

Aus der Arbeitsgruppe
„Biotechnischer Pflanzenschutz“
an der Professur für Organischen Landbau
der Justus-Liebig-Universität Giessen

Masterarbeit

**Analytische Laboruntersuchungen
zum Freisetzungverhalten von Sexualduftstoffen
der beiden Traubenwickler *Lobesia botrana* und *Eupoecilia ambiguella*
aus elektrogesponnenen Nanofasern**

Vergleich maßgeschneiderter Nanofaserdispenser mit handelsüblichen Dispensertypen

vorgelegt dem

Fachbereich 09
„Agrarwissenschaften, Ökotoxikologie und Umweltmanagement“
der Justus-Liebig-Universität Giessen

zur Erlangung des akademischen Grades des

Master of Science Pflanzenproduktion

B. Sc. Ira Lindner

Dezember 2009

Betreuer: Herr Prof. Dr. Leithold
Zweitprüfer: Herr Dr. Hein

Inhaltsverzeichnis

Abbildungsverzeichnis	IV
Tabellenverzeichnis	VII
Abkürzungsverzeichnis	VIII
1. Einleitung	1
1.1 Olfaktorische Wahrnehmung	1
1.2 Anwendung der chemischen Ökologie in der Schädlingsbekämpfung	1
1.3 Ausgangspunkt und Ziel der Arbeit	3
2. Zur Biologie von <i>Eupoecilia ambiguella</i> und <i>Lobesia botrana</i>	5
2.1 Vorkommen von <i>Eupoecilia ambiguella</i> und <i>Lobesia botrana</i>	5
2.2 Morphologie	6
2.3 Entwicklung von <i>Lobesia botrana</i> und <i>Eupoecilia ambiguella</i>	7
2.4 Schadbild	9
3. Bekämpfung – <i>Lobesia botrana</i> und <i>Eupoecilia ambiguella</i>	10
3.1 Chemische Bekämpfung	10
3.2 Regulierung mit Antagonisten und Produkten mikrobiologischen Ursprungs	12
3.3 Biotechnische Bekämpfung	12
3.3.1 Verfahrenstechniken	14
3.3.1.1 Prognoseverfahren („monitoring“)	14
3.3.1.2 Massenfang („mass-trapping“)	15
3.3.1.3 Paarungsstörung („mating disruption“)	16
4 Nanotechnologie	26
4.1 Anwendung und Chancen der Nanotechnologie	28
4.2 Anwendung in der Dispenserentwicklung	29
4.3 Risiken	32
4.4 Beurteilung durch verschiedene Interessengruppen	34
4.4.1 Wahrnehmung der Öffentlichkeit	35
4.4.2 ETC-Group ("action group on erosion, technology and concentration")	36
4.4.3 Friends of the Earth, Australien und USA	37
4.4.4 ICTA (International Center for Technology Assessment)	37

4.4.5	Greenpeace	38
4.4.6	BUND (Bund für Umwelt und Naturschutz Deutschland)	38
4.4.7	Stellungnahme zum aktuellen Fortschrittsbericht der NanoKommission	39
4.4.8	Umweltbundesamt	40
5	Material und Methoden	43
5.1	Closed-Loop-Stripping Analysis (CLSA)	43
5.2	GC-Analyse	45
5.2.1	Aussage des Chromatogramms	47
5.2.2	Injektor	50
5.2.3	Auswahl des Trägergases	51
5.2.4	Trennsäulen	54
5.2.5	Auswahl der stationären Phase	55
5.2.6	Detektor	56
5.3	Gravimetrische Bestimmung der Pheromonabgaberate im Windkanal	58
5.4	Verwendete Geräte und Hilfsmittel	61
5.4.1	Verwendete Dispenserformen	61
5.4.2	CLSA	62
5.4.3	Gaschromatographie	63
5.5	Statistik	64
6	Ergebnisse	65
6.1	Pheromonabgaberate des Dispensers RAK 1+2 der Firma BASF	65
6.2	Pheromonabgaberate der Isonet Dispenser der Firma Shin-Etsu Chemicals Co	70
6.3	Pheromonabgaberraten der verschiedenen Faservliese	75
6.3.1	Polyamid 6 - Faservlies	75
6.3.2	Celluloseacetat-Faservlies	76
6.3.3	Ecoflex-Faservlies	78
6.3.4	Diskussion: Pheromonabgaberraten der verschiedenen Faservliese	79
6.4	Vergleich der Dispenser	81
6.4.1	RAK 1+2 und Isonet LE	81
6.4.2	Vergleich der Faservliesproben mit herkömmlichen Dispensern	83
6.4.3	Diskussion: Vergleich der Dispenser	87
6.5	Abhängigkeit der Pheromonabgaberrate von Temperatur und Luftfeuchtigkeit	87

7	Abschlussdiskussion	91
8	Zusammenfassung	95
9	Summary	98
10	Ausblick	101
	Literaturverzeichnis	102
	Danksagung	116
	Erklärung	117

Abbildungsverzeichnis

2.2	Adulte von <i>Lobesia botrana</i> , Bekreuzter Traubenwickler	7
2.2	Adulte von <i>Eupoecilia ambiguella</i> , Einbindiger Traubenwickler	7
2.4	Schaden des Heuwurms und des Sauerwurms	9
3.3	Links: Das Traubenwicklerweibchen gibt ihr Pheromonbouquet ab. Das Männchen nimmt dieses wahr und folgt der Spur innerhalb des Duftkegels im Zickzack-Flug gegen den Wind. Rechts: Durch die künstlich erzeugte Pheromonwolke ist es dem Männchen nicht möglich, die Pheromonspur des Weibchens zu lokalisieren. Folglich kommt es zu keiner Paarung.	14
3.3.1.3	RAK 1+2 der Firma BASF	23
3.3.1.3	Dispensertypen der Firma Shin-Etsu Chemicals Co:	25
4.2	Aufbau eines Elektrosinnexperiments zur Faserherstellung mit senkrechter Anordnung der Elektroden	30
4.2	Tropfen einer 5-proz. Lösung von Polyethylenoxid in Wasser, angefärbt mit Fluorescein	31
5.1	Aufbau des CLSA-Systems	43
5.1	Elution des CLSA-Filters	44
5.1	Das Lösungsmittelgemisch wird mit einer 50 μ L Spritze aufgenommen. Rechts: Autosampler-Proben-Gläschen mit Mikrolitereinsatz und Bördelkappe	45
5.2	Gaschromatograph HP5890 mit automatischem Probengeber HP6890 und mit HP3396 Series III Integrator	47
5.2.1	Darstellung der Retentionszeit	48
5.2.1	typische Peakformen	48
5.2.1	Formel zur Berechnung des Retentionsvolumens	49
5.2.1	Berechnung der Güte einer Trennung. Links: Ein Peakprofil. Rechts: Formel zur Berechnung der Auflösung	49
5.2.1	Formel zur Berechnung der Auflösung R	50
5.2.3	Typischer Verlauf der Van-Deemter-Kurve für eine Kapillarsäule	51
5.2.3	Formel zur Berechnung der Bodenhöhe	52
5.2.3	Formel zur Berechnung der theoretischen Bodenhöhe	52
5.2.3	Formel zur Berechnung der Trennstufenanzahl	53
5.2.5	Gleichungen zur Beschreibung des Phasenverhältnisses, Kapazitätsfaktors und Verteilungskoeffizienten	55
5.3	Windkanal im Groblabor des Lehr- und Versuchsbetriebs Gladbacherhof in Villmar Aumenau	58
5.3	Links: Käfig mit einer Kammer 1 des RAK 1+2 Dispensers der Firma BASF. Rechts: Die Käfige hängen im Windkanal auf drei Ebenen verteilt. Hier sind Isonet-Dispenser, RAK-Dispenser und pheromonabgereichertes Nanofaservlies zu sehen.	59
5.3	Durchschnittstemperatur [°C] und die durchschnittliche relative Luftfeuchtigkeit [%rh] im Windkanal von September 2008 - August 2009	59
5.3	Feinwaage Mettler AE 160	60

5.3	Oben Links: Die Faser wird uns auf Aluminiumfolie gesponnen geliefert. Die Alufolie wird mit einem Skalpell in Abschnitte unterteilt. Oben Rechts: Anschließend wird die Faser von der Aluminiumfolie mit einer Pinzette, deren Spitzen mit Teflonband umwickelt wurden, geschabt. Unten Links: Die Faser wird gewogen. Unten Rechts: Die Faser wird zusammen mit Käfig und dessen Nummerierung gewogen.	61
6.1	Mittlere Pheromonabgaberate [mg/d] jeden Monats des Dispensers RAK 1+2	65
6.1	Mittlere Pheromonabgaberen [mg/d] jeden Monats der Kammer 1 des Dispensers RAK 1+2	66
6.1	Die mittlere Pheromonabgaberate [mg/d] der Kammer 1 des Dispensers RAK 1+2. Links: durch Wägung ermittelt, rechts: durch GC-Analyse ermittelt	67
6.1	Die durchschnittliche Pheromonabgaberate des Dispensers RAK 1+2 von BASF in mg/d	67
6.1	Dispenser RAK 1+2 der Firma BASF	68
6.1	durchschnittliche Pheromonabgaberate [mg/d] jeden Monats von RAK 1+2 und der Kammer 1 des RAK 1+2 Dispensers im Vergleich	70
6.2	Pheromonabgaberate Isonet LE [mg/d]	70
6.2	Durchschnittliche Pheromonabgaberate Isonet LE [mg/d]	71
6.2	Mittlere Pheromonabgaberen [mg/d] der Dispenser (oben) Isonet LE und (unten) Isonet Lplus	72
6.2	Durchschnittliche Pheromonabgaberate [mg/d] des Isonet LE aus dem Feldbestand	73
6.2	Durchschnittliche Pheromonabgaberate [mg/d] von Isonet Lplus aus dem Feldbestand	73
6.2	Vergleich der Pheromonabgaberen [mg/d] des neuen Dispensers Isonet LE und des Dispensers Isonet LE aus dem Bestand	74
6.3.1	Pheromonabgaberate [mg/mg Polymer und d] von PA6-Faservlies ermittelt durch Wiegen und durch GC-Analyse	76
6.3.1	Vergleich der Pheromonabgaberate [mg/mg Polymer/ d] von PA6-Faservlies gemessen durch Wiegen und durch GC-Analyse	76
6.3.2	Pheromonabgaberen von CA-Faservlies [mg/mg Polymer/d] gemessen durch Wiegen und GC-Analyse im Vergleich	77
6.3.2	Durchschnittliche Pheromonabgaberate [mg/mg Polymer und d] von CA-Faservlies gemessen durch Wiegen und GC-Analyse im Vergleich	78
6.3.3	Pheromonabgaberate [mg/mg Polymer und d] von Ecoflex-Faservlies ermittelt durch Wiegen	79
6.3.4	Pheromonabgaberen [mg/mg Polymer und d] von PA6-, CA- und Ecoflexfaservlies durch Wägung ermittelt im Vergleich	80
6.3.4	Rasterelektronenaufnahme eines heterogenen Vlieses aus Polyamid 6 (GREINER & WENDORFF 2007)	80
6.4.1	Durchschnittliche Pheromonabgaberate [mg/d] von Isonet LE und RAK 1+2 im Vergleich	81
6.4.1	Vergleich der Pheromonabgaberen [mg/d] von RAK 1+2 und Isonet LE	82

6.4.1	Vergleich der Pheromonabgaberraten [%] von RAK 1+2 und Isonet LE bezogen auf mg/d	82
6.4.2	Durchschnittliche Pheromonabgaberrate [mg/mg Probe und d] im Vergleich. Dabei wurde im Fall der Kammer 1 des RAK 1+2 Dispensers zum einen von der Mindestmengenangabe des Herstellers (295 mg (Z)-9-12:Ac) und zum anderen von der Höchstmengenangabe des Herstellers (350 mg (Z)-9-12:Ac) ausgegangen.	83
6.4.2	Pheromonabgaberratenverlauf [mg/mg Probe und d] von RAK 1+2 Kammer 1, PA6- und CA-Faservlies im Vergleich	84
6.4.2	Pheromonabgaberratenverlauf [mg/mg Probe und d] von Isonet LE (Z)-9-12:Ac, PA6- und CA-Faservlies im Vergleich	85
6.4.2	Durchschnittliche Pheromonabgaberrate [mg/mg Probe und d] Isonet LE (Z)-9-12:Ac durch GC-Analyse ermittelt, PA6- und CA-Faservlies im Vergleich. Dabei wurde die Abgaberrate von (Z)-9-12:Ac des Dispensers Isonet LE durch GC-Analyse ermittelt und ausgehend von den Herstellerangaben (190 mg) in mg/mg Probe und d umgerechnet.	85
6.4.2	Pheromonabgaberratenverlauf [mg/mg Probe und d] von Isonet LE (E,Z)-7,9-12:Ac berechnet und Ecoflex-Faservlies im Vergleich	86
6.4.2	Durchschnittliche Pheromonabgaberrate [mg/mg Probe und d] Isonet LE (E,Z)-7,9-12:Ac durch GC-Analyse ermittelt und Ecoflex-Faservlies im Vergleich. Dabei wurde die Abgaberrate von (E,Z)-7,9-12:Ac des Dispensers Isonet LE durch GC-Analyse ermittelt und ausgehend von den Herstellerangaben (190 mg) in mg/mg Probe und d umgerechnet.	86
6.5	Massenveränderung [mg/mg Polymer und d] der unbeladenen PA6-Faservliesproben	88

Tabellenverzeichnis

3.3.1.3	Pheromonstrukturen des Einbindigen Traubenwicklers	19
3.3.1.3	Pheromonstrukturen des Bekreuzten Traubenwicklers	21
4	Definitionen von verschiedenen Nanomaterialien	27

Abkürzungsverzeichnis

Abb.	Abbildung
Ac	Synonym für Acetat-Rest
ANOVA	Varianzanalyse (engl.: analysis of variance)
BfR	Bundesinstitut für Risikobewertung
BMAS	Bundesministerium für Arbeit und Soziales
BMELV	Bundesministerium für Ernährung, Landwirtschaft und Verbraucherschutz
BMBF	Bundesministerium für Bildung und Forschung
BMG	Bundesministerium für Gesundheit
BMU	Bundesministeriums für Umwelt, Naturschutz und Reaktorsicherheit
BMVg	Bundesministerium für Verteidigung
BMWï	Bundesministerium für Wirtschaft und Technologie
BÖLW	Bund ökologischer Lebensmittelwirtschaft
BSI	Britisches Standardisierungsinstitut
BUND	Bund für Umwelt und Naturschutz Deutschland
°C	Grad Celsius
CLSA	Closed loop stripping analysis
cm	Zentimeter
CNT	Carbon Nanotubes
CPA	Consumer Protection Agency
CTA	The international Center of Technology Assessment
ECD	Elektroneneinfangdetektor (electron capture detector)
Engl.	Englisch
ETC-Gruppe	Action group on erosion, technology and concentration
FDA	Food and Drug Administration
FID	Flammenionisationsdetektor
g	Gramm
GC	Gaschromatographie/Gaschromatograph
h	Stunde
ha	Hektar
ICTA	International Center of Technology Assessment
kV	Kilovolt
L	Liter
mg	Milligramm
µg	Mikrogramm
µL	Mikroliter
min	Minute
Mio.	Million
m	Meter

mL	Milliliter
mm	Millimeter
mPa	Millipascal
Mrd.	Milliarde
MS	Massenspektrometrie / Massenspektrometer
NABU	Naturschutzbund Deutschland e.V.
nm	Nanometer
ng	Nanogramm
NGO	Non-governmental organization
NRO	Nichtregierungsorganisation
P	Stationäre Phase
s	Sekunde
s.	siehe
SCOT	Support coated open tubular columns
SPE	Festphasenextraktion (solid phase extraction)
SPME	Festphasenmikroextraktion (solid phase microextraction)
T	Temperatur
TCD	Thermal conductivity detector
TiO ₂	Titanoxid
UBA	Umweltbundesamt
VDI	Verein Deutscher Ingenieure
WCOT	Wall coated open tubular columns
WLD	Wärmeleitfähigkeitsdetektor
WBI	Weinbauinstitut
%	Prozent

1 Einleitung

1.1 Olfaktorische Wahrnehmung

Der chemische Sinn ist aufgrund der Empfindlichkeit und Spezifität der Geruchsrezeptoren sehr leistungsfähig. Viele Verhaltensweisen von Invertebraten wie das Fressverhalten, Paarungsverhalten, die Habitatauswahl und die Wirt / Parasitbeziehungen werden durch chemische Signale vermittelt. Die chemische Ökologie widmet sich den intra- und interspezifischen Wechselwirkungen durch Botenstoffe (*semiochemicals*) zwischen den Lebewesen innerhalb einer Biozönose (DETTNER 1989).

Bei Vertebraten und Invertebraten wird zwischen Geruchs- und Geschmackssinn differenziert (PENZLIN 2005). Der Geschmackssinn wird Nahsinn genannt und wird zum Prüfen der aufgenommenen Nahrung eingesetzt. Im Gegensatz dazu fungiert der Geruchssinn (olfaktorischer Sinn), eingehend untersucht bei Invertebraten (BEST 2009), als Fernsinn, bei dem die in der Regel flüchtigen Botenstoffe vom Sender zum Empfänger durch Luft oder Wasser transportiert werden.

Für Insekten stellt der olfaktorische Sinn einen wichtigen Kommunikationskanal dar (DETTNER 2003). So basieren die Arbeitsteilung und der soziale Umgang miteinander bei Staaten bildenden Hymenopteren wie z.B. Ameisen, Bienen und Wespen auf dem System der olfaktorischen Kommunikation. Ein weiteres Beispiel für die chemische Kommunikation bei Insekten liefern die Sexualpheromone der Lepidopteren. Bei diesen Botenstoffen handelt es sich um flüchtige Verbindungen, die von einem Sender – bei den Lepidopteren in der Regel vom Weibchen – zum Anlocken art eigener Männchen während der Paarungszeit freigesetzt werden.

1.2 Anwendung der chemischen Ökologie in der Schädlingsbekämpfung

Veranlasst durch die Erkenntnis, dass der olfaktorische Sinn der Kommunikation dient und essenzielle Verhaltensweisen steuert, liegt es nahe, die Botenstoffe für eine selektive und umweltschonende Schädlingsbekämpfung einzusetzen, wie es zum Beispiel im Waldschutz gegen den Borkenkäfer und im Weinbau gegen den Traubenwickler geschieht.

Im europäischen Weinbau zählen der Einbindige Traubenwickler (*Eupoecilia ambiguella* HÜBNER) und der Bekreuzte Traubenwickler (*Lobesia botrana* DENIS &

SCHIFFERMÜLLER) zu den bedeutendsten Schädlingen. Beide Wicklerarten treten in Deutschland in der Regel in zwei Generationen auf. Die erste Larvengeneration (Heuwurm-Generation) frisst an den Blütenständen (Gescheinen) der Weinreben und baut darin ihre Gespinste, während die Larven der zweiten Generation (Sauerwürmer) direkt die reifenden Beeren anbohren. Zur Reduktion der Ernteverluste wurden für beide Arten die wirtschaftlichen Schadschwellen ermittelt, die Auskunft darüber geben, ab welchem Befallsgrad eine Bekämpfung der Schaderreger unter ökonomischen Aspekten effizient erscheint. In Abhängigkeit von der Rebsorte und von der Jahreswitterung liegt der Schwellenwert bei der Heuwurm-Generation des Traubenwicklers bei > 30 % (Larven pro 100 Gescheine), bei der Sauerwurm-Generation bei 5 – 10 % (Larven pro 100 Trauben) (WEGNER-KIß 2001).

Zur Überwachung (monitoring) der beiden Falterpopulationen werden in den Rebanlagen Pheromonfallen aufgehängt, die mit den jeweils artspezifischen Sexualpheromonen beködert sind. Mit Hilfe der gewonnenen Fangergebnisse lassen sich später die Flugkurven beider Arten ermitteln und eine Zeitpunktprognose für das massive Auftreten der Larven kann gegeben werden. Danach wird entschieden, ob eine chemische Bekämpfung stattfinden darf und welche Strategie am effektivsten erscheint.

Der Einsatz von Pheromonen zum Monitoring und als direkte Bekämpfungsmöglichkeit in der Verwirrtechnik (mating disruption) steht nicht nur dem ökologischen Landbau zur Verfügung, sondern stellt auch eine Alternative zum Einsatz von Insektiziden in konventionell wirtschaftenden Betrieben dar.

In der Verwirrtechnik werden mehrere Dispenser in kontinuierlichen Abständen in der Rebanlage aufgehängt. Die freigesetzte „Pheromonwolke“ erschwert den männlichen Faltern das Orten arteigener Weibchen, wodurch letztendlich die Paarung und Fortpflanzung reduziert wird. Im Jahr 1986 erfolgte die Erstzulassung für die Verwirrtechnik zur Anwendung im Weinbau. Bereits im Jahr 1996 wurde diese Technik auf 20.000 ha Weinbaufläche in Deutschland praktiziert (VOGT & SCHRUF 2000). Die Verwirrtechnik stellt bei geringen bis mittleren Populationsdichten eine erfolgversprechende Alternative zu den synthetischen Insektiziden dar und kann gegebenenfalls mit biologischen, ebenfalls selektiv wirksamen *Bacillus thuringiensis*-Präparaten kombiniert werden.

1.3 Ausgangspunkt und Ziel der Arbeit

Eine unsachgemäße Anwendung von Insektiziden zur Schädlingsbekämpfung kann viele Nachteile nach sich ziehen. Insektizide können schwerwiegende gesundheitliche Folgen für Anwender und Konsumenten haben, ebenso wie für die Fauna der behandelten Fläche. Die unspezifische Wirkung von Insektiziden führt zum Verlust von „Nützlingen“, die jedoch im Sinn einer Selbstregulation der Fauna in einer bewirtschafteten Fläche erhaltenswert sind. Weiterhin können Insektizide in die Nahrungsmittelkette, über Oberflächenabfluss in Fließgewässer und über Windabdrift in die unmittelbare Umgebung behandelter Flächen gelangen. Letztlich kommt es bei der Anwendung von Insektiziden immer wieder zu Resistenzbildungen bei den jeweiligen Zielorganismen, die eine aufwendige Entwicklung von Ersatzmitteln notwendig machen (BÖRNER 2009).

Der Einsatz von Pheromonen gilt dagegen als ökologisch und ökonomisch vorteilhaft, da Pheromone eine hohe Wirkungsspezifität aufweisen. Das hat zur Folge, dass fast ausschließlich die Zielorganismen beeinflusst werden. Folglich wird die Populationsdynamik der „Nützlinge“ gesteigert und der Einsatz von Insektiziden kann verringert werden. Arbeitswirtschaftlich gesehen gilt die Verwendung von Pheromonen attraktiv, weil im Weinbau nur ein Behandlungstermin nötig wird.

Der Einsatz von Pheromonen zur Schädlingskontrolle hat sich inzwischen weltweit in den unterschiedlichsten Anbaukulturen etabliert (CHARMILLOT 1990; DESCOINS 1990). Dieses Prinzip wurde bereits von BUTENANDT 1939 zur Diskussion gestellt. Nach Obst- und Baumwollanbau spielt der Weinbau flächenmäßig die größte Rolle. Im deutschen Weinbau wird das Pheromonverfahren zur Traubenwicklerregulierung auf 57 % der Rebfläche angewendet (BACKHAUS 2006).

Obwohl die Pheromonanwendung in der Paarungsstörung insgesamt einen großen Erfolg darstellt, verbleibt immer noch die Notwendigkeit zur weiteren Verbesserung der Pheromonprodukte und ihrer Anwendungsverfahren.

Das vom BMELV geförderte Innovations-Projekt „Nanofasern als neuartige Träger für flüchtige Signalstoffe zur biotechnischen Regulierung von Schadinsekten im integrierten und ökologischen Landbau“ forscht an der Entwicklung von Nanofasern als Trägermaterial von Pheromonen zur Kontrolle des Traubenwicklers im Weinbau. So soll eine Pflanzenschutzstrategie entstehen, in der neue Komponenten wie Nanofasern mit dem schon erfolgreich angewandten Verwirrungsverfahren

kombiniert werden. Ziel ist es, ein wettbewerbsfähiges, umweltschonendes und nachhaltiges Verfahren zu entwickeln, welches zusätzlich Arbeitskosten und Material einspart und auch für andere Reinkulturen anwendbar wird.

Ziel dieser Arbeit ist es, die Abgaberaten der Nanofasern zu untersuchen und mit denen der herkömmlichen Dispenser zu vergleichen. Dies erfolgt durch Extraktion mit dem Closed-Loop-Stripping-Analysis-System und anschließender Analyse im Gaschromatographen sowie durch Wägung.

2 Zur Biologie von *Eupoecilia ambiguella* und *Lobesia botrana*

Um eine nachhaltige Schädlingsbekämpfung gewährleisten zu können, ist es wichtig Grundkenntnisse über die Morphologie, die Entwicklung und das Wirtspflanzenspektrum des Schädlings zu besitzen. In diesem Kapitel soll der aktuelle Wissensstand zur Biologie von *Eupoecilia ambiguella* HÜBNER, Einbindiger Traubenwickler und *Lobesia botrana* DENIS & SCHIFFERMÜLLER (*Lepidoptera: Tortricidae*) zusammengefasst werden.

2.1 Vorkommen von *Eupoecilia ambiguella* und *Lobesia botrana*

Die tierischen Schädlinge verursachen im Weinbau die größten Schäden. Das Artenspektrum reicht von der Kräuselmilbe bis zum Wildschwein. Die meisten der Rebschädlinge sind unter den Arthropoden und hier besonders bei den Milben und den Insekten zu finden. Das Schädlingsspektrum kann regional erheblich variieren. Es kann sowohl von den örtlichen Gegebenheiten wie von klimatischen Veränderungen abhängig sein.

Die beiden europäischen Traubenwicklerarten *Eupoecilia ambiguella* (*E. ambiguella*) und *Lobesia botrana* (*L. botrana*) zählen zu den bedeutendsten Schädlingen im Weinbau. Die beiden Schmetterlingsarten gehören innerhalb der Familie der Tortricidae (Wickler) unterschiedlichen Gattungen an.

Beide Traubenwicklerarten sind polyphag und damit nicht ausschließlich an der Rebe zu finden. *E. ambiguella* wurde laut Literatur auf über 30 Pflanzenarten beobachtet. Dazu gehören hauptsächlich folgende Gattungen: *Vitis* (Rebe), *Pailhenocissus* (Jungfernebe), *Clematis* (Waldrebe), *Cornus* (Hartriegel), *Lonicera* (Heckenkirsche), *Viburnum* (Schneeball), *Ligustrum* (Liguster), *Ribes* (Stachelbeere), *Prunus* (Steinobstartige, z.B. Schwarzdorn), *Crataegus* sp. (Weißdorn).

