aufbauen. Trotzdem wird man dem Einsatz von Herbiziden in Gewässern niemals freien Lauf lassen, dazu ist heute reines Wasser schon zu wertvoll geworden. Zu diesen Fragen werden nachfolgend einige Vorschläge gemacht.

1. Da die primäre Toxizität aller hier untersuchten Wirkstoffe und Präparate gegenüber Wasserbewohnern sehr gering ist und diese Befunde ausreichend durch neueste Untersuchungen von Hygienikern (L ü d e m a n n und K a y s e r 1965 und 1966) bestätigt wurden, ist den Nebenwirkungen größere

Bedeutung bezuzumessen. Diese Wirkungen lassen sich aber nicht vom Anwender abwägen. Es sollte daher geprüft werden, ob man den Einsatz von Herbiziden nicht von einer Beratung durch die zuständigen Pflanzenschutzämter abhängig macht. An diesen Ämtern sind Wissenschaftler beschäftigt, denen die Beurteilung einer Flora und die Auswahl des geeigneten Bekämpfungsmittels geläufig ist. Eine spezielle Schulung und Erweiterung dieser Kenntnisse zum Einsatz in Gewässern dürfte mit Hilfe der Biologischen Bundesanstalt für Land- und Forstwirtschaft kurzfristig möglich sein. Auch die Wasserwirtschaftsämter sollten mit herangezogen werden. Der Einfachheit halber wird aber vorgeschlagen, daß eine Art Meldepflicht der Anwender nur bei den Pflanzenschutzämtern liegt. Diese aber werden — schon aus eigenem Interesse — die notwendige Absprache und Verbindung mit den Wasserwirtschaftsämtern halten.

2. Die Einsatzmöglichkeit von Herbiziden innerhalb von Gewässern sind genau zu umreißen. Entsprechende Vorschläge sind bereits von der „Arbeitsgruppe METHODEN“ des „European Weed Research Council (EWRC)“ (J o h a n n e s 1965) gemacht und weitgehend in den „Richtlinien zur amtlichen Prüfung von Pflanzenschutzmitteln“ (1966) berücksichtigt worden. Danach werden folgende Einsatzgebiete genannt:

### 2.1. B e h a n d l u n g d e r B ö s c h u n g

Unter einer Böschung versteht man die mehr oder weniger stark geneigten Seitenflächen eines Grabens oder Teiches, die bei normalem Wasserstand nicht mit dem Wasser in Berührung kommen. Sie umfassen etwa 1 Meter des ebenen Landes und die schrägen Seitenflächen des Grabens bis zu einer Entfernung von etwa 0,2 m vor der Oberfläche des Wassers bei einem normalen Wasserstand. Es wird gefordert, daß diese Böschung fast ausschließlich von Gramineen bewachsen ist und eine feste Narbe besitzt. Als unerwünscht gelten Dicotyledonen und verholzte Pflanzen. Der Einsatz der Mittel richtet sich hier nur auf eine Niederhaltung des Graswuchses. Schäden an der Grasnarbe sind wegen der Erosionsgefahr unter allen Umständen zu vermeiden.

### 2.2. B e h a n d l u n g g e g e n e m e r s e W a s s e r p f l a n z e n

Im allgemeinen entwickeln sich emerse Wasserpflanzen in stehenden Gewässern im gesamten Graben- oder Teichquerschnitt einschließlich des Böschungsfußes. Unter Böschungsfuß ist der Randstreifen zu verstehen, der sich in Höhe des Normal-Wasserstandes in einer Breite von 0,2 m entlang zieht. Bei einer mehr oder weniger hohen Fließgeschwindigkeit sind die emersen Pflanzen vielfach nur auf den Böschungsfuß und den Rand des Grabens beschränkt. Eine Bekämpfung emerser Wasserpflanzen, zu denen auch die Wasserpflanzen mit echten Schwimmblättern zu rechnen sind, kann wie folgt aufgliedert werden:

- 2.2.1. gegen emerse Pflanzen in trocknen, z. Z. der Behandlung nicht wasserführenden Gräben und Teichen;



- 2.2.2. gegen emerse Pflanzen in Gräben und Teichen, die z. Z. der Behandlung Wasser führen.

In beiden Fällen richten sich die Bekämpfungsmaßnahmen z. B. gegen *Phragmites*, *Phalaris*, *Typha*, *Sparganium*, *Iris*, *Acorus*, *Juncus*, *Carex*, *Alisma*, *Sagittaria*, *Veronica beccabunga*, *Myosotis palustris*, *Equisetum* und andere.

- 2.2.3. gegen Wasserpflanzen mit Schwimmblättern, wie z. B. *Nymphaea*, *Nuphar*, *Hydrocharis*, *Ranunculus*, *Potamogeton natans*, *Limnanthemum*, *Lemna minor*, *Lemna polyrrhiza* und andere.

Zu gewissen Zeiten ist auch *Stratiotes aloides* zu den Schwimmpflanzen zu rechnen.

### 2.3. Behandlung gegen submerse Pflanzen

Als Beispiele für submerse Pflanzen sind anzusehen *Elodea*, *Hottonia*, *Ceratophyllum*, *Myriophyllum*, *Lemna trisulca*, *Chara*, *Potamogeton*-Arten und zu gewissen Zeiten auch *Stratiotes aloides*.

