

Zeitschrift für Pflanzenkrankheiten und Pflanzenschutz  
Journal of Plant Diseases and Protection  
96 (3), 317-329, 1989. ISSN 0340-8159  
© Eugen Ulmer GmbH & Co., Stuttgart

10297-ÖC 13/89

## Mulchfolien mit inkorporiertem Atrazin zur Unkrautbekämpfung in Zuckermais<sup>1)</sup>

### Mulchfilms with incorporated atrazine for weed control in sweet corn

G. PFISTER, M. BAHADIR

Gesellschaft für Strahlen- und Umweltforschung mbH München, Institut für Ökologische Chemie, Ingolstädter Landstr. 1, D-8042 Neuherberg, F.R.G.

Eingegangen am 24. 5. 1988; angenommen am 24. 10. 1988

### Zusammenfassung

In Feldversuchen über drei Vegetationsperioden wurde eine neue Methode zur Unkrautbekämpfung in foliengemulchtem Zuckermais erprobt. Das Verfahren basiert auf der homogenen Inkorporation von Atrazin in foliengeeignete Kunststoffe, insbesondere Ethylen-vinylacetat-Copolymere (EVA).

Die diffusionskontrollierte Freisetzung des Wirkstoffes erfolgte über einen Zeitraum von 2–4 Wochen. Bei den höher konzentrierten Folienvarianten (0,2 % – 1,0 % Atrazin) waren jedoch bereits zu Versuchsbeginn erhebliche Anteile des Wirkstoffinventars an die Polymeroberfläche migriert, wodurch die Abgabe des Herbizids bei niederschlagsreicher Witterung beschleunigt wurde. Ein Herbizidgehalt der Folien von nominal 0,025 %  $\pm$  0,18 kg/ha erwies sich gegen Unkräuter und Indikatorpflanzen schon als so wirksam, daß eine weitere Reduzierung der Konzentration möglich erscheint. Die konventionelle Applikation von Atrazin zeigte bei jeweils vergleichbaren Aufwandmengen eine ähnliche starke herbizide Wirkung. Im Versuchsjahr 1985 deutete sich allerdings eine höhere Effektivität der Folienapplikation an.

Die Erträge an Maiskolben waren in den einzelnen Versuchsperioden unabhängig von der Art der Herbizidbehandlung sehr einheitlich, jedoch stets signifikant höher als in den ungemulchten Kontrollen.

Atrazinrückstände wurden in den Maisproben nicht, jedoch in Bodenproben in Abhängigkeit von den Aufwandmengen im Bereich von 5  $\mu\text{g/kg}$  bis 175  $\mu\text{g/kg}$  gefunden. Die Rückstandsbildung schien bei Applikation der herbiziden Folien im allgemeinen niedriger zu sein.

**Stichwörter:** Mais, Zucker-; Mulchfolie, herbizide; Atrazin; Unkrautbekämpfung; Erträge; Herbizidrückstände

### Summary

A new method of weed control in sweet corn cultures, grown with plastic mulch films, was tested in field trials lasting over three vegetation periods. The method is based on the homogeneous incorporation of atrazine in mulch films made of suitable polymers mainly ethylene-vinylacetate copolymers (EVA).

1) Herrn Prof. Dr. Friedhelm KORTE zum 65. Geburtstag gewidmet.

The herbicide was released by diffusion out of the polymer over a period of 2–4 weeks. At the beginning of the field tests, however, the films with higher concentrations of atrazine (0.2 % – 1.0 %) showed considerable „blowing-out“ of the active ingredient on the film surface which caused a faster release at rainy weather conditions. A herbicide concentration in the films of nominal 0.025 %  $\triangleq$  0.18 kg/ha already was so effective against weeds and indicator plants that a further reduction of the herbicide inventory of the films seems to be possible. The conventional application of comparable amounts of atrazine usually had a similar herbicidal effect. In the year 1985 trial, however, there were indications for a higher efficiency of the film application.

The yields of corn cobs were very uniform in each vegetation period independent of the kind of herbicide treatment, but they were always significantly higher than in the control treatments without mulch films.

Residues of atrazine were not found in the corn samples. In soil samples, residues were detected in the range of 5  $\mu$ g/kg up to 175  $\mu$ g/kg corresponding to the different amounts applied. The formation of residues seemed to be less when herbicidal films had been applied.

**Key words:** corn, sweet; mulch film, herbicidal; atrazine; weed control; yields; herbicide residues

## 1 Einleitung

Die Verwendung transparenter Mulchfolien im Maisanbau ist in Teilen Europas ein inzwischen erfolgreich eingeführtes Verfahren zur Produktionssteigerung und Erzielung gleichmäßiger Ernteerträge. So wurden z. B. im Jahre 1980 in Frankreich auf ca. 7000 ha Anbauflächen Mulchfolien, vornehmlich auf der Basis photolytisch abbaubaren Polyethylens (HANRAS 1979), zu diesem Zweck eingesetzt (KROMER und FREESE 1980; KROMER und ESTLER 1981). In der Bundesrepublik Deutschland scheinen betriebsökonomische Überlegungen einer weiten Verbreitung dieser Kultivierungsmethode bislang entgegenzustehen (KROMER und ESTLER 1981; KROMER 1980). Ein Einsatz von Mulchfolien im Zuckermaisanbau könnte jedoch – wie bereits intensiv bei anderen Kulturen mit höherer Wertschöpfung praktiziert – auch unter mitteleuropäischen Bedingungen von Interesse sein (SMITH 1973; KROMER 1982). Neben rein wirtschaftlichen Faktoren sind jedoch auch mögliche ökologische Probleme, die als Folgen eines großflächig praktizierten Folienanbaus von Mais auftreten können, in der Diskussion. So wird eine verstärkte Erosion der diesbezüglich ohnehin stark gefährdeten Anbauflächen befürchtet, und bei photodegradablen Folien muß mit der Deposition und Anreicherung nur partiell zersetzter Folienfragmente im Boden gerechnet werden.