L. botrana ist auf über 20 Pflanzenarten folgender Gattungen vorzufinden: *Vitis* (Rebe), *Clematis* (Waldrebe), *Cornus* (Hartriegel), *Lonicera* (Heckenkirsche), *Viburnum* (Schneeball), *Ligustrum* (Liguster), *Ribes* (Stachelbeere), *Hedera* (Efeu), *Daphne* (Seidelbast), *Rosmarinus* (Rosmarin), *Berberis* sp. (Berberitze) (VOGT & SCHRUF 2000).

Das Verbreitungsgebiet des Einbindigen Traubenwicklers erstreckt sich über Europa bis weit über das Anbauggebiet der Rebe hinaus. *E. ambiguella* ist vom Mittelmeergebiet bis Südengland und Südsandinavien, in Zentraleuropa, im Balkan, Südrussland, im Kaukasus bis Kasachstan und Usbekistan zu entdecken. Weiter östlich begegnet man *E. ambiguella* in China und Japan.

Während *E. ambiguella* sich in vergleichsweise kühlen und feuchten Regionen entwickeln kann, bevorzugt *L. botrana* heiße und trockene Regionen. Seit Ende der 80er Jahre breitet sich der Bekreuzte Traubenwickler auffällig in einigen deutschen Weinbaugebieten wie in Franken und in Baden-Württemberg aus. Bis Mitte 1989 war *L. botrana* im äußersten Norden und Süden Badens als Weinbauschädling in Erscheinung getreten. Im Laufe der letzten Jahre etablierte sich *L. botrana* in Nordbaden und in Württemberg. Heute ist er in Baden der wichtigste Schädling im Weinbau. Ein Grund dafür kann die klimatische Veränderung in den letzten Jahren sein. Weiterhin konnte beobachtet werden, dass dort, wo *L. botrana* als Schädling massiv auftritt, *E. ambiguella* verdrängt wird. Jedoch ist unklar, ob dies auf die direkte Konkurrenz oder auf die seit Ende der 80er Jahre gestiegenen Jahresdurchschnittstemperaturen zurückzuführen ist (MOHR 2005).

2.2 Morphologie

Lobesia botrana

Die Eier sind fast glatt und glänzend, milchig weiß bis gelblich gefärbt ohne orangefarbene Flecken. Die Kopfkapsel und das Halsschild der grünlichen bis braunen, durchschnittlich etwa 10 mm lang werdenden Larven sind im ersten Stadium schwarz, in den darauffolgenden Stadien hellbraun gefärbt. Die etwa 5 bis 6 mm langen Puppen sind anfangs gelblich, später oliv bis braun gefärbt. Die Falter werden etwa 5 bis 7 mm lang, die Vorderflügel erreichen eine Spannweite von etwa 12 mm und sind unauffällig in verschiedenen Grau- und Brauntönen gemustert (VOGT & GÖTZ 1979; POSNER et al. 1991) (s. Abb. 1).

Eupoecilia ambiguella

Die Eier sind 0,9 mm lang, linsenförmig und flach, mit orangefarbenen Flecken, die Oberfläche ist matt und strukturiert. Die Larven werden mit 11 mm länger und kräftiger als die des Bekreuzten Traubenwicklers. Die Kopfkapsel und das Hals-

schild sind im Gegensatz zum Bekreuzten Traubenwickler in allen fünf Larvenstadien schwarzbraun gefärbt. Die Falter erreichen bei einer Körperlänge von 5 bis 6 mm eine Flügelspanne von 12 bis 13 mm. Sie sind gut an der charakteristischen Gelbfärbung und der dunkelbraunen Querbinde auf der Mitte jedes Vorderflügels zu erkennen (VOGT & GÖTZ 1979; POSNER 1991) (s.Abb. 2).



Abb. 1: Adulte von *Lobesia botrana*, Bekreuzter Traubenwickler^{1 2}



Abb. 2: Adulte von *Eupoecilia ambiguella*, Einbindiger Traubenwickler^{3 4}

2.3 Entwicklung von *Lobesia botrana* und *Eupoecilia ambiguella*

In der Regel entwickelt der Bekreuzte Traubenwickler zwei Generationen pro Jahr. In der zweiten Aprilhälfte schlüpfen die Falter aus der Puppe, welche eingesponnen in einen Kokon unter losgelöster Borke überwintert haben. Der Falterflug fin-

1 http://www.landwirtschaft-mlr.baden-uerttemberg.de/servlet/PB//menu/1062242_11/index.html

2 http://www2.nrm.se/en/svenska_fjarilar/l/lobesia_botrana.html

3 http://www.agroatlas.ru/en/content/pests/Eupoecilia_ambiguella/

4 http://www.rebschutzdienst.at/Krankh_Schaedlinge/Kr_Sch_Beschr_Bilder/17_Traubenwickler/Traubenwickler.htm

det hauptsächlich im Mai, bevorzugt in der Abenddämmerung statt und ist bis Anfang Juni normalerweise beendet. Im Anschluss an die Paarung legen die Weibchen etwa 80 Eier an die Basis der Blüten oder vereinzelt an Blattstielen und Blättern ab. Die Eientwicklung dauert je nach Temperaturbedingungen 6 bis 12 Tage. Die erste Larvengeneration beider Traubenwicklerarten wird im Weinbau als „Heuwurm“ bezeichnet, da sie zeitlich mit der ersten Heuernte im Juni zusammenfällt. Die Larven fressen an den Gescheinen und verstecken sich zwischen den Gespinsten. Nach drei Wochen verpuppen sich die Larven innerhalb der Gespinste. Die Puppenruhe dauert ungefähr 10 Tage an. Danach schlüpfen die Falter der zweiten Generation im Juni/Juli. Die Flugperiode liegt zwischen Ende Juni und Anfang August. Die Eier werden einzeln an die Beeren gelegt. Aufgrund der hohen Temperaturen im Hochsommer verkürzt sich die Entwicklungszeit der Eier auf 5 bis 8 Tage. Die geschlüpften Larven bohren sich in die Beeren ein, verspinnen diese im Verlauf ihrer Entwicklung und fressen an und in ihnen. Die Larven des Bekreuzten Traubenwicklers sind wesentlich aktiver als die des Einbindigen Traubenwicklers. Infolgedessen richten sie einen größeren Schaden an.

Die zweite Generation wird „Sauerwurm“ genannt. Die von den Larven befallenen, noch unreifen Beeren begünstigen einen sekundären Befall vom Grauschimmel *Botrytis cinerea*, was die gefürchtete „Sauerfäule“ der Beeren hervorruft. Die Larven der zweiten Generation wandern zur Verpuppung stammabwärts oder seilen sich an einem gesponnenen Faden ab, um sich in einem Kokon unter bzw. zwischen den Borkenschuppen zu verpuppen und dort zu überwintern.

Unter warmen Bedingungen kann sich in manchen Weinbaugebieten Deutschlands (z.B. in der Pfalz, Baden-Württemberg, Rheinhessen) eine dritte Generation entwickeln, deren Falter von August bis in den Oktober fliegen. Die Larven der dritten Generation ernähren sich von den süßen, reifen Trauben und werden daher „Süßwurm“ genannt.

Der Lebenszyklus des Einbindigen Traubenwicklers ähnelt dem des Bekreuzten Traubenwicklers. Im Gegensatz zum Bekreuzten Traubenwickler fliegt der Einbindige Traubenwickler häufig ab Mitternacht. Eine dritte Generation tritt in lang anhaltenden, warmen Spätsommern seltener und häufig weniger ausgeprägt auf als beim Bekreuzten Traubenwickler (VOGT & SCHRUF 2000).

2.4 Schadbild

Die Schadsymptome beider Arten sind sehr ähnlich. Die Larven der ersten Generation („Heuwurm“) befallen die Blütenstände (s. Abb. 3). Sie bohren die Einzelblüten an und fressen an den Fruchtknoten, Blütenblättern und Staubgefäßen. Später verspinnen sie mehrere Blüten zu Gespinsten, in denen sie sich aufhalten und weiterfressen. Diese Befallsstadien sind jedoch schwer zu erkennen.

Die zweite, wirtschaftlich bedeutendste Larvengeneration („Sauerwurm“) schädigt die unreifen Trauben (s. Abb.3). Nach dem Schlupf bohrt sich die Raupe in die Beere ein. Während ihrer Entwicklung verspinnt die Raupe mehrere Beeren miteinander und frisst sie häufig leer. Die Befallsstellen sind durch die Gespinstknäuel und die Kotpuren jetzt besser zu erkennen. Handelt es sich aber um Rebsorten mit kompakten Trauben, sind oft die Beeren im Traubeninneren betroffen.



Abb. 3: Oben Heuwurm: Vor der Reblüte, etwa zur Zeit der Heuernte, zeigen sich deutliche Fraßspuren an den Gescheinen. Die Blütenknospen werden oft in großer Zahl ausgefressen. In den Gespinsten findet man die Larven des Traubenwicklers^{5,6}.

Unten Sauerwurm: Die Larven der zweiten Generation bezeichnet man als Sauerwurm. Die jungen Larven fressen sich in die Beeren ein, höhlen diese aus und wandern von Beere zu Beere. Die so entstehenden Verletzungen bilden die Eingangspforten für den *Botrytis*-Pilz Grauschimmel. Es kommt je nach Witterungsbedingungen zur gefürchteten Sauerfäule^{7,8}.

5 <http://www.ernestopauli.ch/wein/Weinbau/Heu-%20und%20Sauerwurm.htm>

6 <http://www.ages.at/ages/ueber-uns/presse/presse-archiv/2007/wien-1452007-ages-apfel-und-traubenwickler-sind-unterwegs/>

7 http://www.rebschutzdienst.at/Krankh_Schaedlinge/Kr_Sch_Beschr_Bilder/17_Traubenwickler/Traubenwickler.htm

8 MOHR (2005): Farbatlas Krankheiten, Schädlinge und Nützlinge an der Weinrebe, Eugen Ulmer KG, ISBN 3-8001-4148-5, 175

3 Bekämpfung – *Lobesia botrana* und *Eupoecilia ambiguella*

Die Schädlingsbekämpfung hat sich extrem gewandelt. Vor Mitte des 20. Jahrhunderts gehörten unselektive, arsen- und nikotinhaltige Bekämpfungsmittel zum Standard. Mitte des letzten Jahrhunderts wurden sie durch synthetische Wirkstoffe wie Phosphorsäureester (Parathion) abgelöst. Weitere Wirkstoffgruppen wie die Carbamate oder Pyrethroide folgten (zur Geschichte der synthetischen Wirkstoffe siehe HUMMEL 1983).

Heute werden immer häufiger selektive, umweltverträglichere Wirkstoffe eingesetzt. Dazu gehören Insektenwachstumsregulatoren, die gezielt die Ei- und Larvenentwicklung des Traubenwicklers stören und ihn letztendlich abtöten. Noch spezifischer und umweltfreundlicher ist der Einsatz von artspezifischen Sexualpheromonen. Diese greifen in das Fortpflanzungsverhalten des Schädlings ein. So wird eine Ablage von befruchteten Eiern fast vollständig verhindert.

3.1 Chemische Bekämpfung

Je nach Region tritt der Einbindige Traubenwickler oder der Bekreuzte Traubenwickler dominant oder in einer Mischpopulation auf. Die Biologie der beiden Traubenwicklerarten ist ähnlich. Im Gegensatz zum Einbindigen Traubenwickler beginnt und endet die Flugzeit der 2. Generation des Bekreuzten Traubenwicklers einen Monat später. Das hat zur Folge, dass dort, wo eine Mischpopulation vorliegt, mit einem länger andauernden Flug und somit einer verlängerten Schadperiode zu rechnen ist. Die Terminierung der Bekämpfung wird dadurch erheblich erschwert.

Die Anwendung von Insektiziden richtet sich hauptsächlich gegen die ersten Larvenstadien. Der Heuwurm bedarf in der Regel keiner Bekämpfung. Eine einfache und schnelle Kontrolle der Gescheine ist etwa zehn Tage vor der Blüte (Stadium 57=H) möglich. Erst wenn > 30 % (> 30 Wickler/100 Gescheine) der Gescheine die typischen Gespinste aufweisen, kann im Stadium 57 mit Steward, Mimic oder Runner behandelt werden.

Der Sauerwurm ist vor allem wegen seiner fördernden Wirkung für *Botrytis* gefürchtet. Unterdessen ist der Fraßschaden durch die Larven meist von untergeordneter Bedeutung. Bei schwachem Flug kann auf eine Bekämpfung des Sauer-

wurms verzichtet werden. Bei mittleren und stärkeren Flügen fällt die Wahl auf Bakterienpräparate oder einen geeigneten Insektenwachstumsregulator. Der Wachstumsregulator Tebufenozide (Mimic) wird vor dem Schlupf erster Larven eingesetzt. Bei einem normalen Befallsdruck erfolgt eine Behandlung 8-12 Tage nach Flugbeginn, während in Lagen mit starkem Befallsdruck 5 Tage nach dem ersten Falterfang eine Behandlung empfohlen wird. Bei lang anhaltendem Flug kann eine zweite Anwendung nach 15-20 Tagen notwendig sein (OMYA AG AGRO 1995).

Fällt die Entscheidung auf den Wachstumsbeschleuniger Methoxyfenozid (Runner), findet die Ausbringung zwischen Flugmaximum und Haupteiablage statt, da Runner eine ovizide Wirkung entfaltet. Das bedeutet, dass Runner sowohl bei den neu abgelegten Eiern als auch bei den Larven eingreift, die aus den bereits abgelegten Eiern schlüpfen. Es sind maximal 3 Anwendungen im Abstand von 14 Tagen erlaubt (BAYER CROPSCIENCE 2002).

Indoxacarb (Steward) ist 2009 zur Kontrolle der 1. und 2. Generation des Bekreuzten Traubenwicklers und des Einbindigen Traubenwicklers mit maximal 3 Behandlungen im Abstand von 10 bis 14 Tagen zugelassen. Indoxacarb ist ein Fraß- und Kontaktgift, das als Neurotoxin eine sofortige Lähmung der Larven und damit verbundenen Fraßstopp hervorruft. Die erste Applikation von Steward erfolgt zu Beginn des Larvenschlupfes, dessen Zeitpunkt vom Warndienst bekannt gegeben wird. In Gebieten, wo der Einbindige Traubenwickler überwiegt, sollte die Behandlung schon während der Eiablage – direkt nach dem ersten Flughöhepunkt – erfolgen. Im Falle von starkem, anhaltendem Schädlingsauftreten wird eine Wiederholung der Behandlung nach 10 bis 14 Tagen empfohlen (STÄHLER 2009).

Spinosad (Spin Tor) beeinflusst die neuronale Aktivität im Nervensystem und führt zur irreversiblen Lähmung des Schädlings. Die Behandlung sollte zum Zeitpunkt des Schlüpfens der ersten Larven durchgeführt werden. Es werden maximal 2 Anwendungen im Abstand von 7 bis 9 Tagen empfohlen (DOW AGROSCIENCES 2008).

3.2 Regulierung mit Antagonisten und Produkten mikrobiologischen Ursprungs

Unter biologischen Bekämpfungsverfahren versteht man den gezielten Gebrauch von natürlichen Antagonisten (VOGT & SCHRIFT 2000). Die Förderung von natürlichen Gegenspielern ist eine zentrale Maßnahme zur biologischen Schädlingsregulierung. Marienkäfer, Florfliegen, räuberische Wanzen und deren Larven fressen die Würmer des Traubenwicklers direkt. Schlupfwespen und Trichogramma hingegen parasitieren die Würmer bzw. die Eier beider Traubenwicklerarten (HILLEBRAND 1990; HASSAN 1993).

Zur biologischen Bekämpfung sind Produkte zugelassen, die spezifische Bakterien mit kristallinen Endotoxinen und Dauersporen des Bakteriums enthalten, wie z.B. XenTari, das auf dem Bakterium *Bacillus thuringiensis subspec. aizawai* basiert. Wird ein toxinhaltiges Sporenpräparat oral von den Larven aufgenommen, löst sich der Toxinkristall im alkalischen Darmsaft der empfindlichen Larven auf und bewirkt eine Darmparalyse durch die Zerstörung des Darmepithels. Dann kommt es zu einer tödlichen Sepsis, wenn aus den Sporen gekeimte Bakterienzellen in die Körperhöhle eindringen. So können innerhalb weniger Tage empfindliche Larven eingehen. *Bacillus thuringiensis* Präparate haben eine Wirkung von 8 Tagen und sollten im „Schwarzkopfstadium“, d.h. bevor die Larven aus den Eiern schlüpfen, ausgebracht werden. XenTari führt zu einem Fraßstopp, wodurch der Schaden relativ gering bleibt. Der im Vergleich mit chemischen Insektiziden verlängerte Abtötungsprozess reduziert den Ertrag folglich nicht. Insgesamt werden 3 Anwendungen pro Jahr empfohlen (SCHWAPPACH & HOFMANN 2009).

3.3 Biotechnische Bekämpfung

Die meisten biotechnischen Verfahren basieren heute auf der Verwendung von solchen Wirkstoffen oder deren Analoga, die die Beziehung zwischen verschiedenen Organismen regeln: Semiochemikalien (= Signalstoffe, Botenstoffe).

Der Begriff Semiochemikalien wird definiert als chemischer Botenstoff, der innerhalb eines produzierenden Organismus (z.B. Hormone), oder aber zwischen Individuen verschiedener Arten (interspezifisch = zwischenartlich) oder einer Art (intraspezifisch = innerartlich) wirken kann.

Interspezifische Signalstoffe werden Allelo-Chemikalien genannt. BROWN (1968) unterschied dabei zwischen den Kairomonen und den Allomonen. Kairomone liegen vor, wenn die Empfängerart daraus einen Vorteil erlangt. Erfährt jedoch der Signalsender gegenüber dem Empfänger einen Vorteil, zählen diese Stoffe zur Kategorie der Allomone.

Pheromone [griech: pherein = tragen, hormon = anregen] hingegen sind Signalstoffe *zwischen* Individuen einer Art (KARLSON & LÜSCHER 1959). Sie werden von einem Tier oder einer Pflanze nach außen abgegeben und lösen bei einem anderen Individuum der gleichen Art eine spezifische Reaktion aus. WILSON & BOSSERT (1963) unterteilen Pheromone in Primer und Releaser. Releaser haben eine kurzzeitige Wirkung und rufen ein unmittelbares Verhalten im Empfängerindividuum hervor, während Primer eine lang andauernde, physiologische Änderung im Empfänger stimulieren. Pheromone sind vielfach biogenetische Abkömmlinge von Fettsäuren (z.B. die langkettigen Ester-, Alkohol- oder Aldehydpheromone bei Lepidopteren). Außerdem können sie als Vorstufen mit der Nahrung aufgenommen werden (z.B. bei Borkenkäfern) (VITÉ et al. 1967).

Das Pheromonbouquet der weiblichen Lepidopteren besteht meist aus einer Mischung aus Sexuallockstoffen. In der Zusammensetzung des Bouquets dominiert mengenmäßig eine Komponente und dient der Fernanlockung art eigener Männchen (WITZGALL et al. 2004). Minderkomponenten wirken im Nahbereich und dienen der Einleitung und der Feinabstimmung der eigentlichen Paarung. Jedoch herrscht über die Bedeutung der Minderkomponenten noch Unklarheit.

In den Abend- und Nachtstunden geben die Weibchen ihr Pheromonbouquet aus speziellen Drüsen am Abdomen ab. Die Männchen können diese mit ihren Antennen, die über hochspezifische Rezeptoren verfügen, wahrnehmen. Die Männchen folgen der registrierten „Pheromonspur“. Sie fliegen gegen den Wind, solange ein Pheromon signal registriert wird. Fällt das Signal aus, verändern sie ihren Flugwinkel bis sie wieder auf eine Pheromonspur treffen (Zick-Zack-Flug). Daraus ergibt sich eine gegen den Wind gerichtete Flugrichtung (Anemotaxis) (BIRCH 1974; WITZGALL 1995) (s. Abb. 4).

Gleichermaßen verfügen die Männchen über Pheromone, die oft einer Erhöhung der Kopulationsbereitschaft des Weibchens dienen (SANDERS 1995).

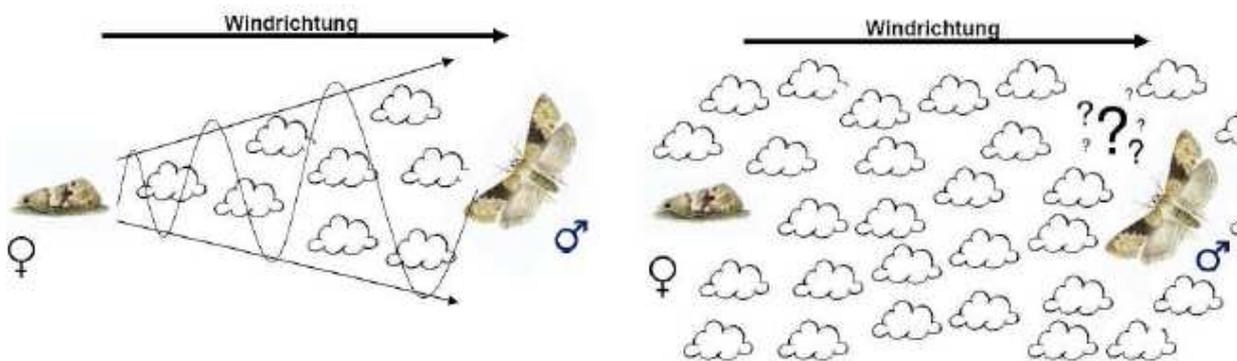


Abb. 4: Links: Das Traubenwicklerweibchen gibt ihr Pheromonbouquet ab. Das Männchen nimmt dieses wahr und folgt der Spur innerhalb des Duftkegels im Zickzack-Flug gegen den Wind. Rechts: Durch die künstlich erzeugte Pheromonwolke ist es dem Männchen nicht möglich, die Pheromonspur des Weibchens zu lokalisieren. Folglich kommt es zu keiner Paarung.

3.3.1 Verfahrenstechniken

Da die Pheromone bisher ausnahmslos nichttoxische Verbindungen darstellen, kann mit ihrem Einsatz als alternatives Pflanzenschutzmittel die Umweltbelastung durch toxische Insektizide reduziert werden. Dazu sind im Prinzip drei Techniken denkbar, die im Folgenden näher dargestellt werden sollen.

3.3.1.1 Prognoseverfahren („monitoring“)

Der Bekämpfungserfolg hängt prinzipiell vom richtigen Einsatztermin des ausgewählten Mittels ab. Die Pflanzenschutzmaßnahmen sind je nach Wirkungsmechanismus zu verschiedenen Zeitpunkten im Traubenwicklerzyklus zu platzieren.

Die Erfassung des Fluges der Faltermännchen ist Voraussetzung zur Bestimmung des Einsatztermins von Insektiziden. Dafür werden Pheromonfallen verwendet, die im Frühjahr, vor Flugbeginn, in der Rebanlage ausgebracht werden. Die Pheromonfallen sind mit kleinen Lockstoffkapseln bestückt, aus der das weibliche Sexualpheromon der jeweiligen Traubenwicklerart abgegeben wird. Die Männchen dieser Art werden angelockt und bleiben auf dem Leimboden kleben. Für eine aussagekräftige Flugkurve sollten die Fallen alle 2 bis 3 Tage kontrolliert werden. Um den Flugbeginn der ersten Faltergeneration schätzen zu können, werden die Temperatursummen betrachtet. Diesbezüglich gibt es zwei Modelle:

- Modell 1: Die täglichen Maximaltemperaturen über dem Nullpunkt werden ab dem 1. Januar addiert. Ab einer Summe von 950°C muss mit dem ersten Falterflug gerechnet werden.
- Modell 2: Die täglichen Maximaltemperaturen über dem Nullpunkt ab dem 1. März werden summiert. Der Flugbeginn findet bei etwa 620°C statt.

Beim Einbindigen Traubenwickler kann pro Generation ein Flughöhepunkt beobachtet werden. Der Flug des Bekreuzten Traubenwicklers besteht aus mehreren Flughöhepunkten. Direkt nach dem Flughöhepunkt findet die Eiablage statt. Mit Hilfe der Eientwicklungszeiten kann der Schlupfzeitpunkt errechnet werden und damit den günstigsten Termin für den Einsatz von Bekämpfungsmaßnahmen.

Die Beladung der Köder mit geeigneten Pheromonkomponenten und eine mangelnde Vergleichbarkeit von Chargen selbst innerhalb eines Herstellers haben sich in der Vergangenheit für spezielle Fragestellungen als Problem erwiesen (ARN et al. 1997). Hinzu kommt noch eine „unnatürliche“ Abgaberate der künstlichen Köder, die in ihrer Menge der eines Weibchens ebenfalls nicht entspricht. Ein weiteres Problem ergibt sich daraus, dass die Abgaberate von Lockdispensern nicht angegeben wird und zwischen verschiedenen Herstellern und Chargen um mehrere 100 % schwanken kann. Somit ist nicht immer klar, ob die Abgaberate der Lockdispenser in der Größenordnung der Pheromonabgabe eines Weibchens liegt. Trotz dieser ungelösten Probleme hat sich das Prognoseverfahren im Weinbau Deutschlands als fester Bestandteil konventioneller, integrierter und ökologischer Bewirtschaftungsweisen etabliert.

3.3.1.2 Massenfang („mass-trapping“)

Das Konzept des Massenfangs setzt auf die Erkenntnis, dass es mit Pheromonen möglich ist, gezielt Männchen einer Art anzulocken. Zu diesem Zweck werden die Fallen mit Ködern der entsprechenden Pheromonkomponenten beladen. Zusätzlich werden Klebeböden, Insektizide oder andere Fangsysteme eingesetzt, damit die Männchen die Fallen nicht mehr verlassen können. Neuere Methoden mit demselben Wirkprinzip werden als „attract and kill“-Methode bezeichnet. Der Wirkungsgrad dieser Methoden ist jedoch unbefriedigend. Eine mögliche Erklärung liegt darin, dass Männchen zu Mehrfachbegattungen in der Lage sind. So kann ein geringer Prozentsatz von Männchen, die durch dieses System nicht er-

fasst werden, so viele Weibchen begatten, dass es zu einer Überschreitung der jeweiligen Schadschwelle kommt.

3.3.1.3 Paarungsstörung („mating disruption“)

Wenige Jahre nach der Aufklärung des ersten Sexuallockstoffes (BUTENANDT et al. 1959) wurde der Einsatz von Pheromonen zur Bekämpfung von Schadinsekten untersucht (GASTON et al. 1967). Die Methode der Paarungsstörung (engl.: „mating disruption“) wird auch Verwirrungstechnik, Verwirrungsmethode oder Konfusionsmethode genannt.