Eine solche Unterteilung der Anwendungsgebiete ist notwendig, weil sich nicht alle Herbizide gleichermaßen mit Erfolg einsetzen lassen und auch die Technik der Applikation vom Einsatzgebiet bestimmt wird. Diese Fragen können aber wiederum nicht vom Anwender und Wasserwirtschaftler übersehen werden, deshalb ist auch hier die Beratung durch einen geeigneten Vertreter des „Deutschen Pflanzenschutzdienstes“ notwendig.

3. Der Wirkungsbereich der Präparate muß genau umrissen werden. Für die optimalen Aufwandmengen (kg/ha bzw. Ltr./ha) sollen Verzeichnisse darüber vorliegen, welche Pflanzen wirksam und nachhaltig und welche ungenügend bekämpft werden können (Positiv- und/oder Negativliste). Auch in den amtlichen Anerkennungen sollte der Wirkungsbereich sehr streng gefaßt werden. Die unerwarteten Folgen eines falschen Einsatzes mit ungenügender Wirkung ergibt vielfach eine Verschiebung in der Artenzusammensetzung, die die Anwender vor neue Aufgaben stellt. Auch hier ist eine fachliche Beratung durch den Pflanzenschutzdienst unerläßlich.
4. Einigen Einschränkungen für den Einsatz von Herbiziden wird man besondere Beachtung schenken. Generelle Empfehlungen über die Anwendung von Pflanzenschutzmitteln in Gewässern liegen bereits in den „Richtlinien für Trinkwasserschutzgebiete“ (1959/61) vor. Dort wird eindeutig festgestellt:

Richtlinien für Trinkwasserschutzgebiete

I. Teil: Schutzgebiete für Grundwasser

.....

5. Art und Umfang der Schutzmaßnahmen und der Schutzzonen

## 5.2. Fassungsbereich (Zone I)

Der Fassungsbereich (Zone I) soll den Schutz der Fassungsanlage vor unmittelbaren Verunreinigungen und sonstigen Beeinträchtigungen gewährleisten. In diesem Bereich ist jede Verunreinigungs- und Beeinträchtigungsmöglichkeit auszuschließen.

5.2.1. Alle in den Zonen II und III gefährlichen Nutzungen sind hier besonders gefährlich und in der Regel untragbar.

## 5.3 Engere Schutzzone (Zone II)

Die Engere Schutzzone (Zone II) soll den Schutz gegen die bakteriologische Verunreinigung, wie sie von vielen menschlichen Tätigkeiten ausgeht, gewährleisten.

5.3.1. Über die in der Zone III als gefährlich bezeichneten Nutzungen hinaus sind hier als gefährlich und in der Regel nicht tragbar diejenigen Nutzungen anzusehen, die entweder mit der dauernden Anwesenheit von Menschen oder mit der Zerstörung der belebten Bodenzone und der Deckschichten verbunden sind. Derartige Nutzungen sind (wobei die Reihenfolge der Aufzählung keine Rangfolge der Bewertung bedeutet):

.....

f) unsachgemäße Verwendung von Schädlingsbekämpfungsmitteln und von Kunstdüngern;

.....

## 5.4. Weitere Schutzzone (Zone III)

Die Weitere Schutzzone (Zone III) soll den Schutz gegen weitreichende chemische und radioaktive Verunreinigungen und sonstige Beeinträchtigungen des Grundwassers gewährleisten.

5.4.3. In der Zone III B sind als gefährlich anzusehen:

.....

c) Ablagerung von Öl, Teer, Phenolen, Rückständen von Erdölbohrungen, Giften, Schädlingsbekämpfungsmitteln in offene und nicht sorgfältig gedichteten Gruben;

.....

## II. Teil: Schutzgebiete für Trinkwassertalsperren

.....

## 5. Art und Umfang der Schutzmaßnahmen für die einzelnen Schutzzonen

### 5.1. Zone I

5.1.1.1. Die Schädlingsbekämpfung im Schutzforst darf nicht mit gesundheitsschädlichen Stoffen geschehen, da sie in den Stauraum eingeweht oder eingeschwenmt werden können. Besondere Vorsicht ist in dieser Hinsicht an den Steilhängen geboten.

### 5.2. Zone II

5.2.1. In der engeren Schutzzone kann außer der forstwirtschaftlichen Nutzung auch die landwirtschaftliche zugelassen werden. Voraussetzung hierfür ist, daß

.....

- c) die Schädlingsbekämpfung mit chemischen Mitteln und die Düngung so erfolgen, daß insbesondere bei Starkregen, Schneeschmelze oder Überschwemmung die Abschwemmung dieser Stoffe in die Talsperre vermieden wird;

.....

Unter Berücksichtigung dieser Richtlinien sollte man vorerst beim Einsatz von Herbiziden in Gewässern beachten:

1. Herbizide dürfen nur an und in Gewässern eingesetzt werden, die der Entwässerung dienen.
2. Die Anwendung wird wie folgt geregelt:
  - 2.1. Die Anwendung darf nur nach Beratung durch das zuständige Pflanzenschutzamt und nur zu bestimmten Zeiten erfolgen. Die Beratung erfolgt im Einvernehmen mit der zuständigen Wasserbehörde.
  - 2.2. Das behandelte Wasser darf erst nach bestimmten Zeiten für Gieß- und Beregnungszwecke oder zur Viehtränke verwendet werden. Einzelheiten — auch wegen einer evtl. Benachrichtigung der Unterlieger — ergeben sich aus der Beratung.
3. Der Einsatz von Herbiziden ist in Quellenschutzgebieten und Wasserschutzgebieten für die öffentliche Trinkwasserversorgung (Zone I und II) — einschließlich der Gewässer, deren beeinflusste Strecke dieses Gebiet durchfließt — ausgeschlossen.
4. Der Einsatz von Herbiziden bedarf keiner vorherigen Genehmigung
  - 4.1. in Naturschutzgebieten, wenn eine Genehmigung durch die zuständige Naturschutzbehörde erteilt worden ist,
  - 4.2. bei Fischzuchtgewässern und bei Gewässern, die an Fischereiverbände verpachtet sind, wenn besondere Vereinbarungen mit den Fischereiberechtigten abgeschlossen worden sind,
  - 4.3. bei Gewässern mit Benutzungsbefugnissen (Erlaubnis oder Bewilligung), die durch den Einsatz von Herbiziden beeinträchtigt werden können, wenn mit den Berechtigten besondere Vereinbarungen abgeschlossen worden sind.
5. Im übrigen sind die Bestimmungen der zuständigen Wasserhaushaltsgesetze und sonstigen Landesverordnungen zu beachten.

Wird abschließend die Frage gestellt, welche der hier untersuchten Herbizide schon jetzt bedenkenlos — zumindest in Entwässerungssystemen — eingesetzt werden könnten, so muß es heißen: alle! Trotzdem wird es notwendig sein, auf dem ganzen Gebiet noch Erfahrungen im praktischen Einsatz zu sammeln. Als Einkomponentenpräparate mögen Delapon und Parquat bei mehrmaligem Einsatz zur Verschiebung der Folgeflora beitragen, deren Bekämpfung unter Umständen größere Anforderungen an neue Herbizide stellen werden. Es muß deshalb auch

Schritt um Schritt versucht werden, die anderen Wirkstoffe und ihre Kombinationen so eingehend zu untersuchen, daß man sie auf Grund gesicherter Ergebnisse empfehlen kann. Von diesen Untersuchungen sollte kein brauchbarer Wirkstoff ausgenommen werden. Und wenn heute noch vereinzelt mit erhobenem Zeigefinger auf die „potentielle Kanzerogenität“ des Amitrols verwiesen wird, so sollte man endlich durch ausreichende Experimente diese Frage klären. Sie ist wichtig, da das Amitrol einen bedeutsamen Synergisten in Präparaten für die Bekämpfung von Pflanzen an Gewässern darstellt. Wenn die Praxis auf diesen Wirkstoff verzichten muß, besteht die Gefahr, daß andere persistenterere Wirkstoffe an seine Stelle treten, die viel eher zu einer „Gewässerschädigung“ führen können.

Die vorliegenden Untersuchungen wurden durch eine Beihilfe der „Deutschen Forschungsgemeinschaft“ gefördert, der auch an dieser Stelle gedankt sei. Danken möchte ich auch dem Ausschuß „Räumgeräte und chem. Krautbekämpfung an Gewässern“ des „Kuratoriums für Kulturbauwesen“. Für die pflanzensoziologischen Bestandsaufnahmen danke ich Herrn Dr. W. Richter, Oldenburg, und für fischereibiologische Untersuchungen Herrn Dr. F. Morava, Oldenburg. Herrn H. Schlobach (Bildstelle BBA Braunschweig) danke ich für die saubere Ausfertigung der Zeichnungen.

Ganz besonderer Dank gilt meiner techn. Assistentin Metta Reitz, die durch ihren persönlichen Einsatz wesentlich zum Gelingen des Vorhabens beigetragen hat.

#### Zusammenfassung

1. Es ist Ziel der Arbeit, Untersuchungen darüber anzustellen, welchen Einfluß Herbizide beim Einsatz gegen unerwünschte Wasserpflanzen auf die Gewässer ausüben.
2. Es sind folgende Wirkstoffe untersucht worden: Amitrol, Dalapon, 2,4 D, Paraquat, Simazin und TCA. Außerdem wurden Handelspräparate der chemischen Industrie, die die vorgenannten Wirkstoffe enthielten, geprüft. Die Untersuchung derartiger Fertigpräparate ist wichtig, weil auch Beistoffe einen Einfluß auf die herbizide Wirkung oder die Toxizität der reinen Wirkstoffe haben können.
3. Literaturstudien zeigen, daß sowohl die hier untersuchten Wirkstoffe als auch die Präparate bei sachgemäßer Anwendung ungefährlich für Warmblüter, Fische und Fischnährtiere sind. Die Werte für die Toxizität der Fische und Fischnährtiere streuen bei den einzelnen Versuchsanstellern sehr erheblich. Es ist daher eine einheitliche Methodik für derartige Untersuchungen zu fordern.
4. Weder die Wirkstoffe noch die Fertigpräparate üben in den erforderlichen Aufwandmengen einen meßbaren Einfluß auf Leitfähigkeit und pH-Wert von destilliertem Wasser aus.
5. Mit Hilfe von Testpflanzen wird versucht, die mit normalen Aufwandmengen eingebrachten Herbizide nachzuweisen. Als Testpflanzen dienen Algen, *Lepidium sativum*, *Sinapis arvensis* und *Triticum vulgare*.