Die wachstumsfördernde Wirkung der Folienmulchung begünstigt auch die Entwicklung der Unkrautflora. Da effektive Gegenmaßnahmen nach Folienauflage nicht mehr praktikabel sind, muß zuvor eine Behandlung der Kulturfläche mit geeigneten Voraufherbiziden erfolgen. Für eine ausreichende Langzeitwirkung kann dies die Applikation höherer Aufwandmengen, als in der konventionellen Anbaupraxis üblich, erfordern. Das daraus resultierende erhöhte Gefährdungspotential gegenüber der Umwelt durch Herbizidrückstände hat gerade mit der Anwendung des Wirkstoffes Atrazin in Maiskulturen und der festgestellten Auswaschung dieses Herbizids bis in die Grundwasserzone eine sehr reale Dimension angenommen (MILDE und FRIESEL 1987).

Die Suche nach Methoden, die geeignet erscheinen, wirksame Pflanzenschutzmaßnahmen in Folienkulturen mit möglichst geringen Aufwandmengen an Pestiziden insbesondere Herbiziden zu kombinieren, führte zur Entwicklung und Erprobung von Folien mit bereits inkorporierten Wirkstoffen (BAHADIR et al. 1983; PFISTER und BAHADIR 1983; BAHADIR et al. 1987). In

den nachfolgenden Ausführungen sollen Ergebnisse und Erfahrungen bei der Unkrautbekämpfung in Zuckermais aus Feldversuchen mit atrazinhaltigen Mulchfolien im Vergleich zur konventionellen Herbizidapplikation während dreier Vegetationsperioden wiedergegeben werden.

## **2 Material und Methoden**

### **2.1 Pflanzenschutzmittel und Chemikalien**

Die herbiziden Mulchfolien wurden unter Verwendung von Atrazin in technischer Qualität (98,2 %) hergestellt. Analysenstandards in 99%iger Reinheit wurden von der Fa. Dr. S. Ehrenstorfer, Augsburg, bezogen. Als konventionelle Formulierung wurde Atrazin, Fa. Spiess-Urania, mit 48 % Wirkstoffgehalt angewendet. Ethylenvinylacetat-Copolymer (EVA), Typ FV 2030 VP, 10 % Vinylacetatanteil, Fa. Hoechst AG, diente als Basispolymer der herbizid ausgerüsteten Folien. Die herbizidfreien Mulchfolien waren übliche Handelsprodukte aus Hochdruckpolyethylen (LDPE), Stärke 50  $\mu\text{m}$ .

### **2.2 Apparaturen**

Folienextrusion: Einschnckenextruder Collin Typ 130, Breitschlitzdüse 100×0,5 mm; Lochdüse  $\varnothing$  2 mm. Folienabzug: Collin Typ 135. Stranggranulieranlage: Collin Typ CSG 170. Gelpermeationschromatographie: vollautomatisches Chromatographiesystem der Fa. Gilson (ABIMED) bestehend aus den Modulen: Autoinjektor M 231/401, Pumpe 302/804 C, Fraktionsssammler 201. HPLC: Pumpe Waters 590, Autosampler Waters WISP 710 B, Photodiode-narraydetektor HP 1040 A + DPU-Integrator, Fa. Hewlett-Packard. Chromatographiesäulen und Arbeitsbedingungen sind bei den speziellen Methoden beschrieben.

### **2.3 Herstellung herbizider Mulchfolien**

Granuliertes EVA FV 2030 VP und Atrazin wurden im gewünschten Verhältnis in rotierenden Glaskolben gründlich miteinander vermischt und das Gemenge bei ca. 150°C zu Folienstreifen (ca. 80–90 mm breit und 75  $\mu\text{m}$  stark) extrudiert. Diese wurden zu Folienbahnen mit der erforderlichen Breite von ca. 1,65 m verschweißt. Die Extrusionseinrichtung und das Folien-schweißgerät waren zur Vermeidung von Raumluftkontamination mit wirksamen Absaugvorrichtungen versehen.

Zur Folienherstellung aus umgranuliertem Material wurde aus der Polymer-/Atrazin-Mischung zunächst ein Rundstrang von ca. 2 mm  $\varnothing$  extrudiert und dieser nach dem Erkalten granuliert. Das erhaltene Granulat wurde durch nochmalige Extrusion zu Folie verarbeitet. Die herbiziden Folien wurden möglichst eng zusammengerollt und in LDPE-Folie verpackt bis zum Beginn der Feldversuche kühl und dunkel gelagert.

## **2.4 Feldversuche**

### **2.4.1 Standortbeschreibung**

Alle Versuche wurden in Weihenstephan auf zu jeder Vegetationsperiode wechselnden, jedoch benachbarten Anbauflächen durchgeführt. Der vorherrschende Bodentyp ist eine schwach pseudovergleyte Ackerbraunerde aus Lößlehm.

### **2.4.2 Versuchsanlage**

Es handelte sich um eine Blockanlage in vierfacher Wiederholung mit gerechter Verteilung der Versuchsvarianten (= Behandlungsvarianten) auf die Blöcke. Die Parzellenfläche betrug 4,5 m<sup>2</sup> (3 m × 1,5 m). Die Versuchsflächen waren an drei Seiten mit einer Randbepflanzung aus Zuckermais umgeben. Bodenvorbereitung und nachfolgende Pflegemaßnahmen erfolgten in

Tab. 1. Versuchsvarianten in den Vegetationsperioden 1984–1986  
 Table 1. Treatments during the vegetation periods 1984–1986

Versuchs- variante	Nominale Herbizid- konzentration in den Folien	Effektive Aufwandmengen für Atrazin (kg/ha)		
		1984	1985	1986
1 –	0	0	0	0
2 F <sup>1)</sup>	0	0	0	0
3 F	0,025	–	–	0,17
4 F	0,05	–	0,42	0,31
5 F	0,1	0,76	0,91	0,74
6 F	0,2	1,24	1,02	1,33
7 F	0,5	3,61	4,30	–
8 F	0,5 <sup>2)</sup>	–	3,56	–
9 F	1,0	5,38	–	–
10 F	Spritzung	–	–	0,18
11 F	Spritzung	–	0,36	0,36
12 F	Spritzung	0,72	0,72	0,72
13 F	Spritzung	–	1,44	1,44

1) Anwendung von Mulchfolie

2) umgranuliert

praxisüblicher Weise, sofern dies nicht mit störenden Eingriffen in die spezielle Versuchsanordnung verbunden war<sup>1)</sup>.