Heute hat sich die Methode der Paarungsstörung in verschiedenen Kulturen weltweit etabliert. Die Methode beruht auf dem Prinzip der "Überschwemmung" einer Anlage mit synthetischem Pheromon. Dazu werden speziell entwickelte Kunststoffdispenser einmal jährlich vor dem erwarteten Flugbeginn in einer Dichte von 500 Stück pro Hektar gleichmäßig verteilt an den Bogleben aufgehängt. Das aus den Dispensern abdampfende Pheromon bildet eine Wolke, die sich auf der Kulturfäche ausbreitet. Die Männchen können die lockenden Weibchen nicht lokalisieren. Es kommt folglich zu keiner Paarung mit dem Ergebnis, dass es keine Larven gibt, welche die Kultur schädigen. Bei guter Effizienz führt dies schließlich zur Reduktion der Traubenwicklerpopulation.

Wirkungsweisen von Pheromon in der Paarungsstörung

Zurzeit werden die Wirkungsmechanismen der Paarungsstörung noch diskutiert. SANDERS (1995) listete folgende Wirkungsweisen des Pheromons in der Paarungsstörung auf:

- Zum Einen wird die Möglichkeit beschrieben, dass entweder die Reaktionsschwelle der männlichen Schadinsekten angehoben wird oder die Reaktionsfähigkeit von vorneherein aufgehoben wird. Grund dafür kann eine Adaption der Rezeptoren auf den Antennen (sensory adaption) oder ein Sensitivitätsverlust des zentralen Nervensystems sein (sensory habituation).
- Weiterhin besteht die Möglichkeit, dass die weibliche Duftfahne vom synthetischen Pheromon überdeckt wird. Aufgrund dessen sind die männlichen

- Tiere nicht in der Lage zwischen synthetischem und originalem Pheromonbouquet zu unterscheiden (camouflage).
- Genauso ist es möglich, dass zwischen den weiblichen Tieren und den Dispensern Konkurrenz herrscht. Durch das Verhältnis von Dispensermenge zur Anzahl an weiblichen Schadinsekten ist es möglich diese Konkurrenz zu intensivieren (competition, false-trail following).
 - Außerdem kann es sein, dass das künstliche Pheromonbouquet einen Einfluss auf die Gesamtstruktur des natürlichen Bouquets hat und damit ein Auffinden der Weibchen verhindert.
 - Zudem kann eine unnatürliche Zusammensetzung des künstlichen Pheromonbouquets dazu führen, dass die Männchen die Weibchen nicht orten können (sensory imbalance).
 - Die kontinuierliche Pheromonwolke in der Kulturläche kann zu einer Verschiebung des Aktivitätsrhythmus der Männchen führen. Dies hat zur Folge, dass es zu einem Ungleichgewicht zwischen der weiblichen Lockphase und der männlichen Suchflugphase kommt.

SCHMITZ et al. (1995) konnten für *L. botrana* nachweisen, dass die Konkurrenz zwischen Weibchen und Dispensern den Hauptwirkmechanismus darstellt. Auch konnte gezeigt werden, dass eine Überdeckung der weiblichen Duftfahne im Prozess der Paarungsstörung eine wesentliche Rolle spielt, während ein Sensitivitätsverlust der Rezeptoren und des zentralen Nervensystems (SCHMITZ et al. 1997), sowie die unnatürliche Zusammensetzung des Bouquets der künstlichen Pheromonquellen keinen Einfluss auf die Paarungsstörung ausüben (SCHMITZ et al. 1995).

Ist es der Fall, dass in einem Rebbestand der Bekreuzte Traubenwickler und der Einbindige Traubenwickler zusammen oder jeweils alleine auftritt, muss jedes Jahr verwirrt werden. Ein Aussetzen der Behandlung zur Kostensenkung ist nur in Ausnahmefällen, wenn der Sauerwurmbefall im Vorjahr auf unter 1 bis 2 % absinkt, in Erwägung zu ziehen. Heuwurm- und Sauerwurmkontrollen sind immer empfehlenswert und müssen in den Jahren, in denen mit der Paarungsstörung ausgesetzt wird, unbedingt durchgeführt werden.

Die biotechnische Bekämpfung mit artspezifischen Pheromonen ist im Weinbau gegen beide Traubenwicklerarten zugelassen. Im Jahr 2002 wurden ca. 23 % der 100.000 ha umfassenden Weinbaufläche in Deutschland mit Traubenwicklerphe-

romon behandelt. 2003 waren es ca. 50 % der 100.000 ha großen Weinbaufläche in Deutschland (MOHR 2005).

Die Paarungsstörung kann alleine eingesetzt werden oder je nach Befallsstärke und Gegebenheiten der einzelnen Betriebe als Bestandteil einer ganzen Bekämpfungsstrategie angesehen werden. Die Bekämpfungsstrategie wird der Stärke der Ausgangspopulation angepasst und die Paarungsstörung dementsprechend mit einer zusätzlichen Insektizidbehandlung unterstützt. Je mehr Falter pro Fläche, desto größer ist die Wahrscheinlichkeit, dass es zu Zufallsbegattungen kommt.

Die behandelte Rebfläche muss von einem 30 bis 50 m breiten Rand umgeben sein, der ebenfalls mit Phermondispensern bestückt ist (Pufferzone), um den Zuflug von begatteten Weibchen aus benachbarten, unbehandelten Flächen zu vermeiden. Von Vorteil ist die Anwendung der Paarungsstörung in größeren zusammenhängenden Flächen (> 20 ha) mit gleichmäßiger Kulturhöhe und Reihenabständen oder auf gut isolierten Parzellen von 1 ha (MOHR 2005; SANDERS 1995; VOGT & SCHRUF 2000).

Um den Erfolg der Strategie zu ermitteln und notwendige Insektizidbehandlungen einplanen zu können, sind regelmäßige Befallskontrollen mit Pheromonfallen unabdingbar.

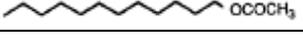
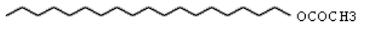
Pheromonbouquet von *Eupoecilia ambiguella* und *Lobesia botrana*

GÖTZ (1939) demonstrierte, dass weibliche Traubenwickler die Männchen mit einem Lockstoff anlocken. Mittels chemischer Analysen konnten 9 verschiedene Acetate und Alkohole in den weiblichen Drüsenextrakten von *E. ambiguella* nachgewiesen werden (s. Tab. 1). Dabei stellt (Z)-9-Dodecenyl Acetat die Hauptkomponente des Drüsenextrakts dar, die zur Anlockung der Männchen essenziell ist (ARN et al. 1976), während Dodecyl Acetat und Octadecyl Acetat allein keine anziehende Wirkung aufweisen. Jedoch steigern sie die Attraktivität des Lockstoffs, wenn sie zur Hauptkomponente hinzugefügt werden. Dabei sind zwischen Dodecyl Acetat und Octadecyl Acetat Unterschiede zu erkennen. Die Zugabe von Dodecyl Acetat zu (Z)-9-Dodecenyl Acetat bewirkt eine starke Anziehung der Männchen, während bei Octadecyl Acetat kein signifikanter Effekt nachweisbar ist. Es konnte sogar gezeigt werden, dass eine Beimischung der gesättigten Acetate eine repellente Wirkung herbeiführte (RAUSCHER et al. 1984; ARN et al. 1986).

Die Funktionen der anderen Drüsenbestandteile sind noch nicht geklärt. (E)9-Dodeceny Acetat unterdrückt minimal den Fallenfang. In Gegenwart von Dodecyl Acetat ist diese Hemmung nicht nennenswert. Andere Komponenten, wie (Z)-9-Dodecen-1-ol, haben ab einer bestimmten Konzentration eine hemmende Wirkung. Genauso wurden gelegentlich Spuren von (Z)-9-Undecenyl Acetat in den weiblichen Drüsenextrakten gefunden.

Aufgrund dieser Ergebnisse empfehlen ARN et al. (1988) eine Mischung aus isomerreinem (Z)-9-Dodeceny Acetat mit Dodecyl Acetat und Octadecyl Acetat im Verhältnis von 1:1:2 für das Monitoring von *E. ambiguella*.

Tab. 1: Pheromonstrukturen des Einbindigen Traubenwicklers: Nachgewiesene Substanzen in Sexualdrüsen von *E. ambiguella* Weibchen in ng pro Weibchen (ARN et al. 1986)

Substanz	Strukturformel	Nachgewiesene Substanz in ng/Weibchen
(Z)-9-Dodeceny Acetat; (Z)-9-12:Ac		100
(Z)-9-Undecenyl Acetat (Z)-9-11:AC		Not detected
(E)9-Dodeceny Acetat; (E)9-12:Ac		0,5
(E)9,(E)11- or (Z)-9,(Z)11-Dodecadieny Acetat; (E)9,(E)11-12:Ac)		0,2
Dodecyl Acetat; (12:Ac)		3
(Z)-9-Dodecen-1-ol; (Z)-9-12:OH		8
Hexadecyl Acetat; (16:Ac)		10
Octadecyl Acetat; (18:Ac)		1000-2000
Eicosyl Acetat; (20:Ac)		40

Mit Hilfe von Elektroantennogrammen wurde (E,Z)-7,9-Dodecadienyl Acetat bei *L. botrana* detektiert. Die Vermutung, dass es sich dabei um ein Sexualpheromon handelt, bestätigte sich bei Freilandversuchen (ROELOFS et al. 1973) und durch eine chemische Isolierung aus der weiblichen Drüse (BUSER et al. 1974). Detaillierte chemische Analysen der weiblichen Drüsenextrakte zeigten, dass es weitere 15 Alkohole und Acetate gibt (ARN et al. 1986). Die meisten wurden in Kombination mit (E,Z)-7,9-Dodecadienyl Acetat von *L. botrana* Männchen getestet. Das Ergebnis war, dass nur zwei Komponenten einen Effekt auf das Verhalten der Männchen ausüben, (E,Z)-7,9-Dodecadien-1-ol und (Z)-9-Dodecenyl Acetat. (E,Z)-7,9-Dodecadienyl-Acetat ist für das Männchen weniger attraktiv als das umformulierte Bouquet des Weibchens. Mit der Zugabe von (E,Z)-7,9-Dodecadien-1-ol oder (Z)-9-Dodecenyl Acetat ließ sich dieser Effekt steigern. Eine Kombination, aus allen drei Chemikalien bestehend, hat denselben Effekt wie ein Weibchen.

Andere Komponenten, die im weiblichen Drüsenextrakt entdeckt wurden, haben keinen großen Effekt auf den Fallenfang, auch wenn sie zu (E,Z)-7,9-Dodecadienyl Acetat hinzugefügt werden. Deshalb empfehlen ARN et al. (1988), dass (E,Z)-7,9-Dodecadienyl Acetat, (Z)-9-Dodecenyl Acetat und (E,Z)-7,9-Dodecadien-1-ol für das Fangen von *L. botrana* benutzt werden sollte.

WITZGALL et al. (2005) konnten bereits neue Komponenten identifizieren: (E)-7-12:Ac und EE, EZ, und ZE Isomere von 7,9,11-12:Ac. Die einfach ungesättigten Acetate (E)9-12:Ac, (Z)-9-12:Ac, and (E)11-12:Ac, und die Alkohole in Verbindung mit der Hauptkomponente (E,Z)-7,9-12OH sind schon als Pheromonsynergisten bekannt (ARN et al. 1988; EL-SAYED et al. 1999). Ebenso erwiesen sich (E)-7-12:Ac und (Z,E,E)-7,9,11-12:Ac als starke Pheromonsynergisten (WITZGALL et al. 2005).

Erwähnenswert scheint die Tatsache, dass die Substanzen (Z)-9-12:Ac, (E)9-12:Ac, 12:Ac, 18:Ac und 20:Ac im Bouquet beider Arten nachzuweisen sind. Dies bedeutet, dass bei *E. ambiguella* von 9 bekannten Substanzen 5 auch im Bouquet von *L. botrana* vorkommen. 3 von diesen lösen bei Männchen von *E. ambiguella* eine biologische Aktivität aus. Dies mag reiner Zufall sein, kann aber vielleicht eine mögliche Ursache dafür sein, dass in Gebieten, in denen *L. botrana* massiv auftritt, *E. ambiguella* nicht mehr oder nur noch sporadisch als Schädling in Erscheinung tritt.

Tab. 2: Pheromonstrukturen des Bekreuzten Traubenwickler: Nachgewiesene Substanzen in den Sexualdrüsen des Weibchens in ng pro Weibchen (nach ARN et al. 1988), sowie die neu entdeckten Bouquetkomponenten von WITZGALL et al. (2005)

Substanz	Strukturformel	Nachgewiesene Substanz in ng/Weibchen
(E,Z)-7,9-Dodecadienyl Acetat, (E,Z)-7,9-12:Ac		1
(E,E)-7,9-Dodecadienyl Acetat, (E,E)-7,9-12:Ac		0,01
(Z,E)-7,9-Dodecadienyl Acetat, (Z,E)-7,9-12:Ac		0,01
(Z,Z)-7,9-Dodecadienyl Acetat, (Z,Z)-7,9-12:Ac		0,02
(E,Z)-7,9-Dodecadien-1-ol, (E,Z)-7,9-12:OH		0,25
(Z)-9-Dodecenyl Acetat, (Z)-9-12:Ac		0,08
(E)-9-Dodecenyl Acetat, (E)-9-12:Ac		0,005
11-Dodecenyl Acetat, 11-12:Ac		0,1
Decyl Acetat; (10:Ac)		0,03
Dodecyl Acetat; (12:Ac)		0,03
Tetradecyl Acetat; (14:Ac)		0,005
Octadecyl Acetate; (18:Ac)		0,01
Octadecan-1-ol; (18:OH)		0,2
Eicosyl Acetat; (20:Ac)		0,1
Eicosan-1-ol; (20:OH)		0,15

Neue Komponenten		Nachgewiesene Substanz in ng/Weibchen
(E)7,(E)9,11- Dodecatrienyl Acetat; (E)7-(E)9,11-12:Ac		0,065 ± 0,027
(E)7,(Z)-9,11- Dodecatrienyl Acetat; (E,Z)-7,9,11-12:Ac		Trace < 1pg/female
(Z)7,(E)9,11- Dodecatrienyl Acetat; (Z)7-(E)9,11-12:Ac		0,001 ± 0,002
(E)-7-Dodecenyl Acetate; (E)-7-12:Ac		0,106 ± 0,016

Dispenser

Die Applikation der Sexualpheromone in der Kulturläche erfolgt durch spezielle Dispenser, die eine gleichmäßig anhaltende Wirkung über die gesamte Nutzungsdauer gewährleisten. Eine ausreichende, gleichmäßig vorhandene Pheromonkonzentration im Zeitraum der Partnersuche ist bei dem System der Paarungsstörung ein wichtiger Faktor für die erfolgreiche Regulierung der Schadinsekten.

Die Pheromonkonzentration in der Fläche entwickelt sich durch die Verdampfung aus der Anzahl der ausgebrachten Dispenser und der Abgaberate jedes einzelnen Dispensers. Weltweit sind verschiedene Dispensertypen im Einsatz. Die Dispenser unterscheiden sich in Material, Form und Applikationstechnik. Füllmenge und Materialeigenschaften bestimmen die täglichen Abgaberraten und die Dauer des Abgabezeitraumes.

RAK1 Neu und RAK 1+2

In Deutschland sind momentan zwei Abgabesysteme der BASF zur Bekämpfung der zwei Traubenwicklerarten zugelassen: RAK1 Neu und RAK 1+2 SD.

- RAK1 Neu dient der Regulierung des Einbindigen Traubenwicklers. Die Kunststoffampulle ist mit der Pheromonhauptkomponente des Einbindigen Traubenwicklers – 200 mg/Ampulle (Z)-9 Dodecenyl-Acetat – befüllt (s. Abb. 5) (BASF 2003).

- Das Produkt RAK 1+2 SD hingegen besteht aus einer Doppelampulle und ist für Gebiete gedacht, in denen beide Traubenwicklerarten auftreten. Kammer 1 der Doppelampulle ist mit dem Pheromon des Einbindigen Traubenwicklers – 200 mg/Ampulle (Z)-9 Dodecenyl-Acetat – und Kammer 2 mit der Hauptkomponente des Bekreuzten Traubenwicklers – 240 mg/Ampulle (E,Z)-7,9-Dodecadienyl-Acetat – befüllt (BASF 2003; BASF 2008).



Abb. 5: RAK 1+2 der Firma BASF⁹

Das Pheromon diffundiert in der Regel gleichmäßig durch die Kunststoffwand. Allerdings ist die Abgaberate abhängig von klimatischen Bedingungen wie Wind, Temperatur und Sonnenbestrahlung (DOYE 2006). Diese Tatsache ist mit einigen Nachteilen verbunden. Mit einer höheren Windgeschwindigkeit steigt die Abgaberate der Dispenser. Jedoch wird so der Ausdünnungseffekt kompensiert. Bei niedrigen Temperaturen in der Nacht sinkt ebenfalls die Abgaberate und steigt zur Mittagszeit. Durch die geringe Abgaberate in der Nacht greift die Methode der Paarungsstörung beispielsweise nicht bei *Eupoecilia ambiguella*, die zu dieser Zeit noch aktiv sein können. Außerdem könnte mit der Reduktion der hohen Abgaberate zur Mittagszeit die eingesetzte Menge an Pheromon und damit die Kosten gesenkt werden. Ferner ergeben sich Abweichungen in der konstanten Abgaberate durch den Füllstand des flüssigen Pheromons im Inneren des Dispensers. Im Ver-

⁹ DOYE, E. (2006): Entwicklung eines Freilandtests zur Überprüfung der Wirksamkeit von Pheromonanwendungen im Weinbau. Dissertation: Technische Universität Kaiserslautern, Biologie.URN (NBN): de:hbz:386-kluedo-19213

lauf der Nutzung verringert sich der Füllstand. Dies hat zur Folge, dass die mit Pheromon benetzte Fläche und dadurch die Abgaberate des Dispensers sinkt. Die Aufwandmenge beträgt bei beiden Produkten 500 Ampullen/ha. Dies entspricht 148-175 g (Z)-9-Dodecenylacetat/ha und 80-120 g (E,Z)-7,9 Dodecadienyl-Acetat/ha. Die Anbringung der Dispenser erfolgt von Hand in Höhe der Gescheine. Das Aushängen der Dispenser erfolgt frühestens eine Woche vor dem voraussichtlichen Beginn des Fluges. Spätestens bei Beginn des Fluges der ersten Falter der 1. Generation sollten die Dispenser im Bestand hängen.

Isonet

Die von der japanischen Firma Shin-Etsu Chemicals Co. produzierten Isonet Dispenser sind in Europa unter anderem in der Schweiz, in Italien und Österreich im Einsatz. In Deutschland haben sie keine Zulassung, dürfen aber zu Versuchszwecken verwendet werden.

Der Isonet-Dispenser besteht aus einem Plastikröhrchen, befüllt mit der entsprechenden Pheromonkomponente und einem Draht. Der Draht ermöglicht es, den Dispenser einfach durch Verdrehen um die Befestigungsstelle anzubringen (s. Abb. 6). Die Dispenser zeichnen sich durch eine recht lang anhaltende und gleichmäßige Abgabe der Pheromonkomponenten aus, da die Innenseite der Dispenser stark aufgeraut ist. Durch Kapillarkräfte wird das Pheromon auf der Innenwand vollständig verteilt, so dass eine über die Nutzungsdauer kontinuierliche Benetzung der Innenfläche des Dispensers erreicht wird. Somit wird die Abgaberate des Dispensers unabhängig vom Füllstand und damit über die gesamte Nutzungsdauer konstant gehalten.

An die verschiedensten Traubenwicklersituationen angepasst stehen fünf verschiedene Isonet-Produkte zur Wahl (SHIN-ETSU 2007):

- Isonet L enthält die Hauptpheromonkomponente des Bekreuzten Traubenwicklers.
- Isonet E ist zur Bekämpfung des Einbindigen Traubenwicklers konzipiert.
- Isonet LE kann in Gebieten eingesetzt werden, in denen beide Traubenwicklerarten gemischt vorkommen. Dieser Typ besteht aus einer röhrchenförmigen Doppelampulle, die mit einem Gemisch der Hauptkompo-

nenten beider Traubenwicklerarten beladen ist. Diese Dispenser werden schlaufenförmig in den Reben befestigt.

- Darüber hinaus werden Isonet L plus- und Isonet Eplus-Dispenser angeboten. Diese Produkte sind für Bereiche konzipiert, in denen eine der beiden Arten dominant vorkommt, ein Auftreten der zweiten Traubenwicklerart aber nicht ganz ausgeschlossen werden kann.



Abb. 6: Dispensertypen der Firma Shin-Etsu Chemicals Co: Links: Isonet Lplus zur Bekämpfung von *Lobesia botrana*. Rechts: Isonet LE zur Bekämpfung beider Traubenwicklerarten^{10 11}

Die Aufwandmenge liegt bei 500 Ampullen/ha. Die Dispenser müssen in der Traubenzone, geschützt vor direktem Sonnenlicht, aufgehängt werden.

10 http://www.biohelp.at/biohelp_p/index.php?option=com_content&task=view&id=78&Itemid=16

11 http://www.biohelp.at/biohelp_p/index.php?option=com_content&task=view&id=77&Itemid=16

4 Nanotechnologie

2008 veröffentlichte die Internationale Organisation für Normung ISO die erste internationale Norm im Bereich der Nanotechnologie:

„Der Begriff der Nanotechnologien umfasst verschiedene Verfahren zur Untersuchung und zur gezielten Herstellung und Anwendung von Prozessen, Strukturen, Systemen oder molekularen Materialien, die in mindestens einer Dimension typischer Weise unterhalb von 100 Nanometern ($1\text{ nm} = 10^{-9}\text{ m}$) liegen. Als Nanomaterialien werden künstlich hergestellte Materialien verstanden, die vor allem durch das veränderte Oberflächen-Volumen-Verhältnis insbesondere in diesem Größenbereich häufig neuartige Eigenschaften entfalten. Eine international abgestimmte Definition liegt allerdings derzeit noch nicht vor. Nanomaterialien werden in verschiedene Gruppen untergliedert. Hierzu gehören:

- Nanoobjekte: Materialien, die entweder in ein, zwei oder drei äußeren Dimensionen nanoskalig (näherungsweise 1 bis 100 nm) sind. Typische Vertreter sind Nanopartikel, Nanofasern und Nanoplättchen. Zu den Nanofasern gehören elektrisch leitende Fasern (Nanowires), Nanoröhrchen (Nanotubes) und feste Nanostäbchen (Nanorods). Nanoobjekte kommen dabei häufig in Gruppen vor.
- Nanostrukturierte Materialien haben eine innere, nanoskalige Struktur und treten in der Regel als Verbundsysteme von Nanoobjekten auf. Typische Vertreter sind Aggregate und Agglomerate. Diese sind laut ISO nicht in ihrer physikalischen Größe oder Form begrenzt“ (CATENHUSEN et al. 2008).

Meistens tritt der Fall auf, dass die verschiedenen Nanomaterialien in einer Diskussion durcheinandergebracht werden. Die Gesellschaft differenziert zum Beispiel nicht zwischen Nanopartikel und Nanofaser. Dabei muss jedes Nanomaterial für sich bewertet werden. Deshalb sollen in der folgenden Tabelle kurz die Unterschiede der verschiedenen Nanomaterialien dargestellt werden:

Tab. 3: Definitionen von verschiedenen Nanomaterialien (BSI 2005):

Fullerene	Moleküle aus Kohlenstoff, die in ihrer Form einem Fußball ähneln. Je nach Anzahl der Atome können diese verschiedene Größen und Oberflächenstrukturen ausbilden. Die bekanntesten, die C ₆₀ -Moleküle, werden auch als „Bucky Balls“ bezeichnet.
Carbon Nanotubes (CNT), Kohlenstoff-Nanoröhrchen	Nanometergroße, zylindrische Röhren aus Kohlenstoff. Die Zugfestigkeit dieser Röhren ist um ein Vielfaches höher als die von Stahl, bei einem Bruchteil des Gewichtes.
Nanofasern (engl. Nanofiber)	Nanoobjekt mit zwei gleich großen, nanoskaligen und einer deutlich größeren dritten Dimension.
Nanopartikel	Nanoobjekt, bei dem die drei äußeren Abmessungen nanoskalige (1 nm – 100 nm) Werte aufweisen
Nanoplättchen (engl. Nanoplate)	Nanoobjekte, deren äußere Dimensionen in einer Ausdehnung nanoskalige (1 nm – 100 nm) und in zwei Dimensionen deutlich größere Werte aufweisen.
Nanoröhrchen (engl.: Nano Tubes)	Hohle Nanofasern; Nanoobjekte mit zwei gleich großen, nanoskaligen und einer signifikant größeren dritten Dimension, innen hohl (siehe auch Carbon Nano Tubes, CNT).
Nanostäbchen (engl. Nanorod)	Feste Nanofasern; Nanoobjekte mit zwei gleich großen, nanoskaligen und einer signifikant größeren, dritten Dimension.
Primärpartikel	Nanopartikel, die sich zu größeren Verbundsystemen (Agglomerate oder Aggregate) zusammenschließen können.

4.1 Anwendung und Chancen der Nanotechnologie

Nanotechnologie gilt als eine der chancenreichsten Zukunftstechnologien der Welt. Durch Innovationen in zahlreichen Anwendungsfeldern wird der Nanotechnologie ein erhebliches wirtschaftliches, gewinnbringendes Potenzial zugeschrieben. Das Marktpotenzial wird auf bis zu eine Billion Euro im Jahr 2015 geschätzt (DEUTSCHER BUNDESTAG 2007). In Deutschland beschäftigen sich ca. 600 Unternehmen mit kommerziellen Anwendungen der Nanotechnologie und bieten 50 000 Menschen Arbeit (BMBF 2006). Der weltweite Umsatz mit Nanotechnologie betrug 2006 nach Schätzung des Vereins Deutscher Ingenieure (VDI) mehr als 100 Mrd. Euro und wird in den nächsten fünf Jahren auf über 500 Mrd. Euro steigen (DÜRANDE 2006). Um einen möglichst großen Anteil an diesem künftigen Markt zu erhalten, investieren die großen Industrienationen massiv in die neue Technologie. Deutschland förderte 2005 die Nanotechnik mit 310 Mio. Euro und liegt damit auf dem dritten Platz hinter den USA und Japan. Ebenso ist es bei den Patentanmeldungen. Deutschland verfügt über eine gute Ausgangsbasis und belegt bei den wissenschaftlichen Publikationen den vierten Platz hinter den USA, Japan und China (BMBF 2006).

Nanotechnik findet eine breite Anwendung in den unterschiedlichsten Bereichen. Schon jetzt enthalten Hunderte von Verbrauchsgütern synthetische Nanomaterialien, auch im Lebensmittelsektor und der Landwirtschaft werden sie eingesetzt. Die Nanotechnologie wird zum Beispiel in der Informationstechnik von Millionen von Menschen genutzt. So sind Einzeltransistoren in den zeitgemäßen Computerchips kleiner als 50 Nanometer. Die Industrie bietet unter anderem Sonnenschutzmittel mit verbesserten Lichtschutzfaktoren, Zahncremes oder Reinigungsmitteln mit selbstreinigenden Effekten an. Weitere Nutzungs- und Anwendungsfelder finden sich in der Medizin, Energietechnik, Umweltschutz und der Ressourcenschonung.