6. Die Versuche mit Algen zeigen bei Dosierungen unter den normalen Aufwandmengen einen Förderungseffekt auf die Zellenvermehrung der Alge *Rhaphidium fasciculatum*. Konzentrationen vom durchschnittlich fünffachen Wert der normalen Aufwandmenge schädigen die Algen mehr oder weniger stark. Eine restlose Abtötung erfolgt in keinem Fall. Die Wirkung der Präparate ist im wesentlichen abhängig von der Anzahl der Wirkstoffkomponenten im Präparat.
7. Versuche mit einem vereinfachten Kressewurzelttest ergeben dessen Unbrauchbarkeit für den Nachweis geringer Herbizidmengen im Wasser. Simazin läßt sich nicht nachweisen und die Wirkstoffe Dalapon, Amitrol und TCA ergeben erst Reaktionen in einer Menge von etwa 50 ppm. Das sind Mengen, die in der Praxis nicht vorkommen.
8. Bei Versuchen mit *Sinapis arvensis* ergibt sich, daß sich diese Pflanze nur zum qualitativen Nachweis von Amitrol ab 5 ppm eignet. Quantitative Bestimmungen oder Schätzungen sind nicht möglich.
9. Wasserkulturen mit Hafer sind zwar empfindlicher als solche mit *Lepidium* und *Sinapis*, reichen aber für die vorliegende Untersuchung nicht aus.
10. Brauchbare Ergebnisse mit einer Empfindlichkeit bis um 1 ppm werden mit *Triticum vulgare* erzielt. Untersucht ist der Einfluß auf Wurzellänge, Sproßlänge und Trockengewicht. Die Steilheit der Dosiswirkungskurven und damit die Empfindlichkeit steigt mit der Zahl der Wirkstoffe im Präparat.
11. Von der Überlegung ausgehend, daß die Herbizide die Tätigkeit autotropher und heterotropher Organismen in Gewässern beeinflussen können, wird versucht, diesen Einfluß mit Hilfe von Sauerstoffmessungen in Gewässern nachzuweisen. Kontinuierliche Bestimmungen des Sauerstoffgehaltes mit Hilfe des elektrochemischen Verfahrens von Tödt et al. im Wechsel zwischen Hell und Dunkel lassen einen Einfluß auf die Assimilations- und Dissimilationsleistung der Mikroorganismen erkennen. Ohne auf die Atmungs- oder Assimilationsintensität der einzelnen Organismen Rücksicht zu nehmen, zeigen die Messungen ein und desselben Wassers vor und nach der Behandlung mit einem Herbizid im Hell-Dunkel-Wechsel einen Einfluß auf die Sauerstoffbilanz.
12. Die untersuchten Herbizide zeigen in den in der Praxis anzuwendenden Aufwandmengen keinen Einfluß auf die elektrochemische Sauerstoffmessung bei **u n b e l e b t e n** Wässern.
13. Die untersuchten Herbizide zeigen in den in der Praxis anzuwendenden Aufwandmengen einen mehr oder weniger starken Einfluß auf die elektrochemische Sauerstoffmessung bei **b e l e b t e n** Wässern. Die Stärke des Einflusses ist abhängig von der Konzentration des Herbizides, der Konzentration der Mikroorganismen und dem Mengenverhältnis von autotrophen und heterotrophen Organismen. Diese Untersuchungen wurden im Laboratorium in Aquarien durchgeführt.

14. Anhand von im Freiland entnommenen Wasserproben ohne und mit Herbiziden wird bestätigt, daß sich das Verfahren für praktische Freilanduntersuchungen eignet.
15. Unter den folgenden Versuchsbedingungen: Größe des Elektrodengefäßes ca. 250 ccm, kräftige konstante Rührung durch Magnetrührer, Elektrokombination Silber/Zink, Meßinstrument AEG-Mikro-Ampère-Meter bzw. geshunteter Sechsfarbenpunktschreiber der Fa. Hartmann und Braun, lassen sich Aussagen über die Sauerstoffbilanz machen, wenn Proben des Gewässers im Laboratorium weiter untersucht werden.
16. Aus der Zahl der untersuchten Wirkstoffe und Präparate wird für die Freilanduntersuchungen an Grabensystemen anfangs nur das Präparat J mit den Wirkstoffen Simazin, Amitrol und 2,4 D ausgewählt. Mit diesem Präparat ist in der Marsch bei Jade, in der Geest bei Landegge und im Kreuzmoor je ein ganzes Grabensystem behandelt worden.
17. Der Einfluß der Herbizide auf die Sauerstoffbilanz blieb über folgende Zeiten meßbar:
- |                    |          |
|--------------------|----------|
| in Jade:           | 3—5 Tage |
| in Landegge:       | 3—4 Tage |
| im Jaderkreuzmoor: | 3—5 Tage |
18. Trotz des schnellen Wiederaufbaus der normalen Sauerstoffbilanz nach einer Herbizidbehandlung ist das Präparat im empfindlichen Weizentest noch längere Zeit nachweisbar. Die Werte der unbehandelten Kontrollen werden nach folgenden Tagen erreicht:
- |            |                                    |
|------------|------------------------------------|
| Jade:      | etwa 40 Tage                       |
| Landegge:  | etwa 30 Tage                       |
| Kreuzmoor: | schwankend zwischen 5 und 40 Tagen |
19. In einem Grabensystem der Marsch bei Schwei werden vier Parallelgräben mit den Präparaten C, H, M, B behandelt. Der Einfluß der Herbizide auf die Sauerstoffbilanz bleibt über folgende Zeit meßbar:
- |                            |          |
|----------------------------|----------|
| bei den Präparaten C, H, M | = 6 Tage |
| bei Präparat B             | = 8 Tage |
- Die Kontrollwerte des Weizentest werden nach folgenden Tagen erreicht:
- |             |                    |
|-------------|--------------------|
| Präparat C: | praktisch sofort   |
| Präparat H: | etwa nach 9 Tagen  |
| Präparat M: | etwa nach 50 Tagen |
| Präparat B: | etwa nach 9 Tagen  |
20. Aufgrund der Messungen in den vier Untersuchungsgebieten ergibt sich, daß die in einem Oberflächenwasser vorhandene O<sub>2</sub>-Bilanz nach einer Herbizidanwendung mehr oder weniger stark negativ beeinflusst wird. Diese Störung