Die Art und Anzahl der geprüften Versuchsvarianten mußten von einer Vegetationsperiode zur nächsten gemäß den Erfordernissen für ein möglichst aussagekräftiges Versuchsergebnis teilweise modifiziert werden, da nicht auf bestehende Erfahrungen zurückgegriffen werden konnte und eine wesentlich breitere Anlage der jährlichen Versuche ausschied (siehe Tab. 1).

### 2.4.3 Versuchsdurchführung

Einen Tag vor Versuchsbeginn wurden die herbizidhaltigen und die konventionellen Mulchfolien auf Holzlattenrahmen mit den Innenmaßen von 3 m × 1,5 m geheftet. Die Abmessungen der Folien wurden zum Ausgleich von Bodenunebenheiten linear um ca. 1 % größer angesetzt, so daß eine effektive Folienfläche von 4,6 m<sup>2</sup> pro Parzelle resultierte. Zur Bestimmung des zeitlichen Verlaufs der Atrazinfreisetzung wurden ca. 1,5 × 0,6 m große Stücke der herbizidhaltigen Folien separat auf einen unterteilten Holzrahmen zur Probenahme befestigt.

Unmittelbar vor der Auflage der folienbespannten Rahmen wurden die für eine konventionelle Behandlung vorgesehenen Versuchspartzellen mit den entsprechenden Atrazinspritzungen versehen. Die Folien waren nach dem in Abbildung 1 dargestellten Aussaatschema mit kreuzförmigen Einschnitten ausgestattet, durch die direkt jeweils 4 (1984:3) Korn Zuckermais (*Zea mays* convar. *saccharata*, Sorte 'Sweet 77') gesät wurden. Nach ca. 6 Wochen erfolgte die Vereinzelnung der jungen Maispflanzen auf maximal 1–2 Stück je Saatstelle. Auf den ungemulchten Kontrollparzellen wurde entsprechend verfahren. Als zusätzliche Indikatoren für die Herbizidwirkung wurden gemäß Abbildung 1 folgende Testsaaten pro Parzelle angelegt: Weißkohl ('Minicole', 100 Korn), Kresse (gewöhnliche, 100 Korn), Kopfsalat ('Reskia', 100 Korn), Mischunkräuter (5 g), Möhren ('Nantaise', 100 Korn, nur 1984).

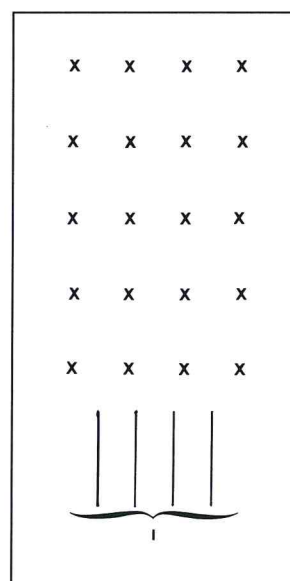
1) Die gartenbauliche Betreuung der Versuche sowie die fachliche Beurteilung und Auswertung der pflanzenbezogenen Versuchsergebnisse erfolgten am Lehrstuhl für Gemüsebau der TU München-Weihenstephan.

Abb. 1. Schema einer Versuchsparzelle (1,5 m × 3 m).

× = Zuckermais; I = Saatzeilen der Indikatorpflanzen.

Fig. 1. Scheme of test plot (1.5 m × 3 m).

× = sweet corn; I = sown rows of indicator plants.



## 2.5 Analysen

### 2.5.1 Folienproben

Die effektiven Wirkstoffgehalte der herbiziden Mulchfolien wurden vor Versuchsbeginn an Hand von Proben, die den bereits fertig verschweißten Folienbahnen entnommen wurden, bestimmt. Etwa 1 g Folie wurde genau eingewogen und zur Bestimmung des ausgeblühten Herbizidanteils kurzzeitig mit Methanol abgewaschen. Nach dem Trocknen erfolgte eine achtstündige Extraktion des Folienstücks mit Chloroform. Die in erheblicher Menge mitgelösten Polymeranteile wurden aus dem Extrakt durch abwechselndes Einengen und Zugabe von Methanol ausgefällt und abfiltriert. Die Atrazingehalte im verbleibenden Filtrat und in der methanolischen Waschlösung wurden mit HPLC bestimmt (Säule: 250 mm × 4,6 mm Ø, Hypersil ODS 5 µm; Acetonitril/Wasser 45:55, pH 8,5 mit wässriger Ammoniaklösung eingestellt, 1,2 ml/min; UV-Detektor: 222 nm; quantitative Auswertung über Peakflächen gegen externen Standard). In gleicher Weise wurden die auf dem Versuchsfeld entnommenen Folienproben (1–5 g) analysiert.

### 2.5.2 Pflanzenproben

Die von den Spindeln gelösten Maiskörner aus dem Ertrag jeweils einer Parzelle wurden gemischt und bis zur Durchführung der Analysen tiefgekühlt gelagert. Jeweils 50 g der eingefrorenen Mischproben wurden zur Rückstandsuntersuchung in Anlehnung an eine Vorschrift von SPECHT und TILLKES (1980) vorbereitet. Nach dem Antauen wurden sie in einem Probenmischer unter Zusatz von 100 ml Aceton 3 min kalt extrahiert, mit 5 g Celite (Typ S45) versetzt und wiederum 3 min homogenisiert. Nach der Vakuumfiltration des Homogenisats wurde das Filtrat intensiv mit 10 g Natriumchlorid geschüttelt und anschließend mit 50 ml Dichlormethan einmal extrahiert. Der Extrakt wurde über 15 g Natriumsulfat vorgetrocknet, danach über eine Säule mit weiteren 15 g Natriumsulfat nachgetrocknet und schließlich vorsichtig zur Trockene eingeengt. Der Rückstand wurde mit 2 ml Essigsäureethylester/Cyclohexan 1:1 aufgenommen und davon 1 ml durch Gelpermeationschromatographie gereinigt (Säule: 90 cm × 0,9 cm Ø, Biobeads-S-X8, Essigsäureethylester/Cyclohexan 1:1, 1 ml/min). Aus dem Eluat