Nanotechnologie in der Landwirtschaft

Durch die Anwendung der Nanotechnologie in der Landwirtschaft haben sich neue Möglichkeiten aufgetan, wie zum Beispiel beim gezielten Einsatz spezieller Produkte zur Bekämpfung von Schädlingen. Die Nanotechnologie könnte damit eine funktionale Alternative zu Breitbandinsektiziden werden. Hersteller von Agroche-

mikalien haben die Bestandteile ihrer Produkte auf Nano-Größe verkleinert oder die Wirkstoffe in Nanokapseln verpackt, die sich nur unter ganz bestimmten Bedingungen wie Hitze, Sonnenlicht oder der alkalischen Umgebung im Innern des Insektendarms öffnen. JOSEPH & MORRISON (2006) geben an, dass viele Unternehmen Mittel herstellen, die Partikel mit einer Größe von 100-250 nm enthalten, und sich in Wasser besser auflösen lassen als herkömmliche Mittel. Andere Firmen setzen Mittel ein, die auf Wasser- oder Ölbasis hergestellt werden, und die Partikel in einer Größe von 200-400 nm enthalten. Zwei in Deutschland produzierte Agrochemikalien auf Basis von Nanomaterialien haben momentan eine Zulassung: Geohumus® der GmbH Geohumus (GEOHUMUS 2007) und Primo Maxx Emulsion® von Syngenta (SYNGENTA 2005). Beide Produkte sind Bodenhilfsstoffe, welche die Wasserhaltekapazität im Boden enorm verbessern. Für keines der Produkte gibt es Angaben über die Verwendung von Nanomaterialien, weder auf der Verpackung noch im Sicherheitsdatenblatt. Weiterhin existiert ein Pflanzenstärkungsmittel namens Nano-Argentum 10 der NanoSys GmbH (ZIPPERLEN & GERBER 2008).

Auch hat man bereits auf Basis der Nanotechnologie Sensoren entwickelt, mit deren Hilfe dem Betreiber landwirtschaftlicher Betriebe Informationen über Bodenfeuchtigkeit, Temperatur, pH-Wert, Stickstoffverfügbarkeit, Unkräuter, Krankheitsbefall sowie den Gesundheitszustand von Pflanzen übermittelt werden können. Außerdem wird erwartet, dass diese zukünftig in der Lage sind, eigenständig auf bestimmte Bedingungen zu reagieren. So soll zum Beispiel bei Stickstoffmangel ein spezieller Dünger aus Nanokapseln ausgeschüttet werden (JOSEPH & MORRISON 2006; BATH & TUBERFIELD 2007).

4.2 Anwendung in der Dispenserentwicklung

Mithilfe des Elektrosprinverfahrens ist es möglich, Fasern aus Lösungen herzustellen, deren Durchmesser sich im Bereich von wenigen Mikrometern bis hin zu Nanometern bewegt.

Das Verfahren beruht darauf, dass die Oberflächenspannung eines Flüssigkeitstropfens durch das Anlegen einer hohen elektrischen Spannung überwunden werden kann, so dass aus dem Tropfen ein feiner Flüssigkeitsstrahl (engl. Jet) austritt. Für niedermolekulare Flüssigkeiten zerfällt dieser Strahl zu vielen kleinen gelade-

nen Tröpfchen. Dieses Verfahren des „Electrospraying“ wurde sowohl von COOLEY (1902) als auch von MORTON (1902) patentiert.

In den Dreißiger Jahren wurde zum ersten Mal das Elektrosponnen von Kunststoffen von FORMHALS (1934) beschrieben. Jedoch stieg erst Anfang der 1990er Jahre das Interesse an dem Elektrosponnverfahren, was vor allem der Arbeitsgruppe um Reneker zu verdanken ist und in Deutschland von der Polymergruppe von Greiner und Wendorff der Universität Marburg weiterentwickelt wird (GREINER & WENDORFF 2007).

Herstellungsverfahren

Bei dem Elektrosponnverfahren wird eine Polymerlösung bzw. -schmelze durch eine dünne Kanüle gepumpt (s. Abb. 7). Die Kanüle dient gleichzeitig als Elektrode, an die eine elektrische Hochspannung angelegt wird. Die Gegenelektrode befindet sich in 10-25 cm Entfernung (GREINER & WENDORFF 2007). Aufgrund der Hochspannung werden auf der Oberfläche der Polymerlösung Ladungen erzeugt, die sich elektrostatisch abstoßen. Die so entstehende Kraft kann der Oberflächenspannung entgegen wirken, woraufhin sich der Tropfen konusförmig verformt. Dieser sogenannte Taylor-Konus wurde nach Taylor benannt, der das Verhalten von Flüssigkeiten in elektrischen Feldern untersucht hat (TAYLOR 1964). Sobald ein bestimmter Grenzwert erreicht wird, tritt aus der Spitze des Taylor-Konus ein dünner Flüssigkeitsstrahl aus (s. Abb. 8), der in Richtung Gegenelektrode beschleunigt wird.

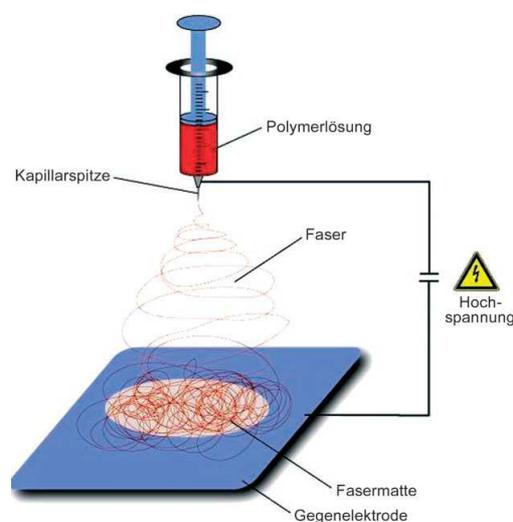


Abb. 7: Aufbau eines Elektrosponnexperimentes zur Faserherstellung mit senkrechter Anordnung der Elektroden (GREINER & WENDORFF 2007)

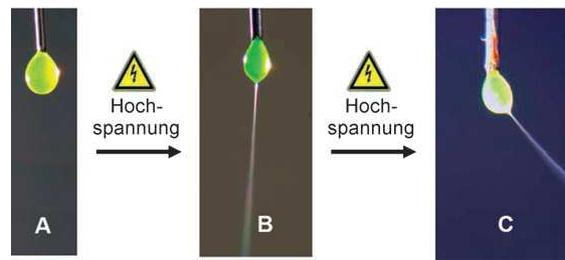


Abb. 8: Tropfen einer 5-proz. Lösung von Polyethylenoxid in Wasser, angefärbt mit Fluorescein: A) ohne elektrische Spannung; B) bei angelegter Hochspannung (20 kV) und senkrecht zur Gegenelektrode ausgebildetem Jet ; C) unter angelegter Hochspannung (20 kV) und schräg zur Gegenelektrode ausgebildetem Jet (GREINER & WENDORFF 2007)

Besteht der Jet aus niedermolekularen Substanzen wie z.B. Wasser, zerfällt er auf dem Weg zur Gegenelektrode in Tropfen. Ein Grund hierfür besteht in der Oberflächenspannung der bedingten Rayleigh-Instabilität. Der Einfluss der Rayleigh-Instabilität nimmt mit dem Anlegen der Spannung ab, da die Oberflächenspannung der Polymerlösung mit zunehmender Oberflächenladung an Bedeutung verliert. Zudem wirken die in der Flüssigkeit enthaltenen Polymere dem Zerfall des Jets in einzelne Tropfen entgegen, wenn sich die einzelnen Polymermoleküle ausreichend miteinander verhakten haben (engl.: entanglement).

Neben der Rayleigh-Instabilität existieren zwei rein elektrostatisch hervorgerufene Instabilitäten, die einen wesentlichen Einfluss auf die Verstreckung des Jets nehmen. Hierbei ist die axisymmetrische Instabilität (SHIN et al. 2001) zu nennen, welche durch eine unregelmäßige Oberflächenladungsdichte entlang der Faser hervorgerufen wird. Dies hat zur Folge, dass kleinere Unterschiede im Durchmesser des Strahls verstärkt werden und perlenartige Verdickungen (engl: beads) entstehen.

Die Bending-Instabilität (RENEKER et al. 2000) ist dagegen nicht axisymmetrisch. Aufgrund dessen kommt es zu einem Verbiegen der Faser. Der Strahl verläuft spiralförmig. Auf dem Weg hin zur Gegenelektrode wird der Strahl dadurch immer weiter gestreckt und ausgedünnt, wodurch das Lösungsmittel schneller verdunstet bzw. die Schmelze erstarrt.

Zusätzlich werden die Fasern nicht alle auf einem Punkt abgeschieden, sondern auf einer Fläche, deren Größe davon abhängt, wie groß der Abstand zwischen den Elektroden ist. Je größer der Abstand zwischen den Elektroden, desto größer ist die Fläche beim Auftreffen des Jets auf die Gegenelektrode.

Die Abscheidung der Fasern erfolgt meist auf einem Substrat wie zum Beispiel Aluminiumfolie. Um eine kontrollierte Abscheidung der Fasern zu erreichen, werden beispielsweise rotierende Gegenelektroden verwendet. Ebenso können dafür spezielle Formen der Gegenelektrode zum Einsatz kommen wie Rahmenformen (DERSCH et al. 2003) oder strukturierte Goldelektroden (LI & XIA 2004).

Ob sich eine Polymerlösung zu Nanofasern verspinnen lässt, hängt von einer Vielzahl an Parametern ab, insbesondere von der Spannung, der Leitfähigkeit der Lösung und der Entanglementdichte der Polymerketten. Diese Parameter sind ihrerseits abhängig von den chemischen Eigenschaften der verwendeten Polymere.

Elektrogesponnene Nanofasern weisen eine Reihe von besonderen Eigenschaften auf. So enthält Nanofaservlies sehr kleine Poren, die sich zur Filtration von Partikeln eignen. Auch besitzt das Material eine extrem hohe innere Oberfläche und eine Porosität von bis zu 95 %. Dies ist unter anderem in der Wirkstofffreisetzung von großem Interesse (HELLMANN et al. 2009).

Das Prinzip des Elektrospinnens kann auf viele Systeme angewendet werden. Es lassen sich alle löslichen oder schmelzbaren Polymere mittels Elektrospinnen verarbeiten. Außerdem ist es möglich, die Polymere mit den unterschiedlichsten Additiven zu versehen und chemisch zu modifizieren.

4.3 Risiken

Nanoskalige Substanzen können sowohl für die menschliche Gesundheit als auch für die Umwelt toxikologische Risiken bergen. Bislang gelten freie Nanopartikel, Nanofaser und Nanotubes (Carbon nanotubes; CNT) gesundheitlich als besonders bedenklich, während ein geringeres Besorgnispotenzial bei Nanomaterialien vermutet wird, die fest in eine Produktmatrix eingebunden sind (HERMANN et al. 2007). Eine Exposition von Mensch, Tier und Umwelt mit technisch erzeugten Nanomaterialien ist dabei über deren gesamten Produktlebenszyklus, von der Produktion, Weiterverarbeitung, Produktnutzung und Entsorgung möglich.

In Hinsicht auf die Expositionsrouten von Nanopartikeln in den menschlichen Körper ist die Lunge am kritischsten zu bewerten, was die gesundheitsgefährdenden Wirkungen betrifft (LUTHER 2008). Nanopartikel können bis in die Bronchien vordringen und sogar durch die Membranen der Lungenbläschen in den Blutkreislauf

gelangen und so im gesamten Körper verteilt werden. Weitere mögliche Expositionsrouten stellen die Haut sowie der Magen-Darm-Trakt dar, in die Nanopartikel beispielsweise durch Verschlucken oder die Aufnahme über Nahrungsmittel gelangen können. Jedoch konnte durch das Nanoderm-Projekt des BfR gezeigt werden, dass keine Nanopartikel aus Kosmetika (Titandioxid, Zinkoxid) in die gesunde Haut durch Anwendung von Sonnencremes eindringen können (BUTZ et al. 2007), wobei die Resultate zu den Untersuchungen an gereizter Haut noch nicht vollständig abgeschlossen sind.

Werden Nanomaterialien in die Umwelt freigesetzt, muss mit potentiell umweltschädlichen Auswirkungen gerechnet werden, die von den neuartigen Eigenschaften der Nanomaterialien herrühren; dazu gehören Mobilität und Persistenz in Boden, Wasser und Luft, Bioakkumulierbarkeit und unerwartete Wechselwirkungen mit chemischen und biologischen Materialien. So konnte ein gehemmtes Wurzelwachstum bei fünf kommerziell genutzten Nutzpflanzenarten nach Exposition gegenüber hohen Werten an nanoskaligem Aluminium festgestellt werden (YANG & WATTS 2005).

Andere Studien zeigen eine erhöhte Sterblichkeit und verzögerte Entwicklung eines kleinen Ruderfußkrebses *Amphiascus tenuiremis* durch Nebenprodukte, die bei der Herstellung von einwandigen CNT's entstehen (TEMPLETON et al. 2006). Auch KAGAN et al. (2006) und WÖRLE-KNIRSCH et al. (2006) zeigen, dass bisher nachgewiesene toxische Effekte der CNT's auf Kontaminationen zurückgehen, die im Produktionsprozess auftreten. Das Verhalten von CNTs in der Umwelt hängt dagegen sehr von ihrer Art und ihrer Funktionalität ab (NOWACK & BUCHELI 2008). Natürliche CNT's sind stabil, persistent in der Umwelt und lipophil (HELLAND et al. 2007). Diese Eigenschaften sind charakteristisch für Substanzen, die das Potenzial haben, sich in der Umwelt und in lebenden Organismen anzureichern (HELLAND et al. 2007). Für eine Exposition des Menschen während der Herstellung und der Nutzung gibt es derzeit keine Hinweise.

Für Nano-Silber konnte eine dosisabhängige Verteilung in verschiedenen Organen von Zebrabarben-Embryos nachgewiesen, sowie eine steigende Deformationsrate in den frühen Embryonenstadien beobachtet werden (LEE et al. 2007). Erste Studien zeigen eine toxische Wirkung auf aquatische Organismen wie Wasserflöhe (BMU 2008).

Titandioxid ist gut lungengängig und die sehr kleinen Partikel können die Gewebebarriere zur Blutseite hin überschreiten, wobei dieser Anteil gering ist (GEHR 2004). PFLÜCKER et al. (2001) stellten fest, dass TiO_2 durch gesunde Haut nicht in den Körper eindringt. Diese Ergebnisse wurden im Projekt NanoDerm überprüft und bestätigt (BUTZ et al. 2007). Offen ist allerdings noch die Frage, wie verletzte, entzündete oder besonders empfindliche Haut reagiert. Es ist zu vermuten, dass hier die Eintrittsbarriere für Partikel geringer ist. Diese Frage ist Gegenstand eines Folgeprojektes.

Fullerene, auch als "Buckyballs" bekannt, sind Kohlenstoffmoleküle in Form eines Fußballs. Wenn sie verklumpen, sind sie viel leichter wasserlöslich und haben schon in relativ niedrigen Konzentrationen negative Auswirkungen auf Atmung und Wachstum von Bodenbakterien (FORTNER et al. 2005). Eine einzelne Studie von OBERDÖRSTER (2004) mit einer hohen Dosierung der Fullerene im Wasser konnte einen negativen Effekt auf Fische nachweisen.

4.4 Beurteilung durch verschiedene Interessensgruppen

Um nanotechnologische Innovationen nachhaltig in wirtschaftliche Erfolge und Arbeitsplätze umsetzen zu können, sind neben einer gezielten Forschungsförderung auch Fragestellungen hinsichtlich möglicher Risiken und unerwünschter Folgen von zentraler Bedeutung. Nur durch einen verantwortungsvollen Umgang mit der Nanotechnologie werden sich deren Potentiale voll entfalten lassen und eine notwendige breite gesellschaftliche Akzeptanz für nanotechnologische Produkte geschaffen werden können. Deshalb ist die Sicherheitsforschung zu Nanomaterialien in Deutschland und in Europa erheblich ausgeweitet worden, um mögliche Gefährdungspotentiale frühzeitig erkennen, Risiken minimieren und damit eine verantwortungsvolle Nutzung von Nanomaterialien ermöglichen zu können.

Die "Nano-Initiative-Aktionsplan 2010", finanziert durch das BMBF, schafft einen Rahmen für die Risikoforschung der Ministerien Arbeit und Soziales (BMAS), Umwelt, Naturschutz und Reaktorsicherheit (BMU), Ernährung, Landwirtschaft und Verbraucherschutz (BMELV), Verteidigung (BMVg), Gesundheit (BMG), und Wirtschaft und Technologie (BMWt).

Im Rahmen der Nano-Initiative erfolgte 2006 die Berufung der Nanokommission durch das BMU. Diese dient als Plattform für die verschiedenen Interessengrup-

pen. Vertreterinnen und Vertreter aus Wissenschaft, Unternehmen, Umwelt- und Verbraucherorganisationen, Gewerkschaften, Ministerien und Behörden arbeiten gemeinsam an konkreten Lösungsansätzen. Chancen und Risiken von Nanomaterialien, damit verbundene wissenschaftliche und technische Fragen sowie Querschnittsthemen, wie Transparenz und Information, werden hier diskutiert.

4.4.1 Wahrnehmung der Öffentlichkeit

Die öffentliche Wahrnehmung ist schwer zu beurteilen. Erste Umfragen zeigen, dass viele die Anwendung als problematisch ansehen, sobald sie Basisinformationen über Nanotechnologie erhalten haben (ZIMMER et al. 2008). Wissenschaftliche Untersuchungen des BfR machen deutlich, dass die deutschen Verbraucher zwar Vorteile in der Anwendung von Nanotechnologien sehen, allerdings einem Einsatz von Nanopartikeln in Lebensmitteln kritisch gegenüberstehen (ZIMMER et al. 2008). Der Begriff der Nanotechnologie ist bekannter geworden. So hat sich der Anteil derjenigen, die den Begriff nicht kennen von 80 % im Jahr 2004 auf 65 % im Jahr 2006 verringert (ZIMMER et al. 2008). Die typischen Spezifizierungen des Begriffs Nanotechnologie beziehen sich auf Kategorien wie „Miniaturisierung“ und „Oberflächenbehandlung“. Die Kenntnisse über Nanotechnologie und ihre Funktionsweisen sind begrenzt. An der Nanotechnologie fasziniert vor allem der Anwendungsbezug: Alltägliche Erleichterungen, Verringerung von Umweltproblemen, medizinischer Fortschritt. Der Nutzen der Nanotechnologie wird von 66 % der Befragten größer als das Risiko eingeschätzt. Die Akzeptanz wird geringer, je näher die Produkte an den Körper heranrücken bzw. im Körper wirken. Während Produkte zur Oberflächenversiegelung oder zur Verbesserung von Textileigenschaften für gut befunden werden, erhalten Produkte in Kosmetik oder Lebensmitteln weniger Anerkennung.

Die kaum bemerkte Ausbreitung von Nanoprodukten im Alltag kann ein Problem werden, weil sich Bilder einer sich verbündenden und scheinbar verbraucherfernen Industrie beleben lassen. Vor allem im Kontext „freie Nanoteilchen“ kann die nicht bemerkte Ausbreitung zum Problem werden, weil sich dann zwei als „nicht kontrolliert“ bewertete Wirkungszusammenhänge ergänzen und verschärfen. Die mit Nanotechnologie verbundenen Hoffnungen gehen über den Bereich der Verbesserung von Produkten weit hinaus. Nanotechnologie kann als „treibendes“

Thema gegen Kulturpessimismus und Fortschrittsfeindlichkeit instrumentalisiert werden. Sie steht für Fortschrittsglauben und für Hoffnungen auf eine gute Entwicklung des Standortes Deutschland (ZIMMER et al. 2008).

4.4.2 ETC-Gruppe ("Action group on erosion, technology and concentration")

Die ETC bezog mit dem Bericht „Down on the farm“ (ETC-GRUPPE 2004a) als erste NGO Position zur Nanotechnologie, und forderte bereits 2003 ein Moratorium. In dem Bericht wurde kritisiert, dass bis dato keine entsprechende Regulierung vorliegt, um die gesellschaftlichen Auswirkungen zu kontrollieren. Außerdem seien bereits in Produkten und als Zusatzstoffe nicht gekennzeichnete Nanoprodukte erhältlich. Ebenso seien schon Wirkstoffe auf Nanobasis in die Umwelt gelangt. So wird bei dem von Syngenta schon seit Jahren verkauften Wachstumsregulator „Primo Maxx“ (SYNGENTA 2005) und einem Bodenhilfsstoff der deutschen Firma Geohumus (GEOHUMUS 2007) angegeben, dass Nanomaterialien eingesetzt werden. Es wird eine Weiterentwicklung der Gentechnik-Probleme gesehen, d.h. die künstliche Veränderung von Nahrungsmitteln, ein zunehmendes Abhängigkeitsverhältnis der Bauern zur Industrie und die mangelnde Kennzeichnung der Produkte. Die ETC-Gruppe fordert daher eine Anwendung des "precautionary principle" und eine von breiten Gesellschaftsteilen getragene Anwendung der Nanotechnologie. Veranlasst durch verschiedene Studien, die den künstlich erzeugten Nanopartikeln ein toxisches Potenzial zuweisen, hat die ETC-Gruppe im Jahr 2004 in dem Bericht „Nano's Troubled Waters“ (ETC-GRUPPE 2004b) den Gesetzgeber aufgefordert, geeignete Maßnahmen zum Schutz von Arbeitern und Konsumenten zu ergreifen. Der Bericht weist exemplarisch auf die nach Meinung der ETC zehn Beispiele mit dem höchsten Gefahrenpotenzial hin. Nach der Verletzung der Atemorgane bei über 100 Verbraucherinnen und Verbrauchern durch das Badezimmerversiegelungsspray „Magic Nano“ erneuerte ETC im Jahr 2006 ihre Moratoriumsforderung von 2003.

4.4.3 Friends of the Earth, Australien und USA

Nach dem Bericht des Umweltschutz-Netzwerks "Friends of the Earth" (MILLER 2006) verkaufen einige der größten Firmen im Kosmetikbereich, wie zum Beispiel L'Oreal and Estee Lauder, weiterhin Produkte mit nanoskaligen Inhaltsstoffen, obwohl sich die Hinweise mehren, dass Nanomaterialien beim Menschen toxisch wirken können.

Es wird beklagt, dass in den schon auf dem Markt gebrachten Sonnencremes, Kosmetika und Pflegeprodukten Nanomaterialien enthalten sind, die nicht auf Unbedenklichkeit von unabhängigen Institutionen untersucht wurden. Die Kosmetikfirmen setzen Zutaten ein, die nanoskalige Metalloxide, Fullerene und so genannte "Nanokapseln" enthalten. Diese sollen dazu dienen, in tiefere Schichten der Haut eindringen zu können.

In dem Bericht "Nanosilver – a threat to soil, water and human health?" (SENJEN 2007) wird auf die Gefahren von Nano-Silberpartikeln hingewiesen. Diese würden in immer mehr Konsumprodukten eingesetzt (z.B. Lebensmittelverpackungen, Textilien, Haushaltsgeräten und medizinischen Artikeln wie z.B. Wundverbänden), und gelten als die am häufigsten in Konsumprodukten eingesetzten Nanopartikel. Hier wird eine Auswahl negativer Effekte vorgestellt, die in dem Bericht genannt werden:

- Negative Folgen für nützliche Bakterien in der Umwelt, speziell in Boden und Wasser
- Förderung von Resistenzen gefährlicher Bakterien gegen Antibiotika
- negative gesundheitliche Folgen für den Menschen bei Ingestion

Friends of the Earth weist auf unzureichende Regulierung hin, die weiterhin den Verkauf von Produkten ermöglicht, die Nano-Silberpartikel enthalten, und fordert ein unverzügliches Moratorium für den weiteren Vertrieb und den Widerruf aller entsprechenden Produkte, die Nano-Silber enthalten.

4.4.4 ICTA (International Center for Technology Assessment)

Das ICTA hat gemeinsam mit Friends of the Earth, Greenpeace, ETC-Gruppe, CPA (Consumer Protection Agency), und noch drei weiteren NGO-Gruppen eine offizielle Petition an die Amerikanische FDA (Food and Drug Administration) ab-

gegeben mit dem Aufruf, den Einsatz von künstlich hergestellten Nanomaterialien generell zu regulieren und speziell den Einsatz in Kosmetika zu überwachen (CTA 2006). Diese Petition ist zeitlich in Folge der Moratoriumsaufrufe der ETC-Gruppe und von Friends of the Earth zu betrachten und ist die erste abgestimmte offizielle politische Initiative verschiedener US-NGOs, die sich an eine Regierungsstelle richtet.

4.4.5 Greenpeace

Greenpeace UK steht in seiner 2004 veröffentlichten Studie „Future Technologies, Today's Choices“ der Nanotechnologie nicht durchgängig kritisch gegenüber (ARNALL 2003). Es wird durchaus das positive Potenzial wie z.B. der Energieschonung, Ressourceneffizienz und der Energiespeicherung hervorgehoben.

Allerdings wird die aufklärende Tätigkeit der Industrie kritisch betrachtet. So wird ihr vorgeworfen, das Thema der öffentlichen Akzeptanz nicht ernst zu nehmen. Der Vorwurf steht im Raum, dass sich die Wissenschaftler zwar mit ethischen Fragen beschäftigen, daraus aber keine Konsequenzen ziehen. Das Vorsorgeprinzip wird laut Studie durch die Vielzahl der möglichen Anwendungen der Nanotechnologie erschwert. Es wird vorgeschlagen, eine moderate Regulierung mit ausführlicher Forschung zu verknüpfen. Man ist der Ansicht, dass eine Kombination von Selbstregulierung und staatlicher Koordination Sicherheitsaspekte berücksichtigen und florierende wissenschaftliche Forschung ermöglichen könnte. Ebenfalls sollten die Umwelt- und Sozialwissenschaftler mit einbezogen werden. Die größte Gefahr für die Zukunft wird im absichtlichen Missbrauch der Technologie gesehen.