der O<sub>2</sub>-Bilanz ist in jedem Fall reversibel und bedeutet nur eine vorübergehende Einschränkung des Lebensraumes im behandelten Gewässer.

21. Aufgrund der Ergebnisse des Weizentestes bleiben die eingebrachten Herbizide gegenüber empfindlichen Testpflanzen längere Zeit wirksam. Am ungefährlichsten sind Präparate mit dem Wirkstoff Dalapon und reinen Triazininen, die bereits innerhalb einer Woche ihre Wirkung verlieren. Mit Zunahme der Anzahl der Wirkstoffe in den Präparaten steigt auch ihre Persistenz im Gewässer. Für alle Mehrkomponentenpräparate wird daher eine Wartezeit von rund 30 Tagen vorgeschlagen, bevor Wasser aus behandelten Gräben für die Bewässerung landwirtschaftlicher Kulturen entnommen werden sollte.
22. Bei Versuchen an Teichen können die bisherigen Befunde bestätigt werden.
23. Zur Bekämpfung von submersen Pflanzen wird das Präparat E mit dem Wirkstoff Paraquat in Karpfenteichen eingesetzt. Wegen der schnellen Wirkung des Präparates und der damit verbundenen Gefahr eines völligen Sauerstoffdefizits wurde der Teich in zwei Abschnitten behandelt. Die Untersuchungen ergaben, daß der Wirkstoff praktisch innerhalb von 7 Tagen nicht mehr nachweisbar war.
24. Versuche über den Verbleib der Herbizide im Wasser führen noch nicht zu greifbaren Resultaten.
25. Aufgrund der Untersuchungen über den Einfluß von Herbiziden auf die Sauerstoffbilanz und den Nachweis der Herbizide mit Testpflanzen werden Vorschläge und Empfehlungen für den praktischen Einsatz von Herbiziden in Gewässern vorgelegt.

#### S u m m a r y

1. The aim of this report is a research about the influence of herbicides on the water during the inset against aquatic weeds.
2. The following activ compounds are tested: Amitrol, Dalapon, 2,4-D, Paraquat, Simazin and TCA. Besides the products of the chemical industries containing the above mentioned compounds are tested. This research work had been messary, because the kind of formulation may have more or less influence upon the effectiveness.
3. Datas from the literature show, that the above mentioned compounds are not dangerous to animals, fishes etc., if relevant applicated. But there are stated very different dosises by several authors.
4. Not any of the compounds in the normal application rate give an influence upon the hydrogen-ion-concentration or the conducting-power of distilled water.
5. With the testplants *Lepidium sativum*, *Sinapis arvensis*, *Triticum vulgare* and *Algae* was tried to prove the herbicides in the water after the application.

6. The trials with algae show a promoting effect with low rates upon the cell-increase of *Rhaphidium fasciculatum*. A strong damage occurs with rates of the fivetimes stronger concentration. The effect bases on the number of compounds in the product.
7. Trials with a simplified *Lepidium*-root-test gave only useless results.
8. With *Sinapis arvensis* only a quantitative estimation of amitrol more than 5 ppm is possible.
9. Water cultures with oat are more sensible than those with *Lepidium* and *Sinapis*, but their sensibility is not satisfactory.
10. Good results are obtained by *Triticum vulgare* up to a sensibility around 1 ppm. The steepness of the dosis-response-curves and the sensibility increases with the number of compounds in the products.
11. Thinking about the effect of herbicides on the activity of autotrophic or heterotrophic organisms is tried to show this influence by measuring the oxygen contents of the water. The continued registration of the oxygen contents took place by the „electrochemical method“ of T ö d t and callaborators. During the change of darkness and clearness you can see the dependence of the oxygen-balance to the activity of the organisms with and without a herbicid.
12. The researched herbicides have no influence on the electrochemical destination of the oxygen in „nonanimated waters“.
13. But in „animated waters“ products with more than one compound give an increasing effect on the oxygen-balance. The influence increases also with the number of microorganisms and rate of the herbicides.
14. With the above mentioned method by T ö d t it is possible to distinguish between treated and untreated water samples.
15. The following conditions must be observed: seize of electrodic vessel: 250 ml, strong but constant stirring by a magnetic stirrer, combination of the electrodes silver/zinc, measurement by a sensible microAmp.-instrument.
16. For widerange-treatments only the product J was used containing simazin, amitrol and 2,4-D. Always a whole ditch-system was treated in areas of different soil types: „Marsch“ near Jade, „Geest“ near Landegge and „Kreuzmoor“.
17. The influence of herbicides on the O<sub>2</sub>-balance could be measured:
 

near Jade for	3—5 days
near Landegge for	3—4 days
Kreuzmoor for	3—5 days



18. In contrast to the weak influence on the O<sub>2</sub>-balance the product was found by the sensible *Triticum*-test till to the following days:

Jade: ca. 40 days  
 Landegge: ca. 30 days  
 Kreuzmoor: fluctuating between 5 and 40 days

19. In another ditch-system in the "Marsch" near Schwei four nearly equal ditches are treated with the products C, M, H and B. The influence on the O<sub>2</sub>-balance could be measured with the products:

C, H, M ca. 6 days  
 B ca. 8 days

The *Triticum*-test showed a persistence for the following days:

product C: no resistance  
 product H: ca. 9 days  
 product M: ca. 50 days  
 product B: ca. 9 days

20. All the measurements in all treated areas show a negativ influence on the O<sub>2</sub>-balance, but this influence is reversibile and means only a short time restrict of the vitalarea.
21. According to the *Triticum*-test, the applied herbicides show a longer resistance. The safest compound is dalapon and the most triazines, which are removed in ca. one week. With an increase of the number of compounds in a product the persistence is increasing. For the "more-compound-products" a waiting period of nearly one month must be demanded, before the water can be used for watering of agricultural crops.
22. The trials in ponds the above mentioned state are continued.
23. The product E containing paraquat was used for the control of submerged weeds in carp-ponds. According to the very fast effectiveness of this product excists the danger, that the O<sub>2</sub>-balance brakes down at once. It is therefore necessary to treat larger areas in two or more parts. The researches showed a disappearance of the paraquat in ca. one week.
24. Trials about the remain of the applied herbicides gave no distinct results.
25. According to all above mentioned results it is possible to give exact instructions for the use of herbicides against water weeds.

## Literaturverzeichnis

- Aaronson, S., Mode of action of 3-amino-1,2,4-triazole on photosynthetic microorganisms. *J. Protozool.* 7. 1960, 289—294.
- Alabaster, J. S., Toxicity of weedkillers, algicides and fungicides to trout. *Proc. 4. Brit. Weed Contr. Conf.* 1960, 84—85.
- , and Abram, F. S. H., Estimating the toxicity of pesticides to fish. *PANS, (C)* 11. 1965, 91—97.
- Althaus, H., Trinkwasser und Pestizide. *Gas- u. Wasserfach* 106. 1965, 559—564.
- Ambühl, H., Der Einfluß chemischer Düngung auf stehende Oberflächengewässer. *Föderation Europäischer Gewässerschutz (FEG), Informationsbl.* 13. 1966, 13—20.
- Andersson, Å., och Berzins, B., Några herbiciders toxiska verkan på fisk och kräftor, i anslutning till kemisk bekämpning av vattenvegetation. *Svensk Fiskeri Tidskr.* 70. 1961, 111—116.
- Anonymous, Dalapon (sodium salt), a new plant growth regulator effective on grasses. *Dow Chemical Comp. Bull.* 2. 1953, 20 pp.
- Anonymous, Toxicity of 3-amino-1,2,4-triazole to *Lepomis macrochirus*. *Amer. Chem. Paint Co.* 1956, 7 pp. (Processed).
- Baitsch, B., Rationalisierung der Unterhaltung der Binnenentwässerung. *Vorträge d. 19. Hochschultagung d. Landwirtschaftl. Fak. Univ. Bonn* 5. u. 6. 10. 1965, Münster (Westf.), 1966, 51—72.
- , Vortrag anlässlich der Vorführung von Grabenräumgeräten im Raume Rahden am 14.—17. 9. 1966 (mündl. Mitt.).
- Bandt, H. J., Über die Giftigkeit von Herbiziden auf Fische. *Ztschr. Fischerei N.F.* 6. 1957, 121—125.
- , Chemische Pflanzenbekämpfungsmittel (Herbizide) und Fische! *Dtsch. Fischerei-Ztg.* 6. 1959, 241—244.
- Bauer, K., Studien über Nebenwirkungen von Pflanzenschutzmitteln auf Fische und Fischnährtiere. *Mitt. Biol. Bundesanst. Berlin-Dahlem* H. 105. 1961, 72 pp.
- Bernhardt, H., Probleme der Trinkwasserversorgung aus Talsperren. Teil II. Maßnahmen zur Begrenzung der Eutrophierung von Talsperren. *Städtehygiene*, 7. 1967, 28.
- Bodenstein, G., und Müller-Bastgen, G., Untersuchungen über die Toxizität einiger Herbizide für Fische. *Ztschr. Pflanzenkrankh.* 67. 1960, 150—153.
- Burschel, P., and Freed, V. H., The decomposition of herbicides in soils. *Weeds* 7. 1959, 157—161.
- CBEDE Bulletin (Centre Belge d'Etude et de Documentation des Eaux) Nr. 19 bis 154/1. 1952, 67—68.