wurde nach 27 ml Vorlauf eine Fraktion von 20 ml geschnitten, die zur Trockene eingengt und mit 0,5 ml n-Hexan/Aceton 90:10 aufgenommen wurde. Diese Lösung wurde auf eine mit n-Hexan benetzte Kieselgelsäule (4 g Kieselgel reinst, Merck 7754, auf 5 % Wassergehalt eingestellt, 20 cm × 0,7 cm Ø) aufgetragen und eluiert mit (1) 25 ml n-Hexan, (2) 10 ml n-Hexan/Aceton 90:10, (3) 25 ml n-Hexan/Aceton 85:15. Das Atrazin wurde dabei in der Fraktion 37–47 ml eluiert. Nach dem Abziehen des Lösungsmittels wurde die Probe in 1 ml Methanol überführt und mit HPLC analysiert (siehe 2.5.1). Die Bestimmungsgrenze betrug 5 µg/kg, die Wiederfindung bei 50 µg/kg 82–88 %.

### 2.5.3 Bodenproben

Die Entnahme der Proben erfolgte mit einem Stockbohrer bis 10 cm Tiefe in ca. 20 Punkten je Parzelle (1984: 0–25 cm, lediglich Stichproben aus einem Block). Im Versuchsjahr 1986 wurden gezielt Bodenproben aus den Pflanzenzwischenräumen und unmittelbar im Bereich der Folienöffnungen entnommen und getrennt analysiert. Die bis zur analytischen Bearbeitung tiefgefrorenen Proben wurden nach dem Auftauen durch ein Sieb mit 2 mm Maschenweite gestrichen und gründlich gemischt. 100 g der Mischprobe (1984: 50 g) wurden mit 300 ml Methanol 24 h extrahiert. Ein weiterer Probenanteil diente zur Bestimmung der Bodenfeuchte durch achtstündiges Trocknen bei 120°C. Der Methanolextrakt wurde auf etwa das halbe Volumen eingengt, filtriert und danach das restliche Lösungsmittel schonend abgezogen.

Die weitere Probenaufbereitung mit GPC und die quantitative Bestimmung der Rückstände folgte dem in 2.5.2 beschriebenen Verfahren, das Clean-up über Kieselgel konnte jedoch entfallen. Bei einer Ausgangskonzentration von 50 µg/kg Atrazin im feuchten Boden (ca. 15 % durchschnittlicher Wassergehalt) wurden Wiederfindungsraten von 75 %–93 % bei einer Nachweisgrenze von 5 µg/kg (1984: 10 µg/kg) ermittelt.

## 3 Ergebnisse

### 3.1 Freisetzung des Atrazins

In den Tabellen 2 bzw. 1 sind die vor Versuchsbeginn bestimmten effektiven Konzentrationen von Atrazin in den herbiziden Folien und die daraus errechneten Aufwandmengen für alle Versuchszeiträume aufgeführt. Es ist ersichtlich, daß der Wirkstoff bereits bei Versuchsbeginn in zumeist überwiegenden Anteilen auf der Oberfläche der Folien ausgeblüht war. Bei den mit Atrazin höher dotierten Folienvarianten war dies auch visuell in Form eines sehr feinkristallinen, relativ fest anhaftenden Überzugs zu erkennen. Diese relativ starke Tendenz zum „blowing-out“ war auch durch Herstellung einer Folie (Variante 8) aus einem umgranulierten Masterbatch im Versuchsjahr 1985 nicht deutlich abzuschwächen. Die Freisetzung der Hauptmenge des Wirkstoffes (inkorporierte und ausgeblühte Anteile zusammengefaßt) erstreckte sich bei allen Konzentrationsvarianten in den Versuchsjahren 1984 und 1985 über einen Zeitraum von etwa 3 Wochen (Tab. 3). Die tendenziell schwankenden Ergebnisse der späteren Termine bei den 0,5-%-Folien resultieren aus der Schwierigkeit, repräsentative Folienproben zu erhalten. Die Folienvariante 8 (1985) zeigte in den ersten 10 Tagen eine wesentlich ausgeprägtere Wirkstoffretardation als die ohne Umgranulation erzeugte Variante 7, was auf stärkere Wechselwirkungen des allerdings ebenfalls relativ geringen inkorporierten Wirkstoffanteils mit der polymeren Matrix hinweisen könnte.

Der erhöhte Niederschlag 1986 in den ersten 10 Tagen nach Versuchsbeginn von 65 mm<sup>2)</sup> bewirkte offenbar die schnellere Ablösung des ausgeblühten Wirkstoffanteils von den Folienoberflächen im Vergleich zu den Vorjahren (1984: 14,7 mm; 1985: 40,9 mm), die wiederum untereinander bei vergleichbaren Versuchsvarianten eine entsprechende Abstufung erkennen lassen.

2) Agrarmeteorologische Beratungs- und Forschungsstelle Weißenstephan

Tab. 2. Wirkstoffkonzentrationen der Mulchfolien mit inkorporiertem Atrazin

Table 2. Concentrations of active substance in mulch films with incorporated atrazine

Nominal	% Atrazin, bezogen auf Foliengewicht ausgeblüht					
	effektiv gesamt 1984	1985	1986	1984	1985	1986
0,025	—	—	0,021	—	—	0,001
0,05	—	0,051	0,038	—	0,051	0,001
0,1	0,093	0,112	0,091	0,020	0,010	0,005
0,2	0,152	0,125	0,163	0,102	0,072	0,084
0,5	0,442	0,527	—	0,380	0,399	—
0,5 <sup>1)</sup>	—	0,436	—	—	0,371	—
1,0	0,659	—	—	0,570	—	—