4.4.6 BUND (Bund für Umwelt und Naturschutz Deutschland)

Der BUND stellte im Mai 2006 ein Memorandum zum verantwortungsvollen Umgang mit der Entwicklung und Anwendung von Nanotechnologien vor. Unter dem Titel: "Nanotechnologien nachhaltig gestalten" (MARKUS et al. 2006) stellt der BUND fest, dass die bisherigen Dialoge und Workshops zwischen Industrie, Umweltorganisation und Behörden nicht ausreichen, solange die Ergebnisse unverbindlich bleiben. Im Memorandum wird ein zukunftsfähiges und nachhaltiges Leit-

bild formuliert, das der Forschung und Entwicklung von Nanotechnologien einen gesellschaftlich akzeptierten Rahmen gibt. In einem Zehn-Punkte-Programm werden die einzelnen Schritte für einen verantwortungsvollen Umgang mit Nanotechnologien umrissen.

Inhaltlich geht es dem BUND darum, dass gesicherte Informationen über das Risikopotenzial benötigt werden. Die Forschungsanstrengungen in diesem Bereich sollten intensiviert werden, da die Forschung zur Entwicklung der Nanotechnologie und die zu deren Risiken in keinem Verhältnis zueinanderstehen. Weiterhin wird nach Ansicht des BUND eine auf die Nanotechnologie abgestimmte Zulassungs- und Genehmigungspraxis benötigt. Dazu gehört eine vollständige und umfassende Deklarationspflicht und dazu gehört auch, dass so schnell wie möglich für die spezifischen Bedingungen der Nanotechnologie relevante Bewertungsmöglichkeiten außerhalb der Definition von Grenzwerten erarbeitet werden. Ohne eine Klassifizierung auch der Teilchengröße wird es hier nicht gehen. Die Zulassung einzelner Stoffe kann erst dann erteilt werden, wenn deren Ungefährlichkeit ausreichend sicher nachgewiesen worden ist. Das Wichtigste laut BUND ist ein offener und ein ergebnisoffener gesellschaftlicher Dialog über die Nanotechnologie, der die Risiken mit einbezieht. Die Nanotechnologie muss von der Gesellschaft akzeptiert werden, um wirtschaftlich erfolgreich sein zu können. Dabei muss auch offen und ehrlich über die Risiken gesprochen werden. Weiterhin muss es im Rahmen eines derartigen Dialogs möglich sein, Entwicklungen einzustellen, selbst wenn dies zu erheblichen wirtschaftlichen Einbußen führen kann. Es nutzt auf lange Sicht nichts, die Risiken klein zu reden. Nanotechnologie kann nur zum Erfolg führen, wenn über die Risiken ehrlich und offen gesprochen wird.

4.4.7 Stellungnahme zum aktuellen Fortschrittsbericht der NanoKommission

Im Jahr 2008 wurde der erste Fortschrittsbericht der NanoKommission veröffentlicht zu dem die Umweltverbände NABU, der BUND und der deutsche Naturschutzring zugleich Stellung nahmen. Die Umweltverbände beurteilen die ersten Aktivitäten und Forschungsinitiativen als Schritt in die richtige Richtung und befinden es als positiv, dass eine unabhängige Marktübersicht für Verbraucher/-innen empfohlen wird. Gleichzeitig wird kritisiert, dass zwar Umweltentlastungseffekte

gesehen werden, dennoch keine fundierten Untersuchungen vorliegen, welche die Erscheinung von Umweltentlastungseffekten bestätigen. Außerdem wird darauf hingewiesen, dass Nano-*Partikel* nachweislich eine erhöhte Toxizität aufweisen, aber immer noch keine Sicherheitstests auf Gesundheits- und Umweltgefahren verpflichtend vorgeschrieben sind. Folglich wird jetzt erwartet, dass aus den bisherigen Ergebnissen die nötigen Konsequenzen gezogen werden (LITTMETIER et al. 2009).

4.4.8 Umweltbundesamt

Das Umweltbundesamt (UBA) veröffentlichte im Oktober 2009 ein Hintergrundblatt mit dem Titel 'Nanotechnik für Mensch und Umwelt – Chancen fördern und Risiken mindern' (BECKER et al. 2009). Darin äußerte das Amt Bedenken gegenüber der Nanotechnik. Zwar biete die Nanotechnik erhebliche Potentiale, aber auch enorme Risiken für die Umwelt und die Gesundheit.

Mehr als 800 Unternehmen arbeiteten in Deutschland bereits im Bereich Nanotechnik. Nanotechnik wird unter anderem eingesetzt, um in Textilien das Wachstum von Bakterien zu hemmen und damit üblen Geruch zu verhindern, auf Schokoriegeln die Bildung eines Grauschleiers zu unterdrücken oder in Sonnencremes UV-Strahlen abzuhalten. Nanotechnisch optimierte Kunststoffe können das Gewicht bei Autos oder Flugzeugen senken und damit helfen, Treibstoff zu sparen. Auch bei der Entwicklung energiesparender LED-Leuchten habe die Nanotechnologie einen wichtigen Beitrag geleistet.

Um die Nanotechnik erfolgreich einsetzen zu können, müssen die Risiken zunächst identifiziert und minimiert werden. Aufgrund ihrer Abmessungen sind Nanomaterialien theoretisch in der Lage, sich über die Medien Luft und Wasser weltweit zu verbreiten. Eine Rückholbarkeit wäre sicher nicht gegeben. Sind derartige Partikel nicht abbaubar, könnten sie sich anreichern. Eine mögliche schädliche Wirkung hätte dann unheilvolle Folgen.

Dem UBA zufolge können manche Nanomaterialien bis tief in die Lunge vordringen und dort Entzündungen auslösen. Zu einem geringen Anteil können sie auch in die Blutgefäße und damit in andere Organe des Körpers gelangen. Das UBA verweist auf Tierversuche, denen zufolge bestimmte Nanopartikel die DNA schädigen und Lungenkrebs auslösen können. Es gebe beispielsweise Hinweise, dass

Nanoröhrchen aus Kohlenstoff, ähnlich wie Asbestfasern, Erkrankungen auslösen können.

Auch für die Umwelt könnten laut UBA Risiken bestehen. So löst sich etwa bei Socken, die Nano-Silber enthalten, bei jedem Waschgang die Hälfte der Partikel ab. Sie gelangen ins Abwasser und so in die Kläranlage. Experten sind besorgt, dass das ausgeschwemmte Nano-Silber die Funktion der Reinigungsanlagen stören könnte. Ebenfalls sei unklar, was passiert, wenn der Klärschlamm zur Düngung auf die Felder ausgebracht wird und die Partikel so in Nutzpflanzen und ins Grundwasser gelangen.

Im Hinblick auf die Risiken ergibt sich ein umfangreicher Bedarf an Forschung und Regulierung. Ein grundlegendes Problem besteht darin, dass es schwierig ist, allgemein gültige Aussagen über Nanostrukturen zu treffen. Zur Bestimmung des Risikos ist eine Charakterisierung der einzelnen Nanomaterialien notwendig. Dazu gehören auch Untersuchungen über die Auswirkungen dieser Stoffe auf Mensch und Umwelt. Die Betrachtung sollte sich auf den gesamten Lebensweg bis hin zur Entsorgung beziehen. Offene Fragen, die sich aus dem Bereich der Prüfung von Chemikalien ergeben, sind (BECKER et al. 2009):

- Wie stabil und langlebig sind diese Formen?
- Zerfallen oder agglomerieren sie?
- Sind sie in Wasser löslich?
- Treten sie in Wechselwirkung mit Oberflächen, anderen Nanomaterialien oder Chemikalien?
- Werden Sie abgebaut und wie ändern sich dabei ihre Eigenschaften?

Dem UBA zufolge sei eine anerkannte Bewertung nanotechnischer Verfahren und Produkte notwendig. Die Hersteller seien gefragt, Daten zur Wirkung ihrer Produkte bereitzustellen.

Aus Sicht der Behörde sei es erforderlich, einen rechtlichen Rahmen für den sicheren Umgang mit Nanomaterialien zu schaffen. "Ein wesentlicher Schritt hierzu ist ein Meldesystem für Nanomaterialien in Form eines Produktregisters" (BECKER et al. 2009). Eine Kennzeichnung von nanopartikelhaltigen Produkten dient sowohl einer besseren Transparenz für die Verbraucher als auch der Beobachtung von langfristigen Auswirkungen auf Gesundheit und Umwelt. Zusätzlich müssen auch LifeCycle-Analysen und Monitoring-Programme eingerichtet werden.

Hierzu werden dringend entsprechende Mess- und Analyseverfahren benötigt, um Nanopartikel nachweisen und identifizieren zu können. Diese Verfahren müssen international vergleichbar sein, um einen weltweiten Erkenntnisaustausch zu gewährleisten. Eine Entwicklung von standardisierten Verfahren und entsprechenden Normen ist dabei unabdingbar.

Nanopartikel können helfen, zum Beispiel Rohstoffe und Energie zu sparen, wenn durch neuartige Katalysatoren chemische Prozesse mit erheblich weniger Energie- und Materialaufwand möglich sind. Aber unkontrolliert frei gesetzt können sie die Umwelt und die menschliche Gesundheit gefährden. Daher empfiehlt das UBA in seiner Studie, "die Verwendung von Produkten, die Nanomaterialien enthalten oder frei setzen können, im Sinne eines vorsorgenden Umweltschutzes so lange zu vermeiden, als ihre Wirkungen in der Umwelt und auf die menschliche Gesundheit noch weitgehend unbekannt sind" (BECKER et al. 2009).

5 Material und Methoden

Die Bestimmung der Pheromonabgaberraten der verschiedenen Dispenser erfolgt chromatographisch durch Sammlung mittels CLSA und Analyse der Extrakte im GC (siehe Kapitel 5.1). Unabhängig davon kann die Bestimmung gravimetrisch über Massenverlustbestimmung der Dispenser stattfinden, die im Windkanal einem gleichmäßigen Luftstrom ausgesetzt waren (siehe Kapitel 5.3).

5.1 Closed-Loop-Stripping Analysis (CLSA):

Zur Untersuchung der verschiedenen Dispenser hat sich eine von GROB & ZÜRCHER (1973), ursprünglich für die Spurenanalytik von Verunreinigungen im Trinkwasser entwickelte Apparatur „Closed-Loop-Stripping-Apparatus“ (CLSA), bewährt. Mit Hilfe der CLSA kann einerseits das gesamte Spektrum flüchtiger Substanzen der Dispenser erfasst werden, andererseits die tatsächliche Emission (BOLAND et al. 1984). Bei dieser Methode wird der Dispenser in eine Waschflasche eingebracht und die emittierten Substanzen solange an Aktivkohle angereichert bis ein quantifizierbares Gaschromatogramm möglich ist. Die angereicherten Mengen bewegen sich dabei im Nanogrammbereich.

Hier wird eine Variante des ursprünglichen „Closed-Loop-Stripping-Analysis“-Systems angewandt (s. Abb. 9).

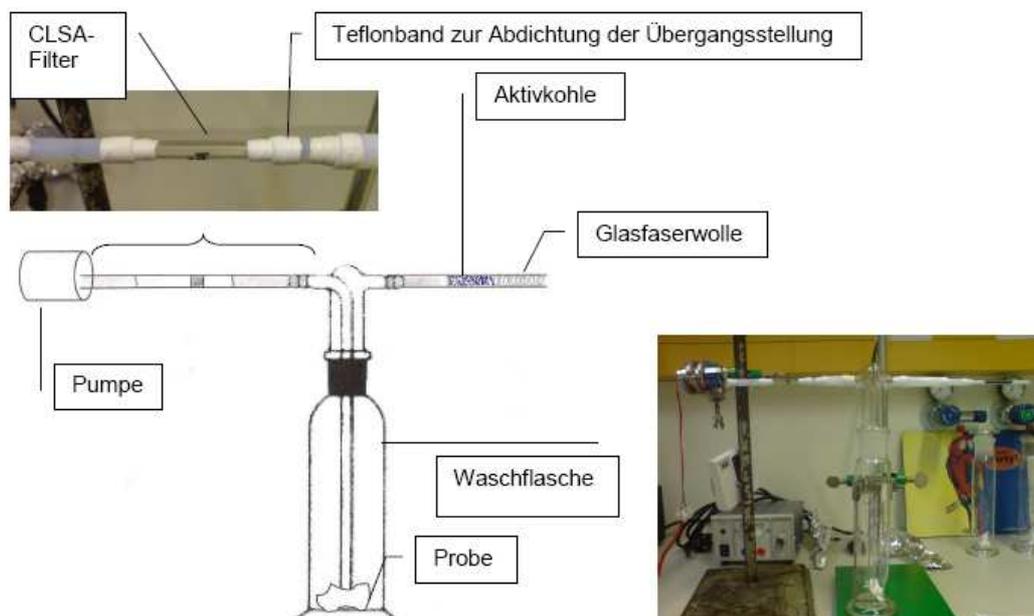


Abb. 9: Aufbau des CLSA-Systems

Die Probe wird in einer Waschflasche platziert. Mit Hilfe einer ölfreien Mikropumpe (Fürgut Miniaturvakuumpumpe) wird Luft kontinuierlich durch ein offenes System geführt. Die angesaugte Außenluft wird durch Glasfaserwolle und Aktivkohle gereinigt. Die von der Probe an die Gasphase abgegebenen flüchtigen Verbindungen werden mit der Luft durch einen Aktivkohlefilter geleitet und dort absorbiert. Anschließend wird die Luft aus dem Kreislauf entlassen („open loop“). Die Probenahme erfolgt bei einem Luftstrom von 150 mL/min.

Anschließend können die angereicherten flüchtigen Stoffe mit wenigen Mikrolitern eines organischen Lösungsmittels extrahiert werden. Dazu erfolgt eine zweimalige Elution des CLSA-Filters mit einem Gemisch aus zwei Teilen Dichlormethan und einem Teil Methanol. 25 μ L des Dichlormethan/Methanol Mischung werden auf den Aktivkohlefilter aufgetragen. Eine Glaskolbenspritze wird mit Hilfe eines Verbindungsstückes auf den CLSA-Filter aufgesetzt. Jetzt ist es möglich, das Lösungsmittelgemisch 40 Mal durch den Aktivkohle-Filter zu ziehen (s. Abb. 10).

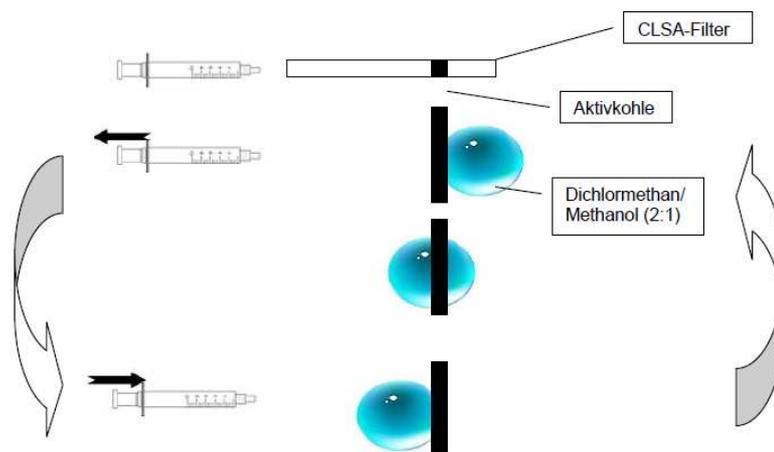
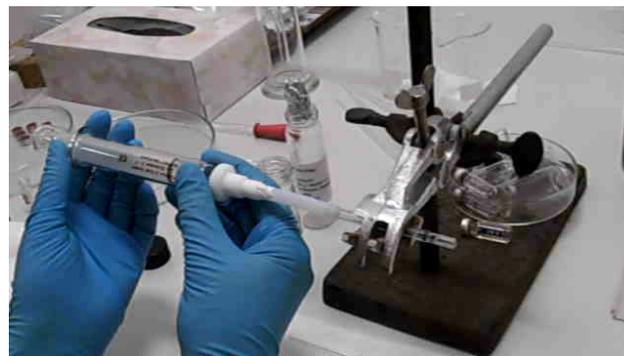


Abb. 10: Mit Hilfe einer Glaskolbenspritze wird das Lösungsmittelgemisch Dichlormethan/Methanol im Verhältnis 2:1 vorsichtig durch die Aktivkohle im CLSA-Filter gezogen, um das dort adsorbierte Pheromon herauszulösen. Wird der Kolben der Spritze herausgezogen, wandert das Lösungsmittel auf die linke Seite der Aktivkohle. Umgekehrt gelangt das Lösungsmittel auf die rechte Seite.

Anschließend wird das Lösungsmittelgemisch mit einer Spritze aufgenommen und in ein beschriftetes Autosampler-Proben-Gläschen mit Mikrolitereinsatz gegeben (s. Abb. 11).

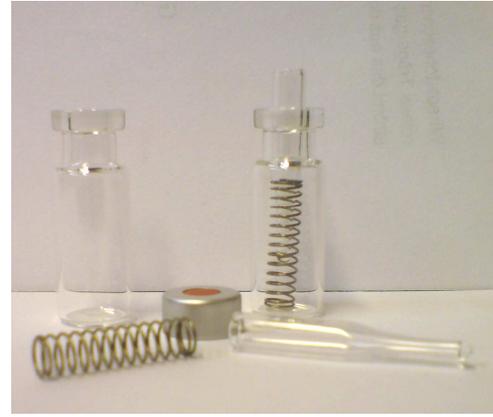


Abb. 11: Links: Das Lösungsmittelgemisch wird mit einer 50µL Spritze aufgenommen. Rechts: Autosampler-Proben-Gläschen mit Mikrolitereinsatz und Bördelkappe

Das zurückgewonnene Volumen wird notiert. Der Vorgang wird wiederholt. Zum Schluss wird das Probenvolumen mit Dichlormethan/Methanol auf 45 µL Gesamtvolumen aufgefüllt. Das Autosampler-Proben-Gläschen wird mit einer Bördelkappe verschlossen.

Der so gewonnene Extrakt wird mit einem Gaschromatographen qualitativ und quantitativ untersucht.

Nach dem Elutionsvorgang wird der CLSA-Filter mit je 3 mL Dichlormethan/ Methanol (Verhältnis 2:1), Aceton und Hexan gespült.

5.2 GC-Analyse

Unter Chromatographie versteht man in der Chemie ein Verfahren, das die Auftrennung eines Stoffgemisches durch unterschiedliche Verteilung seiner Einzelbestandteile zwischen einer stationären und einer mobilen Phase erlaubt (TSWETT 1903 und 1906; ETTRE & SAKODYNSKII 1993). Die Gaschromatographie ist eine Methode innerhalb der Chromatographie, bei der die mobile Phase aus einem Gas besteht, welches Trägergas genannt wird. Dieses wird durch eine Säule geleitet, die mit bestimmten Materialien (= stationäre Phase) ausgekleidet ist. Das Trägergas muss inert sein. Gewöhnlich wird Stickstoff, Helium oder Wasserstoff verwen-

det. Die zu untersuchenden Substanzen erreichen nacheinander mit dem Trägergas das Ende der Säule und werden durch einen Detektor als Peaks angezeigt. Die qualitative Auswertung erfolgt über die Retentionszeit (Peakspitze), die quantitative Auswertung geschieht über die Flächenermittlung durch Integration. Die Gaschromatographie stellt eine leistungsfähige Methode zur Stofftrennung dar und erfordert nur eine relativ kleine Probenmenge. So sind mit dem Flammenionisationsdetektor noch Probenbestandteile im unteren Nanogrammbereich (10^{-9} g) darstellbar.

Die Ursache der Trennung liegt in der substanzspezifischen Retention. Die Moleküle der Probenkomponenten werden mit der mobilen Phase durch die Säule transportiert. Zeitweise findet zwischen den Molekülen und der stationären Phase eine Wechselwirkung statt, das heißt, sie verweilen für eine gewisse Zeit in der stationären Phase bevor sie von der mobilen Phase weitertransportiert werden. Die Retention einer Substanz wird durch drei Aspekte bestimmt:

- Stärke der Wechselwirkung der Substanz mit der stationären Phase
- Siedepunkt der Substanz
- Diffusionseigenschaften der Substanz

Im Rahmen dieser Arbeit findet die Analyse mit einem Gaschromatographen des Typs HP5890 statt (s. Abb. 12). Das aufzutrennende Gemisch wird mittels einer Mikroliterspritze in den auf 200°C geheizten Injektorblock überführt, wo es innerhalb weniger Sekunden verdampft und durch die inerte Trägergasströmung (Stickstoff) an den Anfang der Kapillarsäule weitertransportiert wird. Die Starttemperatur des GC-Ofens liegt bei 80°C und steigt mit $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ bis auf 220°C an. Für eine schnelle und effiziente Auftrennung setzt man in der modernen GC-Analytik bevorzugt Filmkapillarsäulen ein. Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurde eine polare FS-Innopeg-2000 Filmkapillarsäule verwendet, die als stationäre Phase Polyethylenglykol (PEG) besitzt. Durch die Polarität kann zwischen den Pheromonen (Z9)-12:Ac und (E,Z)-7,9-12:Ac differenziert werden, obwohl diese sich nur durch eine Doppelbindung unterscheiden.

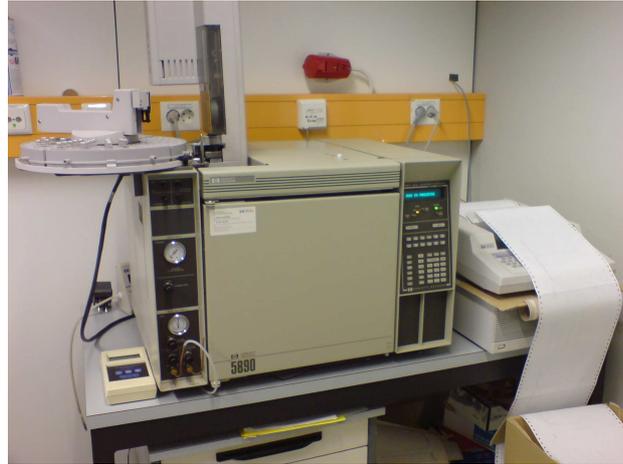


Abb. 12: Gaschromatograph HP5890 mit automatischem Probengeber HP6890 und mit HP3396 Series III Integrator

5.2.1 Aussage des Chromatogramms

Die eluierten Substanzen werden von der mobilen Phase in den Detektor transportiert und als Gaußkurven (Peaks) registriert. Die Peaks liefern qualitative und quantitative Informationen über die untersuchte Mischung:

- **Qualitativ:**

Die Gesamtretentionszeit t_{R1} ist die Zeit, die vom Einspritzen der Probe bis zum Erscheinen des Signalmaximums verstreicht. Die Zeit t_0 der Substanz S_0 wird Durchflusszeit bzw. früher Totzeit genannt und stellt die Verbindung dar, die keine Wechselwirkung mit der stationären Phase eingegangen ist. Die Differenz zwischen der Gesamtretentionszeit und der Durchflusszeit wird als Nettoretentionszeit bzw. reduzierte Retentionszeit bezeichnet. Die Identifikation eines Peaks kann durch einen Vergleich der Retentionszeit mit einem Standard erfolgen, da die Retentionszeit unter gleichen Bedingungen immer konstant ist (s. Abb. 13).

- **Quantitativ:**

Die Höhe und Fläche des Peaks ist bei linearen Detektoren (FID) der aufgegebenen Stoffmenge proportional. Die unbekannte Substanzmenge kann durch den Vergleich mit der Peakflächen (-höhen) mit bekannten Konzentrationen bestimmt werden. Nach der punktförmigen Probenaufgabe wandern die Komponenten in unterschiedlicher Geschwindigkeit durch die Säule. Der zeitliche Verlauf der Kon-

zentration zeigt eine Gauß-Verteilung mit einem Maximum bei der Retentionszeit t_R . Die Peakform weicht häufig von der idealen Form ab (s. Abb. 14). Dies ist im Allgemeinen der Fall, wenn die Trennbedingungen nicht optimal gewählt sind.

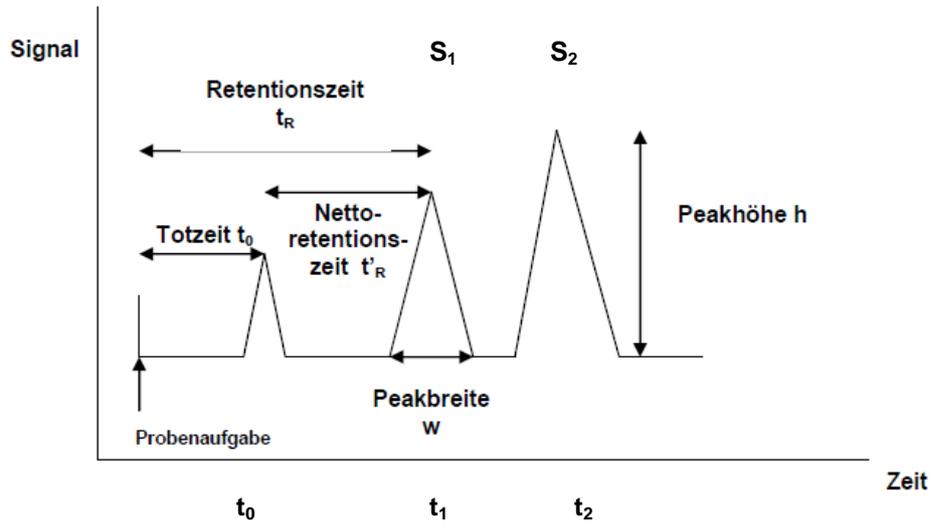


Abb. 13: Darstellung der Retentionszeit

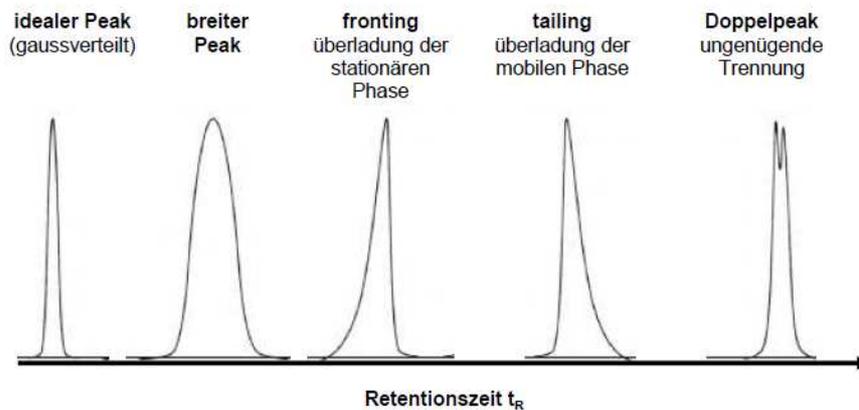


Abb. 14: Typische Peakformen

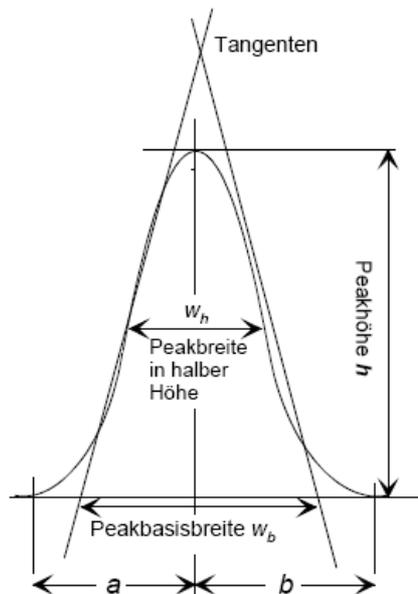
Bei einer konstanten Durchflussgeschwindigkeit ist t_R dem Retentionsvolumen V_R direkt proportional. Das Retentionsvolumen gibt an, wie viel mobile Phase durch das Trennsystem geflossen ist, bis die Hälfte der Substanz eluierte (Peakmaximum) (s. Abb. 15).

$$V_R = t_R F$$

F - Trägergasfluss

Abb. 15: Formel zur Berechnung des Retentionsvolumens

Die Güte der Trennung kann mit Hilfe des Parameters der Auflösung R beurteilt werden. Die Auflösung R zweier benachbarter Peaks ist durch den Quotienten aus dem Abstand der beiden Peakmaxima voneinander definiert, also der Differenz der beiden Retentionszeiten t_R , und dem arithmetischen Mittel aus den beiden Basisbreiten W (s. Abb. 16):



$$R = 2 (t_{R2} - t_{R1} / W_1 + W_2)$$

$$= 1,198 (t_{R2} - t_{R1} / W_{h1} + W_{h2})$$

W_h - Peakbreite auf halber Höhe des Peaks

Abb. 16: Berechnung der Güte einer Trennung. Links: Ein Peakprofil. Rechts: Formel zur Berechnung der Auflösung (LEIBNITZ & STRUPPE 1984)

Das Umformen der Auflösungsgleichung nach dem Einsetzen des Kapazitätsfaktors $k' = (t_R - t_0)t_0^{-1}$, des Selektivitätsfaktors $\alpha = k_2' / k_1'^{-1}$ sowie der Trennstufenzahl N ergibt eine wichtige Grundgleichung für alle chromatographischen Elutionsverfahren. Die Auflösung R wird mit der Selektivität α (relative Retention), der Trennstufenzahl N und dem Kapazitätsfaktor k' in Beziehung gebracht (s. Abb. 17).

$$R = \frac{1}{4} [\alpha - 1] \frac{k'}{1 + k'} \sqrt{N}$$

Abb. 17: Formel zur Berechnung der Auflösung R

R ist direkt proportional zu $(\alpha - 1)$. Jede Vergrößerung des Verhältnisses der Verteilungskoeffizienten führt zu einer starken Verbesserung der Auflösung, was z. B. durch Änderung der Polarität der stationären Phase für unterschiedlich polare zu trennende Substanzen erreicht wird. Weiterhin ist die Auflösung hier direkt proportional zur Verweildauer einer Komponente in der stationären Phase bezogen auf die Gesamtretentionszeit. Die Bodenzahl N charakterisiert die Leistungsfähigkeit einer Trennsäule. Jedoch steigt die Auflösung R nur mit der Wurzel der Bodenzahl N an. Da wiederum die Bodenzahl direkt proportional der Säulenlänge L ist, kann die Leistungsfähigkeit nur mit der Wurzel aus der Säulenlänge erhöht werden.

