

198 - Hunsche, M.; Alexeenko, A.; Noga, G.
Rheinische Friedrich-Wilhelms-Universität Bonn

Deposit characteristics, retention, and rainfastness of selected copper salts as influenced by tank-mix adjuvants

Application of copper fungicides is still an integrative component of the control strategy of apple scab (*Venturia inaequalis*). In response to general environmental concerns and strong regulatory mechanisms, the use of copper for pathogen control is facing an overall and intensive optimization process. Strategies for reduction of the copper use include the reduction of active ingredient (a. i.) concentration, development of new commercial products, timing of application, and improvement of spray solutions with adjuvants. As shown in the past, tank-mix adjuvants might induce distinct retention and rainfastness of organic fungicides resulting in a differentiated biological efficacy.

Hence, the purpose of this study was to investigate the influence of six selected rapeseed (RSO), linseed (LSO), and soybean (SBO) oil ethoxylates on deposit characteristics, retention, rainfastness, and biological efficacy of copper oxychloride (Cu-Ox) and copper hydroxide (Cu-Hyd). Characteristic of the adjuvants is the rather hydrophobic or rather hydrophilic property provided by a distinct ethoxylation degree of the hydrophilic chain. Studies were conducted on apple seedlings sprayed with a laboratory application device, which were thereafter exposed from zero (control) to 5 mm heavy rain (5 mm/h) in a rain simulator under controlled conditions after a drying time of three hours. In parallel, modifications of deposit properties after a controlled rewetting as well as the dynamics of a. i. desorption from the leaf surface were evaluated. Deposit structures were examined qualitatively by scanning electron microscopy (SEM) and quantitatively by energy dispersive x-ray microanalysis (SEM-EDX). Finally, the Cu-load on control and rain-exposed leaves was linked to the development of apple scab.

According to our results, 1 mm heavy rain removes 59 % of the original Cu-Ox and 35 % of the Cu-Hyd deposited on the leaves. After 5 mm rain, copper losses of about 70 % were observed for both Cu-Ox and Cu-Hyd. The tested adjuvants had a strong impact on the surface tension of the spray solutions, resulting in distinct Cu retention on the seedling leaves. This observation was confirmed by quantification of droplet spread area, whereas the area effectively covered with copper ions remained unchanged. The rewetting of the original deposit induced a spatial redistribution of adjuvants and active ingredient; however, the area effectively covered with Cu did not change significantly. Irrespective of adjuvants and rewetting, Cu-Ox had a larger area covered with a. i. than Cu-Hyd, inducing a lower retention of this compound when sprayed to the apple seedlings at high application volumes. Concerning the rain-induced losses, none of the tested adjuvants was able to increase significantly the rainfastness of Cu-Hyd. In case of Cu-Ox, rain-induced removal was reduced by the more hydrophobic adjuvants RSO 5, SBO 10, and LSO 10. In general, only a weak correlation between Cu-load, rainfastness, and biological efficacy was observed.

199 - Schoenmuth, B.¹⁾; Schenke, D.²⁾; Scharnhorst, T.¹⁾; Büttner, C.¹⁾; Pestemer, W.¹⁾

¹⁾ Humboldt-Universität zu Berlin; ²⁾ Julius Kühn-Institut

Ein zuverlässiges Transpirationstestsystem zur Phytotoxizitätstestung von Xenobiotika

Reliable plant transpiration test system for phytotoxicity testing of xenobiotics

Phytotoxicity may not only be a problem concerning fertilizers or plant protection products but is also of interest regarding abiotic influence of environmental hazardous chemicals on plants.

Many phytotoxicity test systems, currently used, suffer from the problem, that the time course of phytotoxic effects cannot be displayed without high expense parallel plant test series. Often endpoint parameters like fresh mass, dry mass, shoot, and/or root elongation are measured. Where the test time period is wilfully set, e.g. two to six weeks, sometimes misinterpretations of transient effects, like temporally occurring hormesis are observed. In some standard phytotoxicity test systems environmental chemicals are mixed into soil or other growth substrates. Here, binding to the soil humic matrix and absorption to clay minerals may bring about some difficulties for interpretation since nominal concentration applied and effective concentration may differ. Thus, bioavailability of the xenobiotic tested is often not assessable.

Furthermore, single application of a substance to be tested at a distinct date may reflect the natural conditions regarding the use of plant protection agents. For other environmental chemicals, which persist for many years in soils like e.g. explosive residues, a repeated after-delivery from hot spot sources of the phytotoxic substance occurs. Consequently, here a test system is required which allows a repeated pollutant application with freshly prepared aqueous solutions of test substances.

We present a plant test system useably for herbaceous plants (cress) and deciduous trees (willow), where (evapo-)transpiration is recorded discontinuously by simple gravimetric quantification. Time dependent transpiration decline is used as a measure for phytotoxicity. Application of water solved test substances via glass fibre wicks allows the time specific calculation of the applied mass of the respective xenobiotic. Examples are presented where explosive specific compounds like 2,4,6-trinitrotoluene (TNT) and hexahydro-1,3,5-trinitro-1,3,5-triazine (RDX), are tested.