1) umgranuliert

Tab. 3. Relative Abnahme der Atrazinkonzentration in den exponierten Probefolien

Table 3. Relative decrease of atrazine concentration in the exposed test films

Zeit (d)	Nominale Wirkstoffkonzentration in den Folien (%)						
	0,025	0,05	0,1	0,2	0,5	0,5 <sup>2)</sup>	1,0
Beginn	100 <sup>1)</sup>	100	100	100	100	100	100
<b>1984</b>							
6	—	—	34,4	36,5	47,0	—	36,5
27	—	—	0,8	0,9	5,2	—	0,6
57	—	—	0,2	0,2	0,1	—	0,3
<b>1985</b>							
2	—	37,5	35,4	58,4	25,8	48,4	—
5	—	23,3	29,5	55,2	23,0	43,1	—
7	—	18,9	19,6	27,2	17,8	30,0	—
11	—	15,0	7,0	9,6	7,2	13,5	—
19	—	2,9	1,7	2,9	11,0	2,5	—
41	—	0,4	0,4	1,0	5,1	5,0	—
<b>1986</b>							
4	17,7	24,6	7,2	9,4	—	—	—
9	8,7	3,9	1,3	0,7	—	—	—
12	0,9	0,5	0,3	0,1	—	—	—

1) bezogen auf effektive Wirkstoffkonzentrationen (s. Tab. 2)

2) umgranuliert

### 3.2 Vegetationsperiode 1984

Die Ergebnisse des Anbauversuchs 1984 eigneten sich nur in beschränktem Maße zu einer differenzierenden Bewertung der zu erprobenden Methode. Während der ersten 2 Wochen nach Versuchsbeginn (14. 6.) wurde bei allen Versuchsvarianten das Auflaufen von Unkräutern beobachtet, die jedoch sämtlich im Verlaufe von weiteren 1–2 Wochen bei den mit Atrazin behandelten Varianten abstarben. Dieser Zustand blieb bis zum Erntezeitpunkt erhalten. Das in den Parzellen der Varianten 1 und 2 kräftig gewachsene Unkraut wurde nach ca. 11 Wochen ohne quantitative Erfassung mechanisch entfernt. Die Entwicklung der gesäten Indikatorpflanzen verlief in entsprechender Weise.

Der Ertrag an marktfähigen Kolben ist in Tabelle 4 aufgeführt. Es ist ersichtlich, daß die Art der Herbizidbehandlung keinen eindeutigen Einfluß auf die Ertragszahlen hatte, die Folien

Tab. 4. Erträge an marktfähigen Zuckermaiskolben (1984–1986)  
 Table 4. Yields of marketable sweet corn cobs (1984–1986)

Versuchs- variante	Durchschnittserträge in kg/Variante (Frischgewicht)		
	1984 s	1985 s	1986 s
1	0,684±0,146	1,265±0,630	1,957±0,868
2	3,049±0,369	5,150±0,660	4,340±0,529
3	—	—	4,754±0,306
4	—	5,250±0,389	4,697±0,513
5	3,464±0,739	5,250±0,989	4,656±0,539
6	3,446±0,601	5,150±0,487	5,056±0,721
7	3,261±0,367	4,825±0,746	—
8	—	5,050±0,882	—
9	3,419±1,127	—	—
10	—	—	4,847±0,650
11	—	5,425±1,281	4,799±0,356
12	3,254±0,319	5,625±0,969	5,004±0,550
13	—	5,075±1,027	5,044±0,557
GD <sub>0,1%</sub>	1,695	2,345	1,584
GD <sub>5%</sub>	0,908	1,292	0,873

mulchung an sich jedoch zu signifikant höheren Ernteaussbeuten gegenüber der ungemulchten Kontrollvariante führte, obwohl deren Erntetermin wegen der verzögerten Reifung etwa 2 Wochen später angesetzt war. Die ungemulchten Maispflanzen waren von deutlich schwächerem Wuchs und bis zu dessen Entfernung von hoch wucherndem Unkraut umschlossen. Die Unkrautkonkurrenz bei Variante 2 konnte dagegen – offenbar auf Grund der mechanischen Suppression durch die Folie – den wuchsfördernden Effekt der Mulchfolie nicht absicherbar schwächen.

### 3.3 Vegetationsperiode 1985

Die in dieser Vegetationsperiode (Versuchsbeginn 13. 6.) vorgenommenen Änderungen in der Versuchsgestaltung (siehe Tab. 1) und der auftretende sehr kräftige Unkrautwuchs führten zu einem im Vergleich mit dem Vorjahr wesentlich besser interpretierbaren Ergebnis. Wie aus Tabelle 5 hervorgeht, bewirkte die bloße Anwendung der Mulchfolie in der herbizidfreien Behandlungsvariante 2 eine hochsignifikante Hemmung des Unkrautwachstums. Die herbizide Wirkung der atrazinhaltigen Folienvarianten war bereits bei der geringsten Wirkstoffkonzentration gegenüber den Kontrollen 1 und 2 absicherbar, wogegen sie sich untereinander nicht signifikant unterschieden. Auf den Versuchspartellen mit konventioneller Voraufspritzung war ebenfalls ein signifikant geringerer Unkrautbesatz festzustellen; die Ergebnisse weisen jedoch auf eine geringere Wirkung als bei der Foliapplikation vergleichbarer Herbizidaufwandmengen hin.

Die als Indikatorpflanzen gezielt gesäten Mischunkräuter – im wesentlichen Raps (*Brassica napus* L.), Gänsedistel (*Sonchus arvensis* L.) und Ackersenf (*Sinapis arvensis* L.) – wurden noch in weit stärkerem Maße als die natürliche Unkrautflora schon durch die Bedeckung mit herbizidfreier Mulchfolie reduziert. Die herbiziden Behandlungsvarianten führten mit Ausnahme einzelner Pflanzen in Variante 8 zur vollständigen Unkrauteliminierung. Von den

Tab. 5. Einfluß der Herbizidbehandlung auf die natürliche Unkrautflora und Indikatorsaaten nach 17 Wochen (1985) bzw. 14 Wochen (1986) (Frischgewichte,  $\bar{x}$  g/Parzelle)  
 Table 5. Influence of herbicide treatment on natural weed growth and indicator plants after 17 weeks (1985) respectively 14 weeks (1986) (fresh weights,  $\bar{x}$  g/plot)