5.2.2 Injektor

Mit Hilfe des Injektors erfolgt die Aufgabe der Probe in das Trennsystem. Meistens wird das Probengemisch mit Hilfe einer Spritze in den Injektor gebracht.

Im Prinzip werden zwei Arten von Injektoren unterschieden:

- a. Bei der kalten Probenaufgabe wird die Probe direkt in die Trennsäule oder in einen Verdampfer injiziert.
- b. Die Technik der Split-Injektion ermöglicht es den Gasstrom zu teilen und damit die aufzugebende Probenmenge zu regulieren. Die Probenlösung wird über ein Septum, eine aus weichem Kunststoff oder Gummi bestehende Membran, in den Injektor injiziert. Dort wird sie aufgrund der dort herrschenden hohen Temperatur an der Oberfläche des Glasliners verdampft. Am Linner werden auch nicht verdampfbare Substanzen und Septumbruchstücke zurückgehalten. Der Split-Injektor kann sowohl in der Splitvariante als auch in der splitlosen Form betrieben werden. In der Splitvariante wird nur ein Teil der verdampften Probe mit dem Trägergasstrom in die Säule eingeführt. Bei der splitlosen Injektion wird bei geschlossenem Ventil zunächst das gesamte Probenvolumen verdampft und danach in die

Trennsäule eingebracht. Die Trennsäule muss dabei in der Lage sein, auch das größere Probenvolumen aufzunehmen.

5.2.3 Auswahl des Trägergases

Die optimalen Trennleistungen der einzelnen Gase liegen bei unterschiedlichen Flussgeschwindigkeiten. Eine Analyse mit Wasserstoff als Trägergas kann im Vergleich zu Stickstoff bei höheren Flussraten betrieben werden, ohne an Trennleistung einbüßen zu müssen. Die Art des Trägergases und ihre Fließgeschwindigkeit haben somit einen großen Einfluss auf den Wirkungsgrad und die Analysendauer einer Gaschromatographie (s. Abb. 18).

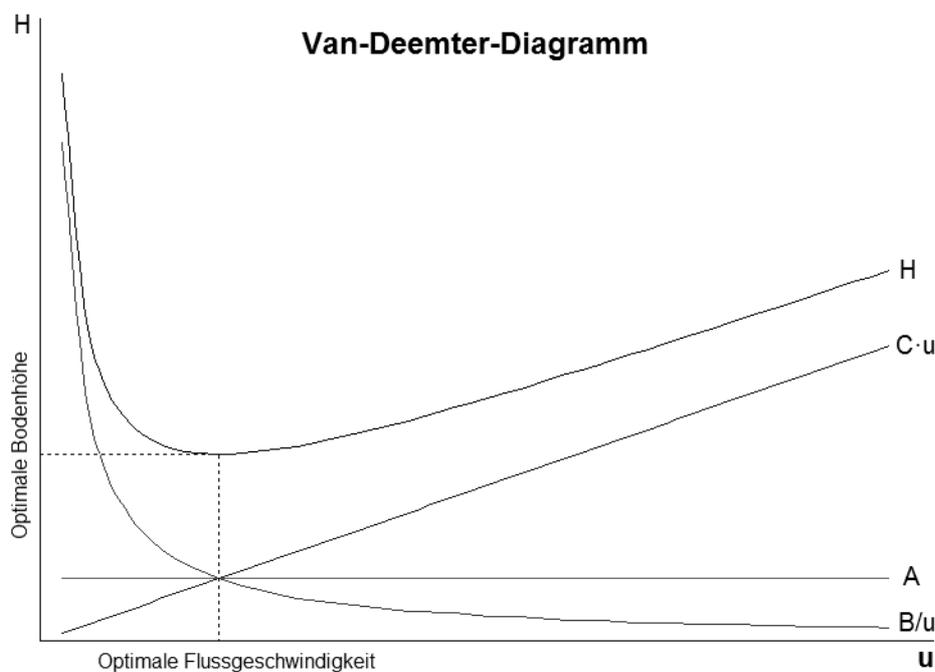


Abb. 18: Typischer Verlauf der Van-Deemter-Kurve für eine Kapillarsäule. Dargestellt wird die Abhängigkeit der Bodenhöhe in der Säulenchromatographie von der Flussgeschwindigkeit nach der Van-Deemter-Gleichung. Es ergibt sich eine optimale Flussgeschwindigkeit, bei der eine minimale Bodenhöhe erreicht wird. H =Bodenhöhe; A =Eddy-Diffusion; B =Longitudinaldiffusion, C =Masseübergang zwischen mobiler und stationärer Phase, u =Fließgeschwindigkeit¹²

Das Minimum der Hyperbelfunktion nach Van-Deemter ($y = HETP$; $x =$ Strömungsgeschwindigkeit) stellt die optimale Strömungsgeschwindigkeit dar, bei der die Bo-

¹² <http://www.wikiweise.de/wiki/Bild%3AVan-Deemter-Diagramm.png>

denhöhe am geringsten ist und eine maximale Effizienz der Trennung erreicht wird.

Nach Van-Deemter steht die Gasströmung der mobilen Phase in engem Zusammenhang mit der Höhe eines theoretischen Bodens (HETP, height equivalent to theoretical plate) und damit auch mit deren Anzahl (s. Abb. 19).

$$H = A + B/u + C \cdot u$$

H - Bodenhöhe **u** - Geschwindigkeit der mobilen Phase

A - Eddy-Diffusion **B** - Longitudinal-Diffusion **C** - Massenübergangsterm

Abb. 19: Formel zur Berechnung der Bodenhöhe

Die Ausdrücke "Bodenhöhe" und "Zahl der theoretischen Böden" gehen auf MARTIN & SYNGE (1941) zurück. Sie teilen die chromatographische Säule in viele, diskret aneinanderliegende Abschnitte ein. Dabei gingen sie davon aus, dass die Länge eines Abschnitts von der Zeit abhängt, die benötigt wird, um ein Gleichgewicht der Teilchen zwischen der mobilen und der stationären Phase zu erreichen. In Wahrheit kann der Gleichgewichtszustand niemals realisiert werden. Es stellt sich aber ein angenähertes Fließgleichgewicht ein.

Die Bodenhöhe berechnet sich aus der Länge der Säule geteilt durch die Anzahl der Trennstufen (s. Abb. 20).

$$HETP = L/N$$

H - Bodenhöhe **L** - Länge der Säule **N** - Trennstufenzahl

Abb. 20: Formel zur Berechnung der theoretischen Bodenhöhe

Die Anzahl der Trennstufen errechnet sich aus der Form der eluierten Peaks (s. Abb. 21).

$$N = 5,545 [t_R / W_h]^2$$

N – Bodenzahl **t_R** - Retentionszeit der Substanz **W_h** - Peakbreite in halber Höhe

Abb. 21: Formel zur Berechnung der Trennstufenanzahl

Je mehr Böden ein Trennsystem aufweist, desto schärfer eluieren die Peaks. Die Effizienz der Trennleistung nimmt also mit steigender Bodenzahl und abnehmender Bodenhöhe zu.

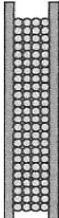
Der *A*-Term (Eddy-Diffusion) hängt von der Art des Füllmaterials, von der Korngröße und von der Packungsgüte ab. Aufgrund der unterschiedlichen Korngrößen legen die Probemoleküle unterschiedliche lange Wege durch die Säule zurück. Bei einem feinkörnigen Packungsmaterial ist der zurückzulegende Weg der Probemoleküle länger, als wenn ein grobkörniges Packungsmaterial durchströmt wird. Ist eine Trennsäule nicht vollkommen gleichmäßig gepackt, bilden sich Kanäle. In der Strommitte der Kanäle ist die Geschwindigkeit der mobilen Phase am größten. Ist die Oberfläche der stationären Phase sehr porös, dann bilden sich in den Vertiefungen schlecht durchströmte Bereiche. Probenmoleküle in diesen Bereichen werden von der mobilen Phase erst weitertransportiert, wenn sie die Poren durch Diffusion wieder verlassen haben. Die Eddy-Diffusion ist nur für die gepackten Säulen relevant, bei Kapillarsäulen nimmt die Eddy-Diffusion den Wert 0 an.

Der *B*-Term beschreibt den Einfluss der molekularen Diffusion entlang der Säulenachse (Axialdiffusion). Bei kleiner Strömungsgeschwindigkeit würde sich eine Substanz nur aufgrund der Molekularbewegung in beide Säulenrichtungen bewegen und zu einer Peakverbreiterung führen. Die Axialdiffusion ist zum Einen davon abhängig, wie lange die Probenmoleküle sich in der mobilen Phase befinden. Dauert es lang, bis die Probenmoleküle mit der mobilen Phase durch die Säule transportiert werden, dann bekommt man breitere Peaks als wenn die Probenmoleküle schnell eluiert werden. Der Term B/u wird umso kleiner, je größer die Strömungsgeschwindigkeit ist. Dies hat zur Folge, dass eine Erhöhung der Trägergasströmung zu schmaleren Peaks führt. *B* hängt vom Diffusionskoeffizienten des Probemoleküls in der mobilen Phase ab. In Gasen mit geringerer Dichte besitzen alle Stoffe größere Diffusionskoeffizienten. Deshalb müssen bei der Gaschromatographie für Wasserstoff und Helium größere Strömungsgeschwindigkeiten gewählt werden als für Stickstoff, was sich in der Analysenzeit widerspiegelt. Zum

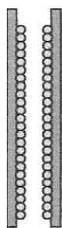
Anderen spielt die Viskosität des Gases eine bedeutende Rolle. Mit zunehmender Temperatur steigt die Viskosität des Gases und der Gasfluss verlangsamt sich. Der C-Term beschreibt, mit welcher Geschwindigkeit sich Probemoleküle zwischen der mobilen und stationären Phase verteilen. Mit steigender Trägergasströmung haben die Probenmoleküle weniger Zeit zur vollständigen Einstellung des Verteilungsgleichgewichtes zwischen der stationären und der mobilen Phase. Ein Teil der Probemoleküle wird so mit der mobilen Phase weiter transportiert. Hierdurch kommt es zu einer Peakverbreiterung.

5.2.4 Trennsäulen

In der Gaschromatographie werden als stationäre Phasen adsorbierende Festkörper oder absorbierende Flüssigkeiten eingesetzt. Es werden grundsätzlich zwei Säulentypen unterschieden:

- 1.)  Gepackte Säulen enthalten im Inneren eines dünnen Metall- oder Glasrohres ein festes, inertes Trägermaterial z.B. Kieselgur, auf dem die stationäre Phase aufgebracht ist. Die Wechselwirkung zwischen dem Analyt und der stationären Phase stellt hierbei die Adsorption dar.

- 2.) Kapillarsäulen: bestehen aus langen dünnen Röhren (Glas, Quarz). Man unterscheidet wiederum zwei Arten von Kapillarsäulen:



- a) Bei Dünnschichtkapillarsäulen (supported coated open tubular columns, SCOT) befindet sich das Trägermaterial, das die stationäre Phase enthält, als dünne Schicht auf der Rohrinnenwand (Adsorption).



- b) Bei der Dünnschichtkapillarsäulen (wall coated open tubular columns, WCOT) befindet sich die stationäre Phase direkt auf der Kapillarwand (Absorption).

5.2.5 Auswahl der stationären Phase

Die Art der stationären Phase, deren Phasenverhältnis, sowie die Länge der Säule sind drei weitere Parameter, die die Effizienz einer Analyse beeinflussen. Die stationäre Phase beeinflusst durch ihre chemischen Eigenschaften das Retentionsverhalten bestimmter Substanzen. Ein wichtiges Kriterium zur Klassifizierung der Selektivität der stationären Phase ist ihre Polarität. Polare Verbindungen treten selektiv mit polaren stationären Phasen in Wechselwirkung und werden entsprechend ihrer Polarität zurückgehalten, somit beeinflusst die Polarität den Verteilungskoeffizienten K (s. Abb. 22). Die Wahl der Filmdicke der stationären Phase, bei gleichbleibendem Säuleninnendurchmesser, wird durch die Flüchtigkeit der Probenmoleküle bestimmt. Je leichtflüchtiger diese sind, umso dicker muss die stationäre Phase sein, damit eine gute Trennung erreicht werden kann. Eine Erhöhung der Filmdicke bedeutet bei gleichbleibendem Innendurchmesser eine Verringerung des Phasenverhältnisses β und damit eine Erhöhung des Kapazitätsfaktors k' (s. Abb. 22), was einem verstärkten Aufenthalt der Analyten in der stationären Phase und damit einer erhöhten Retentionszeit gleichzusetzen ist. Dies wird aus der Gleichung für den Kapazitätsfaktor k' ersichtlich, in der t_R für die Retentionszeit und t_0 für die Totzeit steht.

Verteilungskoeffizient

$K = c_t / c_g$	c_t	– Konzentration der Substanz in stationärer Phase
	c_g	– Konzentration der Substanz in mobiler Phase
$K = k'\beta$	k'	– Kapazitätsverhältnis
	β	– Phasenverhältnis

Kapazitätsverhältnis

$k' = K (V_i / V_g)$	V_i	– Volumen der stationären Phase
	V_g	– Volumen der mobilen Phase
$k' = t_R / t_0 = (t_R - t_0) / t_0$	t_R	– Retentionszeit der Substanz
	t_0	– Totzeit der Säule

Phasenverhältnis

$\beta = r / 2d_f$	r	– Säulenradius innen
	d_f	– Filmdicke

Abb.22: Gleichungen zur Beschreibung von Phasenverhältnis, Kapazitätsfaktor und Verteilungskoeffizient

Nicht nur die Filmdicke und die chemische Zusammensetzung der stationären Phase haben einen Einfluss auf das Retentionsverhalten, sondern auch die Temperatur des Ofens spielt eine bedeutende Rolle. Der Dampfdruck einer Komponente und damit ihr Verteilungskoeffizient K sind temperaturabhängig. Gemische mit einem großen Flüchtigkeitsbereich werden deshalb mit einem Temperaturgradienten getrennt. Das bedeutet, dass die Temperatur im Verlauf der Trennung kontinuierlich oder stückweise erhöht, und somit die Verteilungskoeffizienten der noch im Trennsystem befindlichen Komponenten erniedrigt werden. Infolgedessen kommt es zur schnelleren Elution der höhersiedenden Komponenten sowie zu einer besseren Auflösung und besseren quantitativen Auswertung.

5.2.6 Detektor

Der Detektor ist mit dem Ausgang der Gaschromatographiesäule verbunden. Die Aufgabe des Detektors ist es, zu erkennen, wann eine Substanz aus der Säule austritt. Beim Detektor handelt es sich um einen empfindlichen Messwandler. Er misst das Verhältnis der Stoffkonzentration bzw. den Mengenfluss des Gasstroms, der aus der Säule austritt, und erzeugt ein elektrisches Signal. Nachdem dieses Signal verstärkt wurde, wird der Messwert an ein Anzeige- oder Registriergerät übermittelt. Die austretenden gasförmigen Analytmoleküle werden mit verschiedenen Methoden identifiziert.

- a. Der Flammenionisationsdetektor (FID): Das Prinzip des FID beruht auf der Ionisierung von Kohlenstoffen in einer Wasserstoffflamme. Die Wasserstoffflamme brennt in reiner Luft. Zwischen der Brennerdüse und einer in die Flamme hineinragende Elektrode liegt eine Spannung an. Bei einer reinen Wasserstoffflamme fließen kaum Ionen. Gelangen Kohlenwasserstoffe des Säuleneluats in die Flamme, steigt der Ionenstrom an. Die Kationen wandern von der Brennerdüse, die auf einem negativen Potenzial liegt und damit als Anode dient, zur als Kathode geschalteten Elektrode. Der registrierte Stromfluss wird verstärkt und zur Anzeige gebracht.
- b. Der Wärmeleitfähigkeitsdetektor, WLD, (thermal conductivity detector, TCD) misst die Wärmeleitfähigkeit des Eluats und wandelt diese in ein Signal um. Der WLD besteht aus einem thermostatisierten Metallblock mit zwei Messzellen für das reine Trägergas (Vergleichsgas) mit hoher Wärmeleitfähigkeit

und das Säuleneluat mit einer wesentlich geringeren Wärmeleitfähigkeit. In den Messzellen befinden sich vier Hitzedrähte (Wolfram, Platin), welche zu einer Wheatstone'schen Brückenschaltung zusammengeschlossen sind. Anfangs fließt durch die Hitzedrähte ein gleichmäßiger Strom, so dass eine gleichmäßige Temperatur vorherrscht. Gelangt ein Analyt mit geringer Leitfähigkeit in die Messzelle, kommt es zu Temperaturveränderungen und damit zu einer Widerstandsveränderung in den Drähten der Messzelle. In der Vergleichszelle bleibt der Widerstand dagegen konstant. Diese Widerstandsdifferenz zwischen den Heizdrähten in Mess- und Vergleichszelle bewirkt einen messbaren Spannungsunterschied.

- c. Der Elektroneneinfangdetektor (*electron capture detector*, ECD): Das Prinzip des EDC beruht ebenfalls auf einem Ionisierungsprozess. Beta-Strahler wie ^{63}Ni ionisieren das Detektorgas. Neben den positiv geladenen Molekülionen des Trägergases entstehen freie Sekundärelektronen, die von elektronegativen Verbindungen eingefangen werden können. Sobald an die Elektrode ein Spannungsimpuls in einer variablen Frequenz angelegt wird, wandern die freien Elektronen zur Anode, wodurch ein Elektronenstrom erzeugt wird. Die Ionen können aufgrund ihrer größeren Trägheit und wegen der so kurz gewählten Pulszeit nicht an die Elektroden gelangen. Die Frequenz wird mit dem Ziel variiert, eine konstante Stromstärke zu erhalten. Das bedeutet, je mehr elektronegative Verbindungen mit einer hohen Elektronenaffinität in den Detektor eluieren, desto weniger freie Elektronen sammeln sich an der Anode, wodurch die Stromstärke abnimmt. Das hat zur Folge, dass die Frequenz erhöht werden muss, um eine bleibende Stromstärke zu erzielen. Der Elektroneneinfangdetektor ist somit ein selektiver Detektor, welcher auf Komponenten mit Elektroneneinfang-Eigenschaften anspricht. Der Anwendungsbereich ist daher auf halogenhaltige und ungesättigte, sowie aromatische Substanzen eingeschränkt. Die Empfindlichkeit ist jedoch sehr hoch und beträgt etwa das Hundertfache des FIDs.
- d. Massenspektrometer als Detektor: Die Kopplung zwischen GC und einem Massenspektrometer ist in der Analytik sehr weit verbreitet, da sie sehr leistungsfähig ist. Das Massenspektrometer liefert neben der Anzahl an Analytmolekülen auch Informationen über deren Struktur. Struktur bedeutet dabei die Molekülmasse des Analyten und die Masse der Bruchstücke. Zur

Detektion mit dem Massenspektrometer müssen die Analytmoleküle ionisiert werden. Dazu werden diese mit Elektronen beschossen, wobei ein großer Teil der Moleküle in charakteristische Bruchstücke zerfällt (Fragmentierung). Die Masse dieser Bruchstücke, die auch mit dem Massenspektrometer erfasst wird, gibt weitere Hinweise auf die Struktur der Ausgangsverbindung. Durch Datenbanken ist es möglich, schnell und einfach über die Fragmentationsmuster in den Massenspektren die im GC-Teil getrennten Substanzen schnell und einfach zu identifizieren.

5.3 Gravimetrische Bestimmung der Pheromonabgaberate im Windkanal

Die Abgabefähigkeit der Dispenser wurde zusätzlich gravimetrisch getestet. Der Windkanal steht in einem Groblabor des Lehr- und Versuchsbetriebs Gladbacherhof in Aumenau (s. Abb. 23). Bei dem hier verwendeten Laborwindkanal handelte es sich um einen etwa 180 cm langen, 80 cm tiefen und 83 cm hohen Kanal aus Plexiglas. Auf der linken Seite befindet sich ein Ventilator, der eine turbulente Windströmung erzeugt. Diese wird zunächst durch ein Aktivkohlefilter geleitet, anschließend durch ein Siebsatz geglättet und durchströmt dann die 180 cm lange Messstrecke laminar. Auf der gegenüberliegenden Seite befindet sich ein großer Ventilator, der die Luft wieder absaugt, reinigt und die gereinigte Luft wieder auf die Ansaugseite leitet.



Abb. 23: Windkanal im Groblabor des Lehr- und Versuchsbetriebs Gladbacherhof in Villmar Aumenau

Die Dispenser werden im Windkanal auf drei Ebenen verteilt. Hierzu wurden drei Stangen befestigt, an denen die Dispenser mittels genau eingewogenen Metallkäfigen aufgehängt werden.

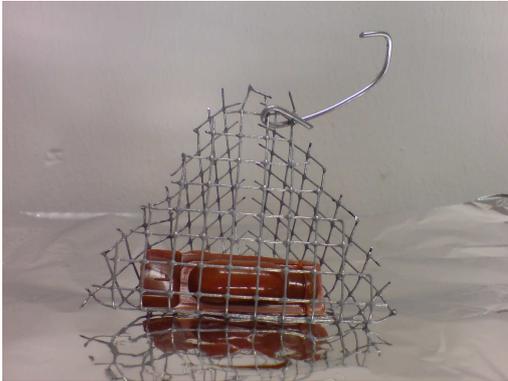


Abb. 24: Links: Käfig mit einer Kammer 1 des RAK 1+2 Dispensers der Firma BASF; Rechts: Die Käfige hängen im Windkanal auf drei Ebenen verteilt. Hier sind Isonet-Dispenser, RAK-Dispenser und pheromonabereichertes Nanofaservlies zu sehen.

Die Windgeschwindigkeit im Windkanal beträgt konstant 0,5 m/s, während die Umgebungstemperatur und Luftfeuchtigkeit im Windkanal abhängig von der Außentemperatur jahreszeitlich schwanken können (s. Abb. 25).

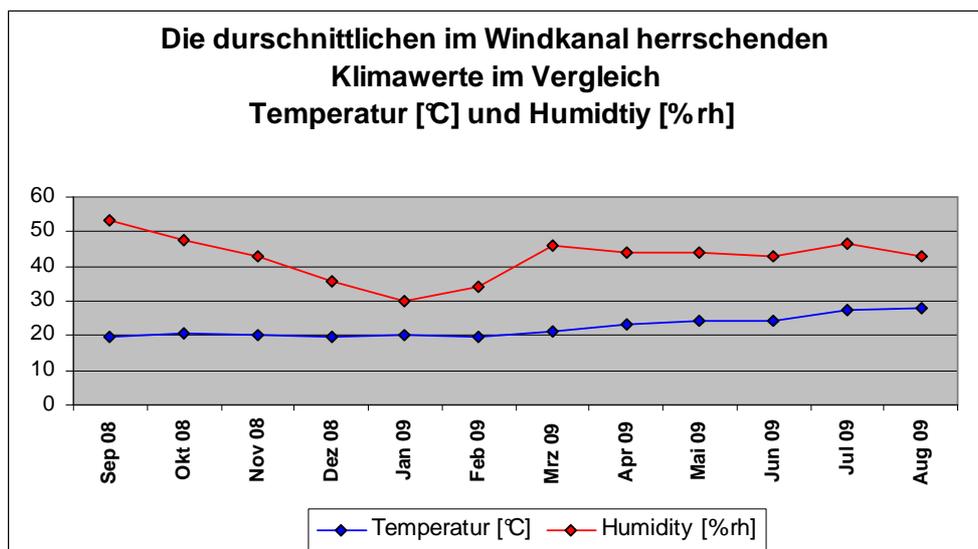


Abb. 25: Durchschnittstemperatur [°C] und die durchschnittliche relative Luftfeuchtigkeit [%rh] im Windkanal von September 2008 - August 2009

Zur gravimetrischen Bestimmung der Abgaberate wird eine Feinwaage (Mettler AE 160) benutzt (s. Abb. 26).