- Chancellor, R. J., Results of some preliminary experiments on the use of pelleted herbicides for controlling submerged water plants. Proc. 5. Brit. Weed Contr. Conf. 2. 1960, 559–567.
- Denzler, H. W., Merkblatt über die Schädigung der Fischerei durch Abwässer. I. Schwellenwerte für Fische und Fischnährtiere. Albaum/Sauerland; Landesanst. Fischerei 1959, 77 pp.
- Discherl, W., und Otto, K., Polarographie mit vibrierender Platinmikroelektrode. Chemie-Ingenieur-Technik 26. 1954, 321.
- Edson, E. F., The risk of pesticides to fish. World Crops 10, 1958, 281–283.
- Gaegen, D. W., Fish toxicity test for polyborchlorate and 90 % sodium TCA. La. Wildlife and Fisheries Comm. Unpublished Rept. 1953, 2 pp.
- Gils, H., Die wechselnde Abflußhemmung in verkrauteten Gewässern. Deutsche Gewässerkundl. Mitt. 6. 1962, 102.
- Halsband, E., und Halsband, I., Untersuchungen über die Störungsschwellen im Stoffwechsel der Fische und Fischnährtiere nach Einwirkung verschiedener Abwasser„gifte“. Arch. Fischerei Wiss. 5. 1954, 119–132.
- , und —, Versuchsprotokolle zur Arbeit: „Untersuchungen über die Störungsschwellen im Stoffwechsel der Fische und Fischnährtiere nach Einwirkung verschiedener Abwassergifte“. Veröff. Inst. Küsten-, Binnenfisch. (Bundesforschungsanst. Fisch. Hamburg) Nr. 6. 1954, 18 pp.
- Harrison, J. W. E., and Rees, E. W., 2,4-D toxicity — toxicity towards certain species of fish. Amer. J. Pharm. 118. 1946, 422–425.
- Heinrich, J., Der Einfluß der Temperatur auf die kathodische Sauerstoffreduktion. Diplomarb. — Freie Univ. Berlin 1954.
- Hillard, D. K., The effects of herbicides and related compounds on fish. Master's thesis, Oreg. State Coll. Corvallis, 1952, 98 pp.
- Holz, W., Der Stand der chemischen Grabenentkrautung. Mitt. DLG, 33. 1965, 1273 bis 1274 u. 1288.
- , und Johannes, H., Der derzeitige Stand der chemischen Grabenentkrautung. Nachr.bl. dtsh. Pfl.schützd., Braunschweig, 10. 1963, 145–149.
- Johannes, H., Über synergistische Erscheinungen in Labor- und Gewächshausversuchen zur Bekämpfung submerser Pflanzen. Ztschr. Pflanzenkrankh., Sonderh. 1. 1964, 77–82.
- , Untersuchungen zum Problem der chemischen Grabenentkrautung. Ztschr. Pflanzenkrankh., Sonderh. 3. 1965, 163–172.
- , Unkrautbekämpfung in der Landwirtschaft und an Gewässern. Föderation Europäischer Gewässerschutz (FEG), Informationsbl. 13. 1966.
- Karlgren, L., Der Einfluß von Jauche und Siloabwässern auf die Gewässer. Föderation Europäischer Gewässerschutz (FEG), Informationsbl. 13, 1966, 33–37.

- Keiz, G., Einsatz neuartiger Mittel zur wirkungsvollen Bekämpfung unerwünschter Teichpflanzen. *Allg. Fischerei-Ztg.* 89. 1964, 13–16.
- Kendle, E., Kalvano, W., and Fryer, J., Progress Report. Oregon Agric. Exp. Stat., Farm Pond Res. Proj. 294, Rept. 1957, 10 pp. (Proc.).
- Klut-Olzewski, Untersuchungen des Wassers an Ort und Stelle, seine Beurteilung und Aufbereitung. 9. Aufl. Berlin 1945, 281 pp.
- Kolthoff, J. M., and Laitinen, H. A., The voltametric determination of oxygen. *Science* 92. 1940, 152–154.
- Kramer, D., Das Verfahren der Chemischen Grabenentkrautung — Entwicklung, Stand und Perspektive. *Ztschr. Landeskult.* 3. 1962, 333–364.
- Lawrence, J. M., Aquatic herbicide data. *Agric. Handb. (U. S. D. A.)* 231. 1962, 133 pp.
- Lhoste, J., Les répercussions de l'emploi des désherbants chimiques sur la faune aquatique. *Phytoma* 11. (105), 1959, 13–17.
- Liebmann, H., Handbuch der Frischwasser- und Abwasserbiologie. Bd. 2. 1. Aufl. München 1960, 1149 pp.
- Löwe, G., Landwirtschaft als Eutrophierungsfaktor für Trinkwassertalsperren. *Gesundheits-Ingenieur* 10. (85. Jahrg.) 1964, 313–317.
- Lüdemann, D., und Kayser, H., Beiträge zur Toxizität von Herbiziden auf die Lebensgemeinschaft der Gewässer. Teil I: Fische. *Gas- u. Wasserfach* 106. 1965, 220–223.
- , und —, Beiträge zur Toxizität von Herbiziden auf die Lebensgemeinschaft der Gewässer. Teil II: Fischnährtiere. *Gas- u. Wasserfach* 107. 1966, 256–260.
- Maezkel, H., Die Wirkung von Wuchsstoffherbiziden auf Fische und Fischnährtiere. Diss. Bonn 1955.
- Mann, H., Gelegebekämpfung mit synthetischen Unkrautmitteln. *Fischwirt* 5. 1955, 101–105.
- Marini, E., Ricerche sulla mancata tossicità per la ittiofauna della risaia di prodotti diserbanti a base di 2,4-D e MCPA. *Not. Mal. Piante* 19, 1952, 17–18.
- Menoret, Y., Antagonisme observé in vivo entre l'aminotriazole et les ions  $\text{Cu}^{++}$   $\text{Ni}^{++}$   $\text{Co}^{++}$ . *Bull. Soc. franç. Physiol. vég.* 3. 1957, 131.
- Moewus, F., Der Kressewurzeltest, ein neuer quantitativer Wuchsstofftest. *Biol. Zbl.* 68. 1949, 118–140.
- Neururer, H., und Slanina, K., Chemische Bekämpfung unerwünschter Teichpflanzen mit besonderer Berücksichtigung der Fischtoxizität von Herbiziden. *Pflanzenschutzber.*, Wien, 24. 1960, 139–162.
- Nietzke, G., Seggenbekämpfung mit ätzenden Herbiziden an und in stehenden Gewässern. *Nachr.bl. dtsch. Pfl.schutzd.*, Braunschweig, 6. 1954, 23–26.
- Pantle, Aufstau durch Verkrautung. *Wasser u. Boden* 8. 1956, 78.