Versuchs- variante	Natürliche Verunkrautung		Weißkohl		Kresse		Salat		Misch- unkräuter	
	1985	1986	1985	1986	1985	1986	1985	1986	1985	1986
	s	s	s	s	s	s	s	s	s	s
1	11400±3014	9546±2368	475±330	894±443	500±216	508±95	0	0	6825±2392	4042±819
2	3360±1936	3107±1308	0	0	0	0	0	0	225±330	0
3	—	0	—	0	—	0	—	0	—	0
4	100±108	0	0	0	0	0	0	0	0	0
5	87±117,5	0	25±50	0	0	0	0	0	0	0
6	12±25	0	0	0	0	0	0	0	0	0
7	0	—	0	—	0	—	0	—	0	—
8	0	—	0	—	0	—	0	—	0	—
9	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
10	—	0	—	0	—	0	—	0	—	0
11	787±1280	235±470	0	0	0	0	75±150	0	0	0
12	775±1319	0	0	0	0	0	0	0	125±150	0
13	125±250	0	100±200	0	0	0	0	0	0	0

anderen Indikatorpflanzen waren lediglich Kohl und Kresse in den ungemulchten Parzellen zu größeren Beständen herangewachsen (Tab. 5).

Ein Einfluß des Versuchsparameters Herbizidbehandlung auf die Erträge an marktfähigen Kolben von den gemulchten Parzellen war wie im Vorjahr nicht nachzuweisen. Die absoluten Ernteausbeuten waren jedoch wesentlich verbessert und wiederum hochsignifikant höher als die der ungemulchten Kontrollvariante.

### 3.4 Vegetationsperiode 1986

Auf Grund der im vorangegangenen Versuchsjahr 1985 festgestellten stark herbiziden Wirkung auch der Folie mit geringster Konzentration inkorporierten Atrazins wurde nochmals die Staffelung der Konzentrationsvarianten in Richtung kleinerer Werte modifiziert. Der Versuchsbeginn lag gegenüber den Vorjahren um ca. einen Monat früher (21. 5). Trotz der vorgenommenen Änderungen ergab sich eine mit den vorangegangenen Versuchsperioden vergleichbare Wirkung auf die Unkrautflora (Tab. 5). Zum Versuchsende waren alle mit Atrazin behandelten Versuchspartzen mit Ausnahme eines geringen Restbestandes auf einer der gespritzten Flächen (Variante 11) unkrautfrei.

Ähnlich stark wurde die Entwicklung der Indikatorpflanzen beeinträchtigt. In den herbiziden Versuchsvarianten wuchsen zwar noch bis zu 2–3 Wochen nach Versuchsbeginn diverse Gräser aus der Testsaatzzone „Mischunkräuter“, die jedoch nach weiteren ca. 7 Wochen, ebenso wie alle anderen Testsaaten, auch bei der herbizidfreien Kontrolle 2 abgestorben waren.

Die Ernteerträge beliefen sich trotz vereinzelt aufgetretenen Maisbeulenbrandes auf annähernd gleiche Höhe wie im Vorjahr und bestätigten die hochsignifikant wachstumsfördernde Wirkung der Folienmulchung unabhängig von der Art der Herbizidbehandlung (Tab. 4).

Tab. 6. Atrazinrückstände in Bodenproben der Versuchsflächen 1984–1986 ( $\times \mu\text{g/kg}$  in Bodentrockenmasse)Table 6. Residues of atrazine in soil samples of test plots 1984–1986 ( $\times \mu\text{g/kg}$  in soil dry matter)

Versuchs- variante	1984 <sup>1)</sup>	1985	Zwischenraum	1986	Pflanzöffnung
		s	s		s
1	n.b. <sup>2)</sup>	5 $\pm$ 4		0	
2	n.b.	6 $\pm$ 2		0	
3	–	–	8 $\pm$ 7,1		3,5 $\pm$ 4,0
4	–	18 $\pm$ 5	22 $\pm$ 14,2		26 $\pm$ 5,8
5	10	40 $\pm$ 8	34 $\pm$ 25,6		45 $\pm$ 10,0
6	23	74 $\pm$ 12	79 $\pm$ 34,0		102 $\pm$ 28,0
7	59	176 $\pm$ 43		–	
8	–	155 $\pm$ 21		–	
9	147	–		–	
10	–	–	10 $\pm$ 9,8		37 $\pm$ 26,7
11	–	22 $\pm$ 3	23 $\pm$ 4,5		13 <sup>3)</sup>
12	13	38 $\pm$ 10	53 $\pm$ 17,7		9 <sup>3)</sup>
13	–	92 $\pm$ 36	175 $\pm$ 79,4		79 <sup>3)</sup>

1) Proben aus einem Parzellenblock

2) nicht bestimmt

3) nur Stichproben

### 3.5 Rückstandsanalysen

Die Analyse der Maiskörner aus den 3 Erntejahrgängen erbrachte im allgemeinen keine Hinweise auf Atrazinrückstände. Lediglich einzelne Proben schienen das Herbizid in Konzentrationen von maximal bis zu 15  $\mu\text{g/kg}$  unabhängig von der Art der Parzellenbehandlung zu enthalten; ein eindeutiger positiver Nachweis für Atrazin war jedoch auch in diesen Fällen nicht zu führen, da bei empfindlicher Detektoreinstellung störende Überlagerungen mit benachbarten Chromatogrammpeaks auftraten.

Die Ergebnisse der Bodenanalysen (Tab. 6) waren dagegen für alle Versuchsjahre und insbesondere 1985 und 1986 gut mit den variierten Versuchsgliedern korrelierbar. Bei vergleichbaren Aufwandmengen wurden sowohl bei der Folienapplikation als auch in den konventionell behandelten Versuchsflächen in der Größenordnung vergleichbare Bodenrückstände von Atrazin gefunden. Die zumeist niedrigeren Werte beim Folienverfahren könnten – bei aller gebotenen Vorsicht – eine Tendenz zu verringerter Rückstandsbildung andeuten.