Abb. 26: Feinwaage Mettler AE 160

Die Faserproben sind bedingt durch den Herstellungsprozess auf Aluminiumfolie als Trägermaterial gesponnen, wenn wir sie aus Marburg erhalten. Um die Proben im Käfig platzieren zu können, werden sie mit einer Pinzette, deren Spitze zuvor mit Teflonband umwickelt wurde, von der Aluminiumfolie heruntergeschabt (s. Abb. 27).

Bevor die Probe in einem Käfig abgelegt wird, werden die Materialien, d.h. der Käfig, die Faserprobe bzw. der Dispenser getrennt voneinander gewogen und im Anschluss das Gesamtgewicht festgehalten. Die Käfige mit den Dispenserproben werden daraufhin in den Flugtunnel gehängt. Zweimal in der Woche werden die Käfige aus dem Windkanal zum Wiegen entnommen und innerhalb kürzester Zeit wieder zurück in den Windkanal gehängt. Die Berechnung der Pheromonabgaberate erfolgt anhand der gemessenen Masseverluste in Excel. Die Platzierung der Dispenser erfolgt nach dem Zufallsprinzip. Aufgrund der Laminarströmung der Luft findet keine Beeinflussung der Dispenserproben untereinander statt.

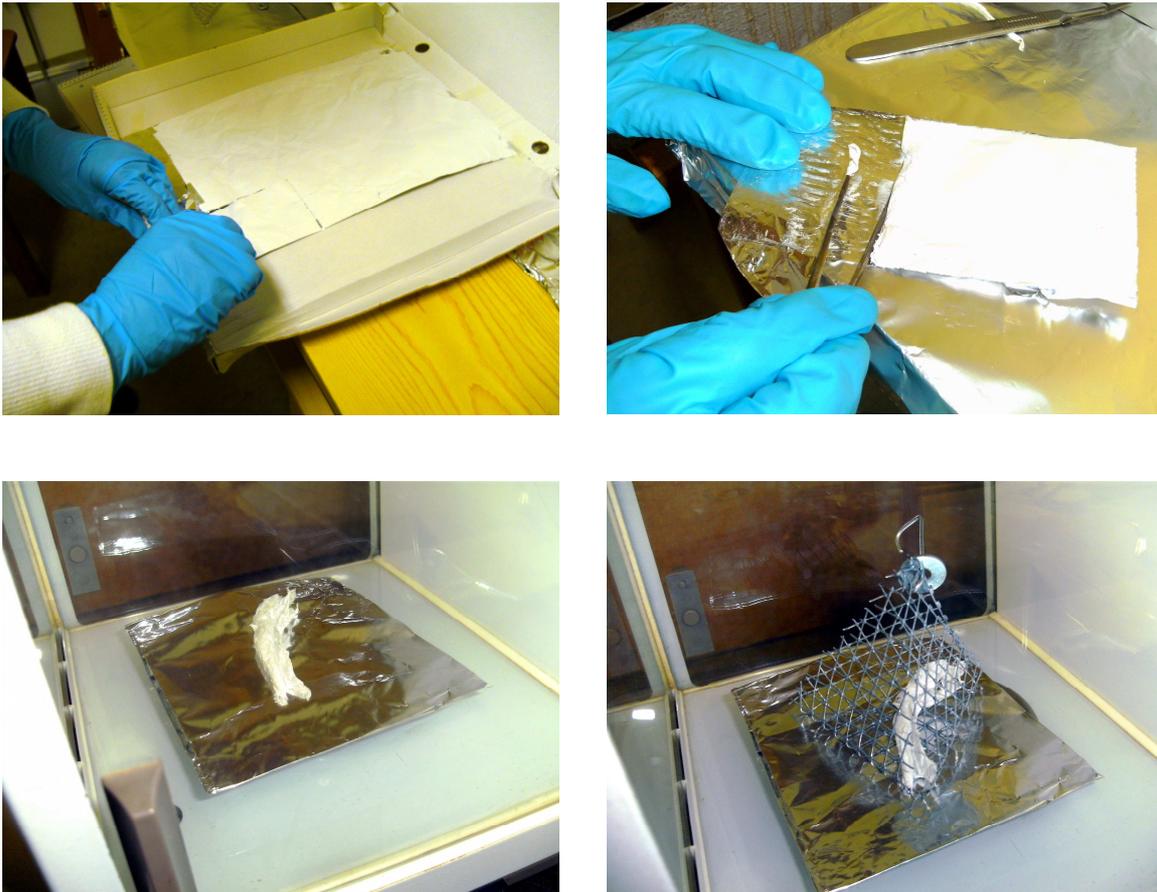


Abb. 27: Oben Links: Die Faser wird uns auf Aluminiumfolie gesponnen geliefert. Die Alufolie wird mit einem Skalpell in Abschnitte unterteilt. Oben Rechts: Anschließend wird die Faser von der Aluminiumfolie mit einer Pinzette, deren Spitzen mit Teflonband umwickelt wurden, geschabt. Unten Links: Die Faser wird gewogen. Unten Rechts: Die Faser wird zusammen mit Käfig und dessen Nummerierung gewogen.

5.4 Verwendete Dispenser, Geräte und Hilfsmittel

5.4.1 Verwendete Dispenserformen

Das Besondere des Elektrospinverfahrens zur Herstellung von Mikro- und Nanofasern beruht auf der Fülle von Polymeren, die versponnen werden können und auf der Fülle von Additiven, die während des Spinnprozesses zugesetzt werden können (AGARWAL et al. 2008). Die Nanofasern zeichnen sich durch zwei gleich große, nanoskalige und eine deutlich größere, dritte Dimension aus.

In dieser Arbeit wurden Polyamid 6-Faservliese verwendet, die aus einer Polyamid 6-Lösung mit 20 wt% bzw. 30 wt% Ameisensäure (HCOOH) gesponnen wurden. Diese Faservliesproben dienen der Kontrolle und enthalten kein Pheromonadditiv. Bei anderen Faservliesproben aus Polyamid 6 wurde der Spinnlösung im Verhält-

nis 0,25:1 das Pheromon des Einbindigen Traubenwicklers *E. ambiguella* (Z)-9-12:Ac hinzugefügt.

Weiterhin wurden Faservliesproben aus Celluloseacetat auf ihr Pheromonabgabeverhalten getestet. Die Spinnlösung bestand hierbei aus 10 wt% Aceton und 33,3 wt% (Z)-9-12:Ac.

Außerdem wurde Ecoflex zur Herstellung von Nanofaservlies herangezogen. Ecoflex wird von der Firma BASF als bioerodierbares Polymer auf petrochemischer Basis beworben. Ecoflex wird im Gegensatz zu den anderen Polymeren das Pheromon des Bekreuzten Traubenwicklers *L. botrana* (E,Z)-7,9-12:Acetat zugesetzt.

Neben den Faservliesproben wurden ebenfalls herkömmliche Dispenser auf ihr Pheromonabgabeverhalten untersucht. Neben RAK 1+2 von BASF wurden auch Isonet LE und Lplus der Firma Shin-Etsu verwendet. RAK 1+2 SD enthält 200 mg (Z)-9-12:Ac (Pheromonhauptkomponente des Bekreuzten Traubenwicklers) und 240 mg (E,Z)-7,9-12:Ac (Pheromonhauptkomponente des Einbindigen Traubenwicklers). Isonet LE entspricht in der Wirkstoffzusammensetzung den in Deutschland zugelassenen RAK 1+2-Ampullen, weisen aber eine andere Form und eine andere Befüllung auf. Ein Dispenser Isonet LE enthält laut Herstellerangabe 380 mg einer Mischung aus je gleichen Teilen (E,Z)-7,9-12:Ac und (Z)-9-12:Ac. Isonet Lplus dagegen enthält 180 mg Pheromon, wobei 90 % davon auf (E,Z)-7,9-12:Ac und 10 % auf (Z)-9-12:Ac entfallen.

5.4.2 Für CLSA verwendete Materialien und Chemikalien

Waschflasche

Glaskolbenspritze

Poulten & Graf, Volac, Spritze Fortuna Optima, Glaskonus, LUER, 10mL, Artikel-Nr. 1930635010

Feder

CZT (Klaus Trott Chromatographie Zubehör), Artikel-Nr.: 501167012, 5x20

µL-Einsatz

CZT, Artikel-Nr.: 501105021, 5x30mm ca. 100µl (konisch) Spitze 15mm

Autosamplerglas

CS-Chromatographie Service GmbH, Bestellnr.: 30001, Flasche R1 weiß

			3 mm,WE5083
Bördelkappe			CS-Chromatographie Service GmbH, Artikel-Nr.: 301079, R1-1,3, WE 4896
Spritze			CZT, Artikel-Nr.: 9180975, Spritze 1705N, 50 µl, Ga22S,51 mm, aD 0.72 mm, PST3
CLSA-Filter			5 mg Aktivkohle, Hersteller: Daniel Gränicher, Daumazan sur Arize (Frank- reich)
Filterpapier			Glasfaserfilter von Whatman, 21 mm Durchmesser, Car-No. 1820021
Miniaturvakuumpumpe			Vakuumpumpe DC12/16NK, Erich Fürgut, Miniaturvakuumpumpen, Tannheim
Methanol	CH ₃ OH	Pestanal	FLUKA, Art.-Nr. 34485
Dichlormethan	CH ₂ Cl ₂	Pestanal	FLUKA, Art.-Nr. 34488
Hexan	CH ₃ (CH ₂) ₄ CH ₃	≥ 95.0 %	FLUKA, Art.-Nr. 52749
Aceton	CH ₃ COCH ₃	≥ 99.8 %	FLUKA, Art.-Nr. 00562 Ersetzt durch Art.-Nr. 34480 (Pestanal)

5.4.3 Gaschromatographie

GC	Gaschromatograph HP5890 mit automatischen Pro- bengeber HP6890
Kapillarsäule	FS-INNOPEG-2000 Länge 30 m; Innendurchmesser 0,25 mm; Außen- durchmesser 0,36 mm; Filmdicke 0,25 µm; max. Tem- peratur 260-280°C; Art-Nr. 22517130; Hersteller Chromatographie-Service
Trägergas	Stickstoff
Make-up-Gas	Pressluft
Injektor	Split/Splitless-Einlass-System mit einem Glas-Liner,

	doppelkonisch, deaktiviert ohne Glaswolle; im Splitless-System betrieben
Injektortemperatur	200°C
Temperaturprogramm	Start bei 80°C, 0 min., mit 10°C/Minute auf 220°C, 6 min. halten. Gesamtlauflänge 20 min.
Detektor	FID mit Wasserstoff betrieben
Detektortemperatur	250°C
Integrator	HP3396 Series III Integrator

5.5 Statistik

Im Rahmen der deskriptiven Statistik wurden normalverteilte Messwerte entweder in Form von Streudiagrammen mit geraden Verbindungslinien zwischen den Punkten oder als Säulendiagramme dargestellt. Die Koordinaten im Streudiagramm bzw. die Säulenhöhen repräsentieren Mittelwerte; dazugehörige Standardabweichungen werden durch Fehlerbalken angedeutet.

Parametertests dürfen jedoch nur verwendet werden, wenn die Daten einer Normalverteilung gehorchen und Varianzenhomogenität vorliegt. Diese Voraussetzungen wurden mittels Shapiro-Wilk-Test bzw. Levene-Test überprüft. Waren beide Voraussetzungen gegeben, so wurde als Globaltest eine univariate, einfaktorielle Varianzanalyse (analysis of variance, ANOVA) durchgeführt. Verwarf der Globaltest die Nullhypothese – es existieren keine signifikanten Unterschiede zwischen den Dispenserformen – so wurden post hoc paarweise Mehrfachvergleiche mittels TUKEY-Test angestellt.

Zur Überprüfung der Korrelation zwischen Pheromonabgaberate und Klimaparametern wird eine Regressionsanalyse durchgeführt, sofern Varianzhomogenität und eine Normalverteilung vorliegt.

Die statistische Datenauswertung und graphische Darstellung wurde unter Verwendung der Windows® XP Versionen von Microsoft Office Excel 2003 und R durchgeführt.

6 Ergebnisse

6.1 Pheromonabgaberate des Dispensers RAK 1+2 der Firma BASF

Zur Bestimmung der Pheromonabgaberate des Dispensertyps RAK 1+2 von BASF wurden 3 Dispenser für 3 Wiederholungen in den Windkanal gehängt. Zweimal in der Woche fand eine Wägung mittels Feinwaage statt, bis keine Massenabnahme mehr festgestellt werden konnte.

Anhand der Daten kann eine graphische Darstellung der Abgaberate des Dispensers erstellt werden (s. Abb. 29). Die gemessene Abgaberate sinkt mit zunehmender Zeit. Nach 5 Monaten fällt die Abgaberate unter 1 mg/d. Im August sinkt sie schließlich auf 0 mg/d, worauf die Messreihe abgebrochen wurde.

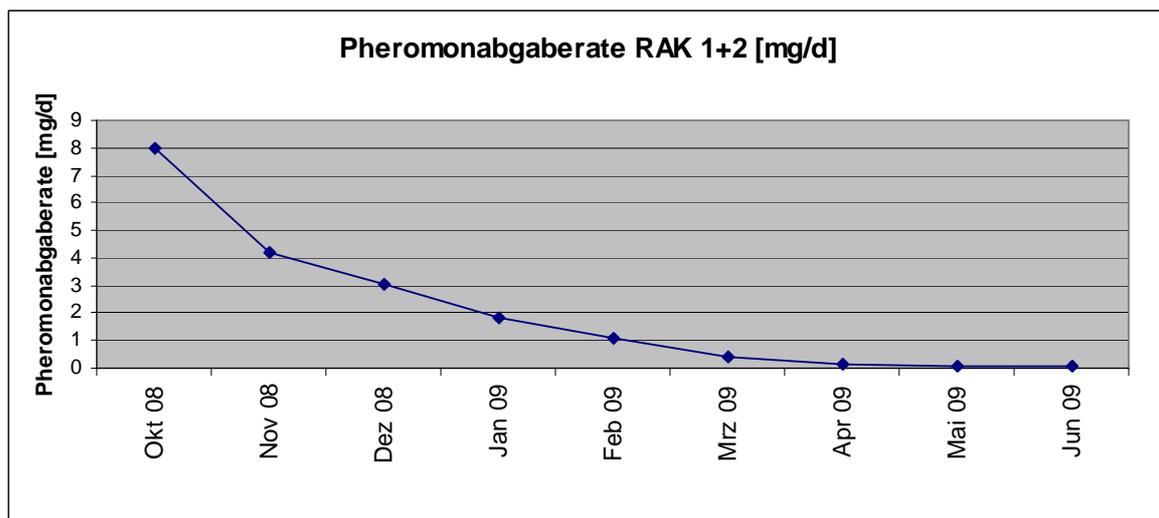


Abb. 29: Mittlere monatliche Pheromonabgaberate [mg/d] des Dispensers RAK 1+2

Für RAK1+2 konnte eine durchschnittliche Abgaberate von 1,7164 ($\pm 2,5142$) mg/d ermittelt werden.

RAK 1+2 Kammer 1

Im Brennpunkt dieser Arbeit steht die Pheromonkomponente des Einbindigen Traubenwicklers (Z)-9-12:Ac. Auf Grund dessen wurde neben dem Dispenser RAK 1+2 an sich vor allem die Abgaberate der einzelnen Kammer 1 des Dispensers RAK 1+2 untersucht. Hierzu werden die Kammern des Dispensers mit Hilfe eines

Skalpells voneinander getrennt. Anschließend wird die Kammer 1 im Windkanal platziert und zweimal wöchentlich gewogen. Es erfolgte eine dreifache Wiederholung. Hieraus ergibt sich folgende Grafik (s. Abb. 30):

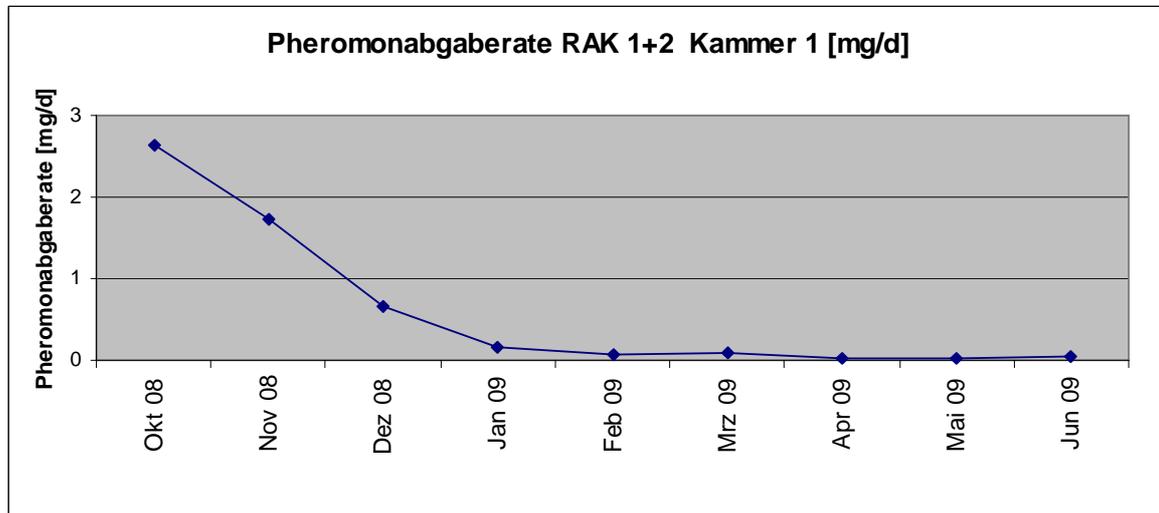


Abb. 30: Mittlere monatliche Pheromonabgaberraten [mg/d] des Dispensers RAK 1+2 Kammer 1

Zu Beginn des Experiments im Oktober 2008 ist die Abgaberate hoch und nimmt im Verlauf der Zeit ab. Die Abgaberate liegt bereits im Dezember 2008 unter 1 mg/d. Im Juni, ungefähr 240 Tage nach der Aufhängung der Kammer 1 im Windkanal, ist keine Gewichtsreduktion mehr messbar.

Die mittlere Pheromonabgaberate für (Z)-9-12:Ac beläuft sich auf 0,6029 ($\pm 0,9469$) mg/d (s. Abb. 31).

Zusätzlich zur Bestimmung der Pheromonabgaberate durch Wägung, wurde auch eine Abgaberate durch Gaschromatographie ermittelt. Jedoch wurden zu diesem Zweck neue Dispenser verwendet. Hierzu werden die flüchtigen Pheromone der Kammer 1 des Dispenser RAK 1+2 durch CLSA in einem CLSA-Filter gesammelt. Der CLSA-Pumpzyklus dauert insgesamt 65 min. Nach jeweils 5, 10, 20 und 30 min. wird der Zyklus unterbrochen, um den CLSA-Filter mit begrenzten Fassungsvermögen auszutauschen. Die CLSA-Filter werden jeweils zweimal mit 25 μ L Dichlormethan/ Methanol im Verhältnis 2:1 eluiert und auf ein Gesamtvolumen von 45 μ L aufgefüllt. Zum Schluss wird das Eluat im GC gemessen. Es fanden drei Wiederholungen statt. Die Auswertung der Chromatogramme in Excel erbrachte eine durchschnittliche Abgaberate von 0,0002 (± 0) mg/min. Hochgerechnet ergibt sich damit eine Abgaberate von 0,2509 ($\pm 0,0745$) mg/d (s. Abb. 31).

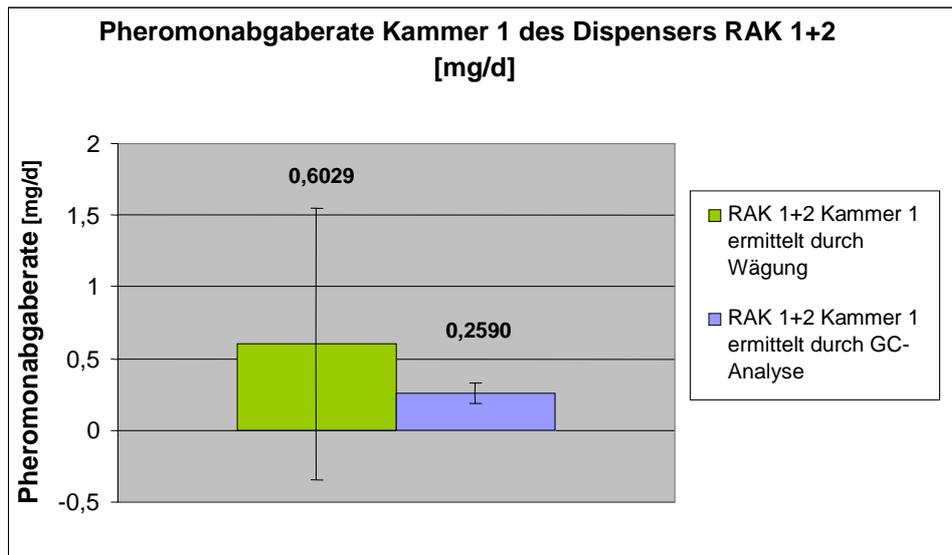


Abb. 31: Die mittlere Pheromonabgaberate [mg/d] der Kammer 1 des Dispensers RAK 1+2; Linke Säule: durch Wägung ermittelt; Rechte Säule: durch GC-Analyse ermittelt

Pheromonabgaberate Kammer 1 und 2 rechnerisch ermittelt

Anhand der mittleren Pheromonabgaberate des Dispensers RAK 1+2 und den Gehaltsangaben des Herstellers BASF werden die prozentual anteiligen Abgaberraten der einzelnen Kammern rechnerisch ermittelt. Hieraus ergibt sich für die Kammer 1 mit 295-350 mg (Z)-9-12:Ac eine Abgaberate zwischen 1,1157 ($\pm 1,6342$) und 1,0127 ($\pm 1,4834$) mg/d und für die Kammer 2 mit 160-240 mg (E,Z)-7,9-12:Ac zwischen 0,7037 ($\pm 1,0308$) und 0,6007 ($\pm 1,6342$) mg/d (s. Abb. 32).

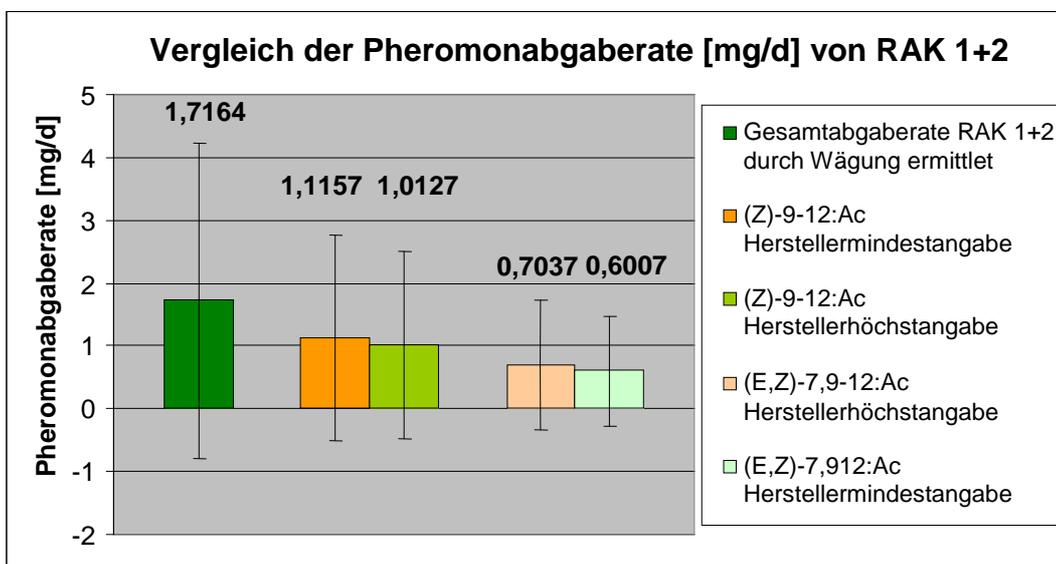


Abb. 32: Die durchschnittliche Pheromonabgaberate des Dispensers RAK 1+2 von BASF in mg/d

Diskussion: Pheromonabgaberate des Dispensers RAK 1+2 der Firma BASF

Der Dispensertyp RAK 1+2 von BASF ist ein Kombinationsprodukt bestehend aus zwei Hohlkammern, welche mit künstlich produzierten Pheromonen der beiden Traubenwicklerarten *E. ambiguella* und *L. botrana* befüllt sind. Die Hohlkammern sind aus einem speziell geeigneten Kunststoff hergestellt, damit das Pheromon durch die Kunststoffwand diffundieren kann.



Abb. 33: Dispenser RAK 1+2 der Firma BASF

Die für einen Dispenser wichtigste Eigenschaft ist eine gleichmäßige Pheromonabgaberate in ausreichender Höhe über die gesamte Dauer der Flugperiode. Abweichungen von der gewünschten konstanten Abgaberate ergeben sich durch den Füllstand innerhalb eines Dispensers in Abhängigkeit von der Nutzungsdauer. Die anfängliche Füllmenge verringert sich im Verlauf der Benutzung des Dispensers. Dadurch wird die vom flüssigen Pheromon benetzte Fläche kleiner und somit auch die Abgaberate. Ein gewisser Ausgleich entsteht dadurch, dass auch die unbenetzte Kammeroberfläche Pheromon abgibt, welches allerdings erst von der Flüssigkeitsoberfläche verdampfen muss, um dann in die Wand einzudringen und von dort durch die Wand zu diffundieren.

Weiterhin kommt erschwerend hinzu, dass bereits die Beladung der Dispenser mit Pheromon zwischen den einzelnen Chargen schwankt. So gibt der Hersteller BASF für die Kammer 1 des Dispensers RAK 1+2 eine Füllmenge zwischen 295-350 mg (Z)-9-12:Ac an und für die Kammer 2 eine Menge zwischen 160-240 mg (E,Z)-7,9-12:Ac.

Somit ist es möglich, dass die Pheromonabgaberate der einzelnen Dispenser schwankt und keine gleichmäßige Pheromonkonzentration im Bestand gewährleistet werden kann.

Hinzu kommt, dass der Hersteller nicht die Pheromonabgaberate für seinen Dispenser angibt. Er empfiehlt lediglich eine Dispenserdichte von 500 Dispenser pro ha. DOYE (2006) stellte im Rahmen seiner Dissertation fest, dass bei einer Dispenserdichte von 500 Stück pro ha eine Abgaberate von 1 mg/d für eine erfolgreiche Verwirrung von *L. botrana* nicht unterschritten werden sollte. Bei Betrachtung der in dieser Arbeit gemessenen Abgaberate des Dispensers RAK 1+2 von 1,7164 ($\pm 2,5142$) mg/d ist es der Fall, dass die Mindestabgaberate von 1 mg/d nicht konstant eingehalten wird.