200 - Bischoff, G.
Julius Kühn-Institut

Chemische Bienenuntersuchung – Details des neuen Verfahrens und ausgewählte Ergebnisse seit 2008

Chemical bee investigation – Details of the new procedure and selected results since 2008

Nach Vergiftungsfällen von Bienen gehen in der chemischen Untersuchungsstelle verschiedenste Proben (Bienen, Pflanzen, Pollen oder Futter aus Waben u. a.) für die Rückstandsanalyse ein. Die Probenextrakte werden mit einer Multimethode (ChemElut-Methode) auf zurzeit 240 Wirkstoffe geprüft, die vorrangig in Pflanzenschutzmittelpräparaten enthalten sind. Die Stoffpalette beinhaltet neben den zugelassenen auch nicht mehr zugelassene und weitere ausgewählte bienentoxische Wirkstoffe sowie Substanzen, die in der Imkerei zum Einsatz kommen können. Bei der Aktualisierung der Stoffauswahl wird das Augenmerk nicht nur auf das Inland sondern auch auf Nachbarländer gerichtet, soweit die Daten zugänglich sind. Zur Kontrolle der Gesamtanalyse werden jeder Probe zu Beginn der Aufarbeitung zwei deuterierte Pflanzenschutzmittelwirkstoffe (Surrogate) zugesetzt und auch bei der chromatographischen Messung werden deuterierte interne Standards verwendet. Identifizierung und Quantifizierung der Substanzen erfolgen mit massenspektrometrischen Methoden, für die seit 2007 modernste Messtechnik zur Verfügung steht (LC/MS/MS: API 4000 QTRAP, ESI positiv/negativ; GC/MS: DSQ II, NCI/EI). Der zeitaufwändigste Arbeitsschritt der chemischen Untersuchung liegt in der Auswertung der Messergebnisse. Die identifizierten Substanzen werden unter Verwendung von Matrix-Standards und der deuterierten internen Standards quantifiziert. Der Gehalt nachgewiesener Wirkstoffe wird seit 2008 auf dem Befund der chemischen Untersuchung aufgeführt.

Die rückstandsanalytische Multimethode wird laufend optimiert und überprüft, z. B. nach Aufnahme neuer Wirkstoffe ins Untersuchungsprogramm. Die Wiederfindungsraten für die Insektizide/Akarizide liegen zwischen 70 % und 110 % mit relativen Standardabweichungen kleiner 20 % (Zusatzniveaus: 0,020 mg/kg und 0,050 mg/kg). Die für die sichere Identifizierung sehr toxischer Wirkstoffe (z. B. Beta-Cyfluthrin, Clothianidin, Imidacloprid) erforderlichen Nachweis-grenzen im Bereich kleiner 0,010 mg/kg Bienen werden problemlos erreicht.

Nach dem hohen Probenaufkommen im Jahr 2008 aufgrund des massiven Bienensterbens in Baden-Württemberg wurden Maßnahmen ergriffen, um schneller Ergebnisse liefern zu können. Die Laborkapazität wurde erweitert, weitere Auswertplätze schneller eingerichtet und die Abläufe insgesamt optimiert. Dies zeigte bereits 2009 Wirkung, und im laufenden Untersuchungsjahr werden eingesandte Proben erstmals ohne Verzögerung analysiert.

Im Untersuchungsjahr 2008 wurden insgesamt 461 Proben, darunter 221 Bienenproben, chemisch untersucht. In den Bienenproben wurden 35 verschiedene Insektizide/Akarizide identifiziert. Die meisten Positivbefunde gab es für Clothianidin (106, 48 % der Proben), Thiacloprid (71, 32 %), Methiocarb (26, 12 %), Fipronil (21, 10 %), Dimethoat (18, 8 %), Omethoat (13, 6 %), Chlorpyrifos (13, 6 %) und Tebufenozid (13, 6 %). Insgesamt wurden 126 verschiedene Wirkstoffe in allen Probenmaterialien gefunden.

In 2009 gingen 292 Proben im Labor ein, darunter 150 Bienenproben, in denen 31 verschiedene Insektizide/Akarizide identifiziert wurden. Die meisten Positivbefunde gab es für Thiacloprid (37, 25 % der Proben), Clothianidin (21, 14 %), Chlorpyrifos (16, 11 %), Dimethoat (16, 11 %), Omethoat (15, 10 %), Fipronil (12, 8 %) und Lambda-Cyhalothrin (12, 8 %). Über alle Materialien summiert wurden 116 verschiedene Wirkstoffe gefunden. In beiden Jahren bildeten Rapsproben (2008: 53, 2009: 36) die größte Gruppe bei den eingesandten pflanzlichen Materialien.

Im laufenden Untersuchungsjahr gingen bis Ende Juni 190 Proben, darunter 107 Bienen- und 42 Rapsproben, im Labor ein.

Detaillierte Informationen zur Bienenuntersuchung finden sich unter: <http://bienen.jki.bund.de> (Themenportal „Bienen“).