Bei der getrennten Erfassung der Bodenrückstände 1986 wurden an den Standplätzen der mit den herbiziden Folien gemulchten Pflanzen mit Ausnahme der Variante 3 höhere Atrazinkonzentrationen festgestellt als in den Zwischenräumen, wogegen sich bei den konventionellen Versuchsvarianten mit Ausnahme der Variante 10 eine entgegengesetzte Situation zeigte. Dieses Ergebnis weist auf die konzentrierte Einspülung des bei Niederschlägen von der Oberfläche der herbiziden Mulchfolien gelösten Wirkstoffes in die Pflanzöffnungen hin.

## 4 Diskussion

Die bei den zuvor beschriebenen Versuchen festgestellte Neigung des in die Folien inkorporierten Atrazins bei Konzentrationen von etwa  $< 0,1\%$  relativ rasch auf der Folienoberfläche auszublühen, wirkt sich mit großer Wahrscheinlichkeit verkürzend auf die Dauer der Herbizidfreisetzung aus.

Diese Erscheinung beruht auf dem bei Atrazin offenbar energetisch besonders günstigen Übergang der Wirkstoffmoleküle aus der molekulardispersen Verteilung in der EVA-Matrix in den hochgeordneten kristallinen Zustand. Die dadurch eintretende Wirkstoffverarmung in den oberflächennahen Bereichen des Polymeren wird durch Nachdiffusion aus dem Folieninnern teilweise kompensiert, so daß das Kristallwachstum bis zum Erreichen eines Gleichgewichtszustandes mit der Rückdiffusion in die Matrix fortschreiten kann. Der gesamte Vorgang muß somit zunächst durch Bildung von Kristallisationskeimen auf der Folienoberfläche induziert werden. Dies kann neben der Impfwirkung kleiner substanzidentischer Wirkstoffkristallite durch Anlagerung von Staubpartikeln und leichte mechanische Beschädigungen, z. B. Kratzer, initiiert werden. Kleine Hohlräume wie Luftblasen und Falten innerhalb eines Folienwickels wirken sich in gleicher Weise aus. Für diesen Effekt wird die Abscheidung aus den mit Wirkstoffdampf gesättigten, eingeschlossenen Gasvolumina als ursächlich angesehen (BAHADIR 1988).

Eine dichte, hohlraumfreie Wicklung frisch extrudierter Folien verhindert dementsprechend weitgehend ein Ausblühen des inkorporierten Wirkstoffes zwischen den einzelnen Folienlagen, da durch deren dichten Kontakt eine quasi monolithische Struktur entsteht. Bedingt durch die erforderliche Handhabung bei der Herstellung ausreichend großer Folienflächen war es jedoch nicht möglich, Einwirkungen auf die Folie, die wie beschrieben das Ausblühen des Atrazins induzieren können, gänzlich zu vermeiden.

Die Dauer der Wirkstoffabgabe wird bei einer ausgeprägten vorzeitigen Migration an die Folienoberfläche zwangsläufig stärker von Witterungseinflüssen abhängig, d. h. in der Regel verkürzt, wie in der anfänglich niederschlagsreichen Versuchsperiode 1986 zu beobachten war. Zu dem verbliebenen Retardationseffekt trug sicher die relativ geringe Wasserlöslichkeit des Atrazins (70 mg/l, 20°C) bei. Die Ablösung mit Wasser ist auch bei Folien mit homogener Wirkstoffverteilung ein entscheidender Freisetzungsmechanismus, doch tritt die erforderliche Nachdiffusion aus der Matrix als geschwindigkeitsbeeinflussender Faktor in Erscheinung. In Modellrechnungen konnte gezeigt werden, wie selbst beim Fehlen von Niederschlägen eine Entleerung des Wirkstoffinventars über den Transport mit abtropfendem Kondenswasser, das sich gewöhnlich stets unter den Folien bildet, in Richtung auf das Pflanzen/Bodensystem möglich ist (BAHADIR 1988). Ein quantitativ bedeutender direkter Übergang von Atrazin in die Gasphase, der besonders an der Folienoberseite zu unkontrollierten Verlusten führen müßte, ist wegen des geringen Dampfdrucks des Herbizids von  $4 \times 10^{-5}$  Pa (20°C) nicht zu erwarten, wie aus Untersuchungen von KRAXENBERGER et al. (1987) an Folien mit dem inkorporierten, ähnlich schwerflüchtigen Triazinherbizid Desmetryn ( $1,3 \times 10^{-4}$  Pa bei 20°C) gefolgert werden kann. Die noch bei den Folienkonzentrationen von 0,05 % und 0,025 % Atrazin zu beobachtende starke herbizide Wirkung läßt eine weitere Reduzierung der derart applizierten Aufwandmengen als möglich erscheinen. Dies wäre auch im Hinblick auf die für eine extensive praktische Anwendung sicherlich erforderliche Herabsetzung der Folienstärke von Bedeutung. Das Freisetzungsprofil des Herbizids scheint sich mit den praktischen Erfordernissen gut zu decken. Der vollständige Wirkstoffaustritt innerhalb von 3–4 Wochen und das sich parallel aufbauende Bodendepot bieten zunächst einen effektiven Schutz der jungen Kultur von Unkrautkonkurrenz. Zu einem späteren Entwicklungszeitpunkt kommt ergänzend die Abschattung durch die heranwachsenden Maispflanzen selbst hinzu.

Eine vergleichbare wenn auch in der Tendenz etwas weniger effektive Unkrautbekämpfung war auf den konventionell behandelten Parzellen ebenfalls mit Aufwandmengen unterhalb des praxisüblichen Mindestwertes (0,48 kg Wirkstoff/ha) möglich. Bei einer großflächigen Wirkstoffausbringung in der Praxis ist allerdings u. U. mit höheren Verlusten durch Windverdriftung zu rechnen.