- Richtlinien für die amtliche Prüfung von Pflanzenschutzmitteln. Hrsg. v. d. Biol. Bundesanst. Berlin-Dahlem. Berlin 1966. Reihe 13 (Prüfung von Herbiziden) — 2.1. (Juli 1967).
- Richtlinien für Trinkwasserschutzgebiete. I. Schutzgebiete für Grundwasser. Dt. Verein v. Gas- u. Wasserfachmännern e. V. (DVGW), Arbeitsbl. W 101, 1961.
- Richtlinien für Trinkwasserschutzgebiete. II. Schutzgebiete für Trinkwassertalsperren. Dt. Verein v. Gas- u. Wasserfachmännern e. V. (DVGW), Arbeitsbl. W 102, 1959.
- Rudd, R. L., and Genelly, R. E., Pesticides, their use and toxicity in relation to wildlife. Calif. Dept. Fish and Game, Game Bull. 7. 1956, 152—153.
- Schlüter, M., Bekämpfung von Geleegpflanzen mit Herbiziden in der Teichwirtschaft. Dtsch. Fischerei-Ztg. 8, 1961, 85—95.
- , Chemische Bekämpfung von Überwasserpflanzen (Gelege) mit 3 Ef und Omnidel Spezial in der Teichwirtschaft. Dtsch. Fischerei-Ztg. 9. 1962, 328—340.
- , Zur chemischen Bekämpfung von Wasserpflanzen in der Binnenfischerei. Dtsch. Fischerei-Ztg. 10. 333—343.
- , Vergleichende Untersuchungen über die Einwirkung verschiedener Herbizide auf submerse Pflanzen und Algen unter Laboratoriumsbedingungen. Ztschr. Fischerei N.F. 13. 1965, 49—61.
- Schmidt, H., Die Entwicklung von Geräten zum Bau und Räumen von Gewässern. Schriftenreihe d. Kuratoriums f. Kulturbauwesen, Hamburg, 13. 1964, 145 pp.
- Schmidt, R., Oxydierbarkeitsbestimmungen von Abwasser. Kleine Mitt. Ver. Wasser-, Boden- u. Lufthyg. 4. 1928, 146.
- Schwarz, W., Die theoretischen Grundlagen der elektrochemischen Sauerstoffmessung nach F. Tödt. In: F. Tödt, Elektrochemische Sauerstoffmessungen. Berlin, 1958, 5—24.
- Seydel, E., Über Schwankungen des Sauerstoffgehaltes in Teichen. Mitt. Fischereivereine Prov. Brandenburg 4. 1912.
- Snow, J. R., A preliminary study of the toxicity of 2,4-D to pond fishes and its effectiveness in the control of emergent species of pond weed. (Ala. Polytechn. Inst., Thesis), Auburn, Ala., 1948, 87 pp.
- Stooff, Normale Zusammensetzung des Trinkwassers. Ztschr. Kurortwiss. 2. 1932, 91; Wasser u. Abwasser 30. 1932, 261.
- Tödt, F., Korrosion und Reststrom. I.—III. Ztschr. Elektrochemie 586 und 853. 1928.
- , Elektrochemische Sauerstoffmessungen. Berlin, 1958, 212 pp.
- , und Petsch, G., Über die Weiterentwicklung des Sauerstoffflotes zur elektrochemischen Sofortablesung des in offenen Gewässern gelösten Sauerstoffs. Gesundheits-Ingenieur 718. 1955, 104—106.
- Toxicity of chemicals to fish. Alabama Agric. Exp. Stat., Farm Ponds Proj., unpubl. Ann. Repts. 1946—61.
- Turnbull, H., Mann, J. G. de, and Weston, R. F., Toxicity of various refinery materials to fresh water fish. Ind. Engg. Chem. 46. 1954.

- W e l t e, E., Einsatzmöglichkeiten von Natriumtrichloracetat zur Bekämpfung von Schilf und verschiedenen Sauergräsern. Mitt. Biol. Bundesanst. Berlin-Dahlem H. 85. 1956, 187-189.
- W i n k l e r, L. W., Die Bestimmung des in Wasser gelösten Sauerstoffs. Ztschr. analyt. Chemie 53. 1914.
- W o o d f o r d, E. K., and E v a n s, S. A., (ed.) Weed Control Handbook. 3. ed. Oxford, 1963, 356 pp.
- , and —, (ed.) Weed Control Handbook. 4. ed. Oxford, 1965, 434 pp.
- W u r t z - A r l e t, J., Techniques expérimentales et toxicité pour les poissons de nouveaux herbicides. Compt. rend. du Symposium international sur les moyens de destruction des plants aquatiques. E.W.R.C.—C.O.L.U.M.A. La Rochelle (France) 24/25 Septembre, 1964, 15 pp.