Bedingt durch die mechanische Unterdrückung und thermische Effekte bei starker Sonneneinstrahlung – letztere erkennbar an den bevorzugt überlebenden wärmeresistenten Unkrautspezies wie z. B. Hühnerhirse (*Echinochloa crus-galli* L. Pal. Beauv.) wurde auch unter den

herbizidfreien, gemulchten Kontrollvarianten das Unkrautwachstum soweit gehemmt, daß keine Ertragsverluste eintraten. Dieses Ergebnis legt den Gedanken an einen völligen Verzicht auf Herbizide nahe. Bei den in Maiskulturen verwendeten wesentlich dünneren Mulchfolien (15–20  $\mu\text{m}$ ) besteht jedoch ohne Herbizideinsatz die Gefahr der Perforation und Reißbildung durch den Druck der auflaufenden Unkräuter; außerdem wäre in der folgenden Vegetationsperiode mit einem vermehrten Unkrautbesatz zu rechnen. Auch würde die Abschattung des Bodens durch die Unkrautvegetation dem beabsichtigten Erwärmungseffekt zuwiderlaufen.

Die Rückstandsfreiheit der geernteten Maiskörner und das Fehlen beobachtbarer phytotoxischer Effekte auch bei den höchsten der applizierten Aufwandmengen von Atrazin weist auf die hohe Effizienz der dem Mais eigenen physiologischen Fähigkeit zum Abbau von Chlortriazininen hin (WEGLER und EUE 1970).

Auch der durch die Untersuchungen der Bodenrückstände 1986 bestätigte vermehrte Wirkstoffeintrag am unmittelbaren Pflanzenwuchsort bei den herbiziden Mulchfolien blieb daher ohne erkennbare negative Auswirkungen. Eine gleichmäßigere Verteilung des Herbizids ist allerdings anzustreben und durch geeignete Maßnahmen wie z. B. zusätzliche Perforationen der Mulchfolien durch Löcher oder Schlitze mit geringer Flächendichte leicht zu verwirklichen. Zusammenfassend kann festgestellt werden, daß in den durchgeführten Feldversuchen eine wirksame Unkrautbekämpfung in Zuckermaiskulturen durch Applikation von transparenten, atrazinhaltigen Mulchfolien schon mit verhältnismäßig geringen Aufwandmengen erreicht wurde, ohne daß bereits eine untere Wirkungsschwelle zu erkennen war. Die Kombination von gleichzeitiger Folienverlegung und Unkrautbekämpfung reduziert den Arbeitsaufwand bei der Feldbestellung.

Eine abschließende, eindeutige Beurteilung, ob bezüglich des Wirkstoffeinsatzes und der Rückstandsbildung im Boden genügende Vorteile gegenüber dem konventionellen Applikationsverfahren bestehen, läßt sich aus den Versuchsergebnissen noch nicht ableiten. Auch war es in diesem Rahmen nicht durchführbar, Kombinationen des Herbizids mit anderen Polymeren im Hinblick auf eine Verringerung der Wirkstoffausblühung herzustellen und zu untersuchen, oder andere Wirkstoffe einzubeziehen.

Ergänzend ist zu erwähnen, daß zwischenzeitlich die Realisierbarkeit der großtechnischen Herstellung (500 kg) Atrazin enthaltender Mulchfolie (15  $\mu\text{m}$  Stärke) auf einer industriellen Folienblasanlage gezeigt werden konnte. Diese Folie wurde unter Praxisbedingungen nach bisherigen Informationen erfolgreich erprobt.

## Literatur

- BAHADIR, M.: Polymere Depotformulierungen von Pestiziden. – Habilitationsschrift, Techn. Univ. München-Weihenstephan 1988.
- BAHADIR, M., G. PFISTER, R. HERRMANN, P. MOZA: Pestizide Polymere, 2. – Angew. Makromol. Chem. **113**, 139–148, 1983.
- BAHADIR, M., G. PFISTER, W. LORENZ, R. HERRMANN, F. KORTE: Feldversuche zur Unkrautbekämpfung im Weißkohlanbau mit Desmetryn enthaltenden Bedeckungs- und Mulchfolien. – Z. PflKrankh. PflSchutz **94**, 34–45, 1987.
- HANRAS, J. Ch.: Agricultural and horticultural use for photodegradable polyethylene (LDPE) films. – Plasticsculture **41**, 43–58, 1979.
- KRAXENBERGER, M., G. PFISTER, M. BAHADIR: Release routes of incorporated desmetryn from EVA-films. An example for the behavior of low volatility additives in polymers under outdoor conditions. – J. appl. Polym. Sci. **34**, 2069–2077, 1987.
- KROMER, K. H.: Maisanbau mit Folie – warum, wie, wo? – Mais-Inf., Sonderausgabe, Herausg. F. Harms, Herford 1980.
- KROMER, K. H.: Intensivierung mit Mulchfolie. – Gemüse **18**, 278–282, 1982.
- KROMER, K. H., M. ESTLER: Maisanbau mit Folie. – Landtechnik **36**, 291–299, 1981.

- KROMER, K. H., K. FREESE: Mais mit Folie anbauen? – Mitt. dt. LandwGes. **85**, 410–413, 1980.
- MILDE, G., P. FRIESEL: Grundwasserqualitätsbeeinflussungen durch Anwendung von Pflanzenschutzmitteln. – In G. MILDE, P. FRIESEL (Herausg.): Grundwasserbeeinflussung durch Pflanzenschutzmittel. Schriftenreihe des Vereins für Wasser-, Boden- und Lufthygiene, Hrsg. R. LESCHBER und G. VON NIEDING, **68**, 11–34, Gustav Fischer, Stuttgart – New York 1987.
- PFISTER, G., M. BAHADIR: Pestizide Polymere, 3. – Angew. Makromol. Chem. **119**, 147–157, 1983.
- SMITH, N. J.: Silt mulch. – Am. Veg. Grow. **21**, 13–14, 1973.
- SPECHT, W., M. TILLKES: Gaschromatographische Bestimmung von Rückständen an Pflanzenbehandlungsmitteln nach Cleanup über Gel-Chromatographie. – Fresenius Z. analyt. Chem. **301**, 300–307, 1980.
- WEGLER, R., L. EUE: Herbizide. – In R. WEGLER (Herausg.): Chemie der Pflanzenschutz- und Schädlingsbekämpfungsmittel, Bd. II. Springer Verlag, Berlin–Heidelberg–New York 1970.