Alles zusammen führt dazu, dass ein Misserfolg der Verwirrtechnik nicht ausgeschlossen werden kann.

Im Vergleich des Pheromonabgaberatezeitraums des Dispensers RAK 1+2 und der Kammer 1 von RAK 1+2 wird deutlich, dass bereits im April nach 256 Tagen keine Massenabnahme für (Z)-9-12:Ac der Kammer 1 mehr nachgewiesen werden kann. Bei einer Abgaberate von 0,6029 mg/d (Z)-9-12:Ac ist allerdings ein Abgabezeitraum von ca. 488-579 Tagen möglich. Bei RAK 1+2 hingegen ist trotz gleicher Bedingungen eine Pheromonabgabe bis Juni zu erkennen (s. Abb. 34).

Daraus lässt sich schließen, dass die Abgabe von (E,Z)-7,9-12:Ac über einen längeren Zeitraum erfolgt als die Abgabe von (Z)-9-12:Ac. Dies steht jedoch im Kontrast dazu, dass die Kammer 1 mit einer höheren Füllmenge als die Kammer 2 propagiert wird. Bei einer kontinuierlichen Abgabe müsste der Abgabezeitraum von (Z)-9-12:Ac größer sein. Im Umkehrschluss ergibt sich daraus, dass die Abgabe von (E,Z)-7,9-12:Ac kontinuierlicher verläuft und dadurch der Abgabezeitraum verlängert wird. Weiterhin spricht für die längere Abgabe von (E,Z)-7,9-12:Ac, dass (E,Z)-7,9-12:Ac durch einen niedrigeren Dampfdruck von 16 mPa bei 20°C langsamer verdampft als (Z)-9-12:Ac mit einem Dampfdruck von 73 mPa (BASF 2005).

Jedoch besteht auch die Möglichkeit, dass aufgrund der Schnittstelle, die bei der Trennung der Kammer 1 von der Kammer 2 entsteht, eine größere Menge (Z)-9-12:Ac emittiert werden kann. Ein Hinweis hierauf stellt die rechnerisch ermittelte Abgaberate für die Kammer 1 des RAK 1+2 Dispensers dar, die zwischen 1,1157

($\pm 1,6342$) und $1,0127 (\pm 1,4834)$ mg/d liegt. Der mögliche Abgabezeitraum liegt hier zwischen 264-346 Tagen.

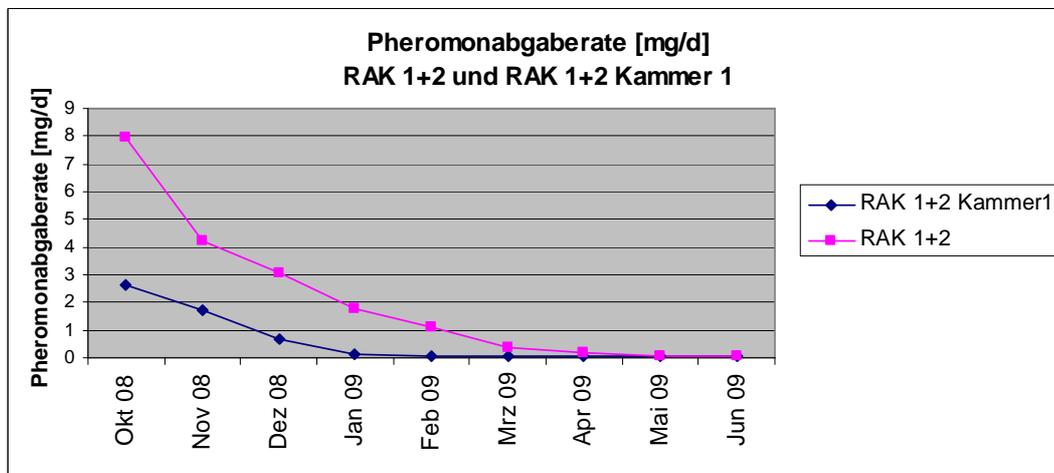


Abb. 34: Durchschnittliche Pheromonabgaberate [mg/d] jeden Monats von RAK 1+2 und der Kammer 1 des RAK 1+2 Dispensers im Vergleich

6.2 Pheromonabgaberate der Isonet Dispenser der Firma Shin-Etsu Chemicals Co.

Im Oktober 2008 wurden drei Wiederholung des Dispensers Isonet LE in den Windkanal gehängt. Jede Wiederholung wurde zweimal in der Woche gewogen. Die Massenveränderung wurde notiert und in eine Abgaberate [mg/d] umgerechnet. Hieraus ergibt sich folgende Darstellung (s. Abb. 35):

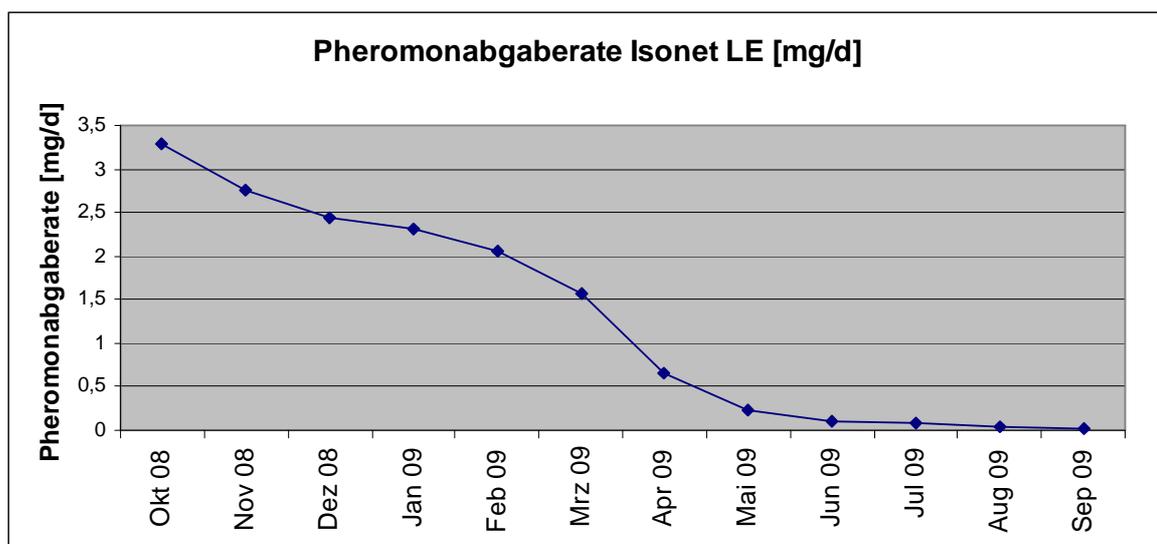


Abb. 35: Pheromonabgaberate Isonet LE [mg/d]

In der Grafik (s. Abb. 35) lässt sich erkennen, dass die Abgaberate im Oktober 2008 hoch liegt und in der Folgezeit zunächst mäßig und dann kontinuierlich stärker sinkt. Die Pheromonabgaberate geht im April 2009 auf < 1 mg/d zurück. Im Oktober 2009, nach 364 Tage, lag die Abgaberate bei 0 mg/d.

Die mittlere Pheromonabgaberate liegt bei $1,2956 (\pm 1,2331)$ mg/d (s. Abb. 36). Da vom Hersteller angegeben wird, dass sich die Gesamtmenge von 380 g zu gleichen Teilen aus (Z)-9-12:Acetat und (E,Z)-7,9-12:Acetat zusammensetzt, ergibt sich ein prozentualer Anteil für beide Pheromonkomponenten von 50 %. So berechnet sich für (Z)-9-12:Acetat und (E,Z)-7,9-12:Acetat eine Abgaberate von $0,6478 (\pm 0,6166)$ mg/d (s. Abb. 36).

Zusätzlich wurde die Pheromonabgaberate des Dispensers Isonet LE mit neuwertigen Dispensern in dreifacher Wiederholung durch eine GC-Analyse ermittelt. Für (Z)-9-12:Ac konnte eine Abgaberate von $0,007 (\pm 0,0004)$ mg/min ermittelt werden. Dies entspricht $0,9403 (\pm 0,0254)$ mg/d. Die Abgaberate für (E,Z)-7,9-12:Ac liegt bei $0,003 (\pm 0,0001)$ mg/min bzw. $0,3687 (\pm 0,0121)$ mg/d (s. Abb. 36). Durch Addition der Abgaberationen von (Z)-9-12:Ac und (E,Z)-7,9-12:Ac ergibt sich eine Gesamtabgaberate von $1,309 (\pm 0,7381)$ mg/d (s. Abb. 36).

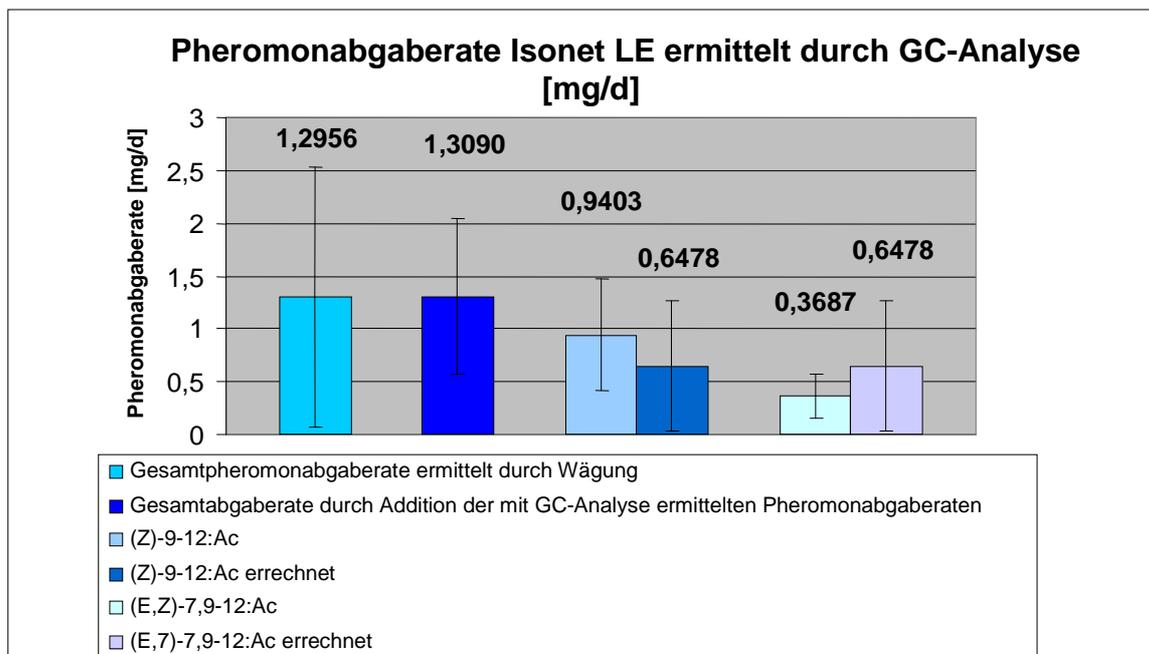


Abb. 36: Durchschnittliche Pheromonabgaberate Isonet LE [mg/d]

Isonet LE und Isonet Lplus aus dem Bestand

Die Isonet Dispenser LE und Lplus stammen vom Staatlichen Weinbauinstitut Freiburg. Dort hingen diese Dispenser bereits eine Saison im Feldbestand. Trotzdem konnte durch Wiegen eine Pheromonabgabe von 9 weiteren Monaten festgestellt werden (s. Abb. 37).

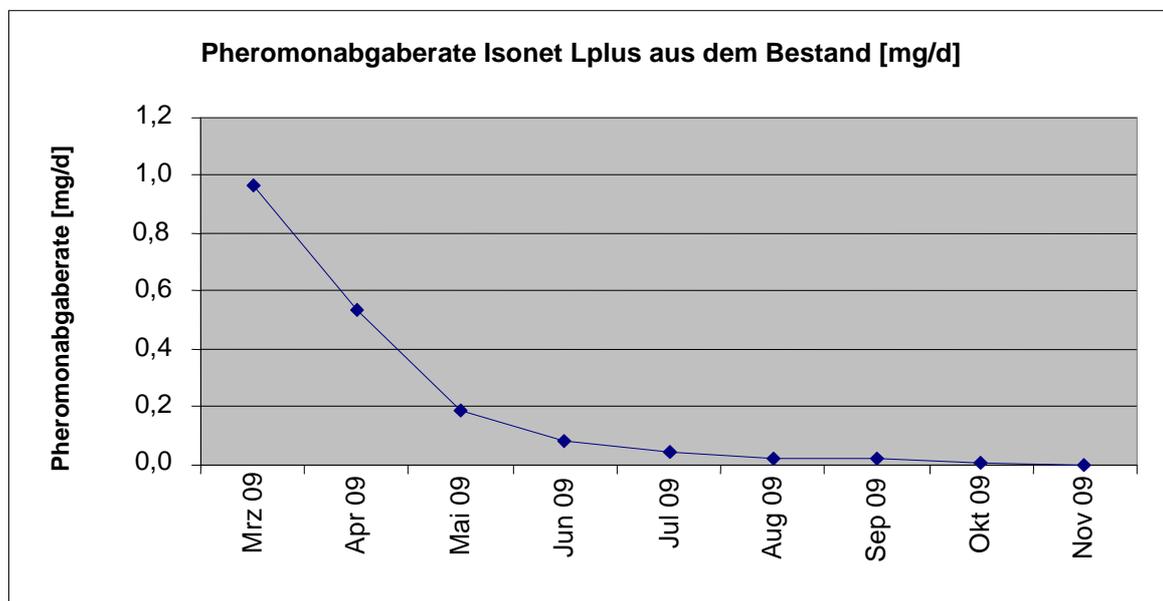
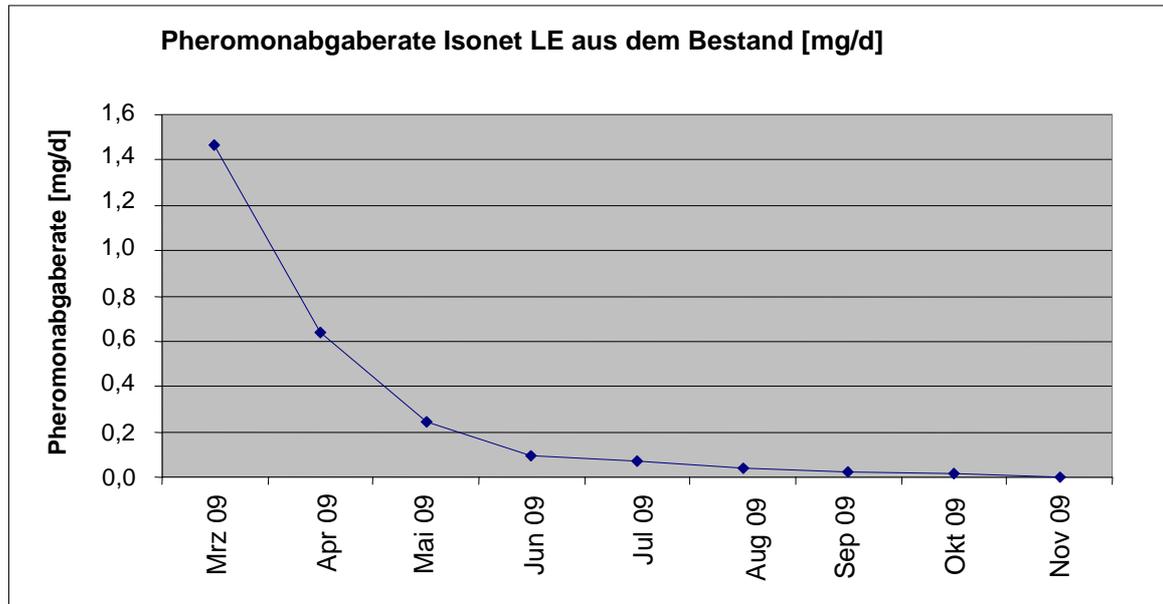


Abb. 37: Mittlere Pheromonabgaberraten [mg/d] der Dispenser (oben) Isonet LE und (unten) Isonet Lplus

Um die Pheromonabgaberrate von Isonet LE und Lplus zu messen, werden jeweils 4 Wiederholungen vorbereitet und im Windkanal platziert. Zweimal in der Woche findet eine Wägung statt.

Aus den einzelnen Wägungen des Dispensers Isonet LE lässt sich eine Abgaberrate von $0,2882 (\pm 0,4845)$ mg/d ermitteln. Unter Berücksichtigung der Herstellerangaben ergibt sich für (E,Z)-7,9-12:Ac und (Z)-9-12:Ac eine theoretische Abgaberrate von $0,1441 (\pm 0,2422)$ mg/d (s. Abb. 38).

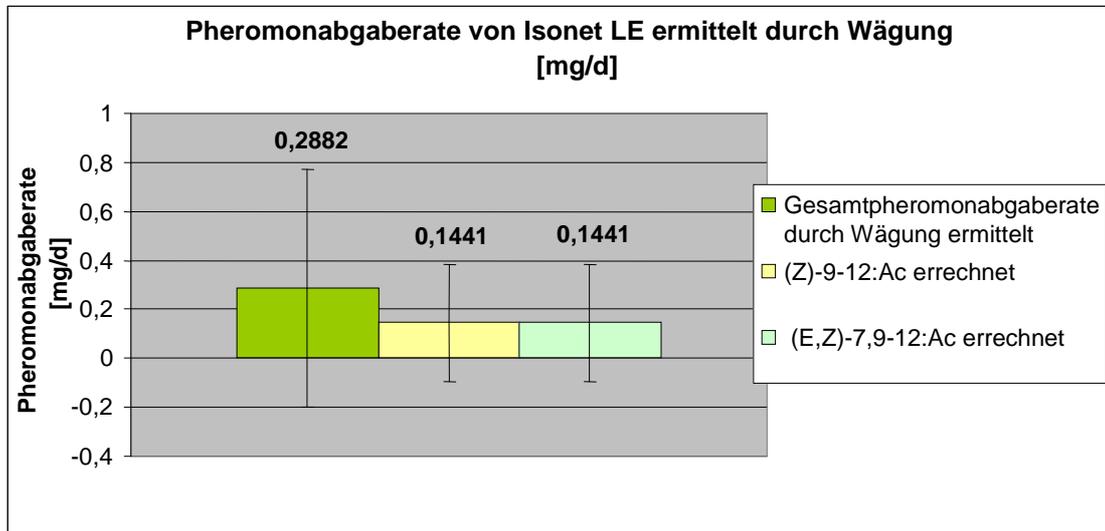
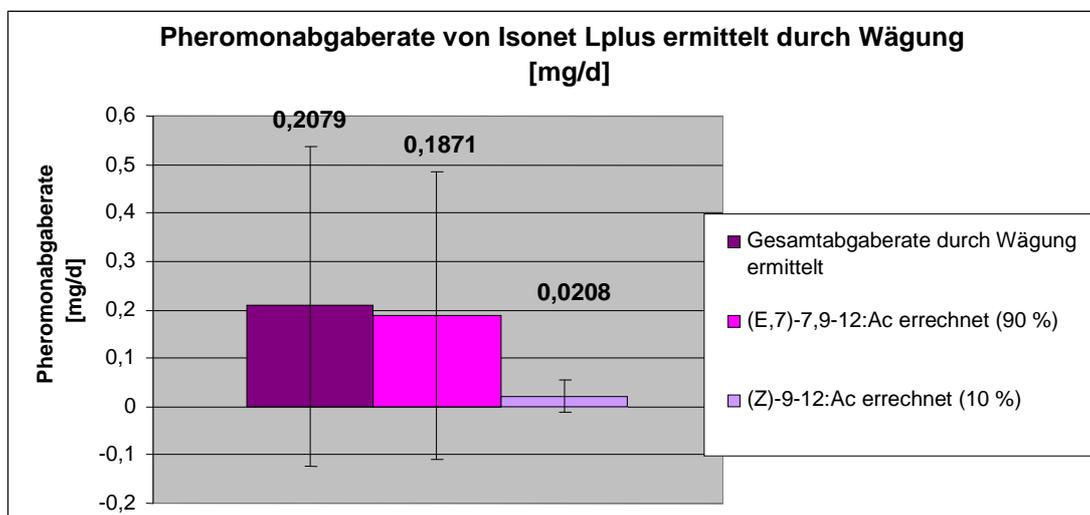


Abb. 38: Durchschnittliche Pheromonabgaberrate [mg/d] des Isonet LE aus dem Feldbestand

Die Pheromonabgaberrate des Dispensers Isonet Lplus beträgt $0,2079 (\pm 0,3307)$ mg/d. Auch hier wird die theoretische Abgaberrate für (E,Z)-7,9-12:Ac und (Z)-9-12:Ac berechnet. Mit einem Anteil von 90 % an der Gesamtfüllmenge ergibt sich für (E,Z)-7,9-12:Ac eine Pheromonabgaberrate von $0,1871 (\pm 0,2976)$ mg/d und für (Z)-9-12:Ac mit 10 % Pheromonanteil ein Gewichtsverlust von $0,0208 (\pm 0,0331)$ mg/d (s. Abb. 39).



Diskussion: Pheromonabgaberate der Isonet Dispenser der Firma Shin-Etsu Chemicals Co.

Die Isonet Dispenser der Firma Shin-Etsu ist wie der RAK 1+2 Dispenser nach dem Hohlkammerprinzip aufgebaut. Jedoch mit dem Unterschied, dass die Innenseite der Dispenser aufgeraut ist. Durch die Kappillarkräfte wird das Pheromon über die gesamte Innenwand verteilt. So wird die Abgaberate des Dispensers unabhängig vom Füllstand und damit über die gesamte Nutzungsdauer konstant gehalten.

Isonet LE enthält gemäß den Herstellerangaben eine 180 mg Mischung aus je gleichen Teilen (E,Z)-7,9-12:Ac und (Z)-9-12:Ac. In der Messung der Abgaberate beider Pheromonkomponenten durch eine GC-Analyse stellte sich heraus, dass sich diese trotz gleicher Mengenanteile voneinander unterscheiden. Es ist somit nicht zulässig, aus der durch Wiegen ermittelten Gesamtabgaberate die Abgaberraten für (E,Z)-7,9-12:Ac und (Z)-9-12:Ac zu berechnen. Der Unterschied in der Abgaberate zwischen den beiden Pheromonkomponenten hängt mit dem Dampfdruck zusammen. Aufgrund des höheren Dampfdrucks geht (Z)-9-12:Ac leichter in den gasförmigen Zustand über.

Werden die Kurven des unbenutzten Isonet LE Dispenser und des Isonet LE Dispensers aus dem Bestand übereinandergelegt, ist deutlich zu sehen, dass der Verlauf der Abgaberate des gebrauchten Dispensers den Endverlauf des neuen Dispensers bestätigt (s. Abb. 40).

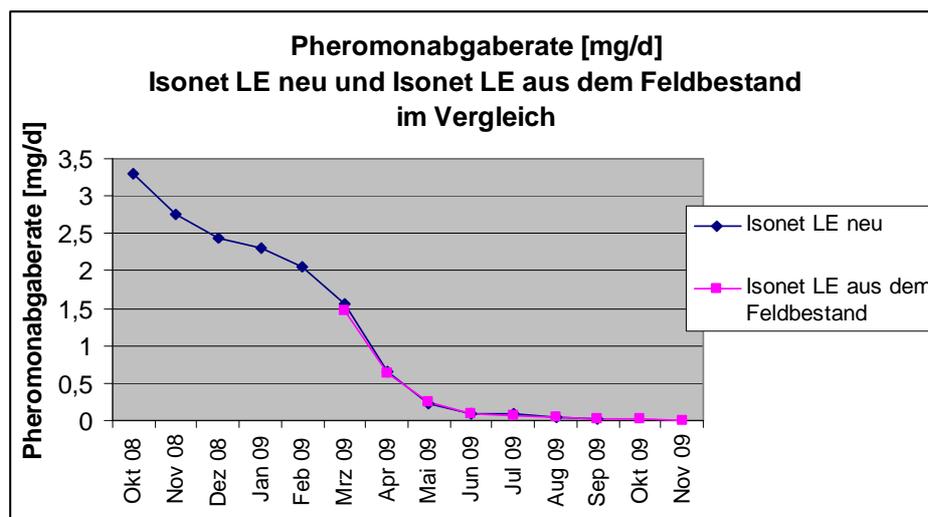


Abb. 40: Vergleich der Pheromonabgaberraten [mg/d] des neuen Dispensers Isonet LE und des Dispensers Isonet LE aus dem Bestand

Außerdem lassen die Versuchsergebnisse darauf schließen, dass obwohl die Dispenser Isonet LE und Lplus bereits eine Saison im Feldbestand hingen, die Pheromonabgaberraten zu Beginn noch in einem Bereich liegen, in dem eine Wirkung der Verwirrtechnik gewährleistet werden kann. Jedoch sinkt die mittlere Pheromonabgaberrate innerhalb eines Monats bei Isonet LE um 56 % und bei Isonet Lplus um 44 %. Nach zwei Monaten ist die Abgaberrate sogar um jeweils ca. 80 % gesunken. Die gebrauchten Dispenser decken also nicht die gesamte nächste Flugperiode des Traubenwicklers ab. Weiterhin schwankt die Pheromonabgaberrate zwischen den Dispensern erheblich. Dies hat zur Folge, dass im Weinberg keine konstante Pheromonkonzentration herrscht, sondern Lücken entstehen, in denen die männlichen Traubenwickler die Weibchen orten können.

6.3 Pheromonabgaberraten der verschiedenen Faservliese

6.3.1 Polyamid 6 - Faservlies

Zu Beginn der Arbeit wird zur Herstellung der Faservliesproben Polyamid 6 (PA6) verwendet. Der Spinnlösung wird Pheromon im Verhältnis 0,25:1 (Pheromon:Polymer) zugesetzt.

Die Pheromonabgaberrate wird als Mittelwert von 9 Wiederholungen gemessen. Im Oktober 2008 werden die PA6-Faservliesproben im Windkanal platziert und zweimal wöchentlich gewogen. Zu bestimmten Zeitpunkten werden einige Proben nicht mehr zurück in den Windkanal gehängt, sondern mittels einer GC-Analyse auf ihre Abgaberrate hin untersucht.

Die GC-Analyse bestätigt die Abgaberrate, die durch Wiegen ermittelt wurde (s. Abb. 41). Es konnten keine signifikanten Unterschiede ermittelt werden. Bereits nach einem Monat im Windkanal sinkt die mittlere Abgaberrate um 70 %.

Die mittlere Pheromonabgaberrate, die durch Wiegen ermittelt wurde, beträgt 0,0017 (\pm 0,0032) mg/mg Polymer und d, während sich aus den Daten der GC-Analyse eine Abgaberrate von 0,0015 (\pm 0,0027) mg/mg Polymer und d ergibt (s. Abb. 42).

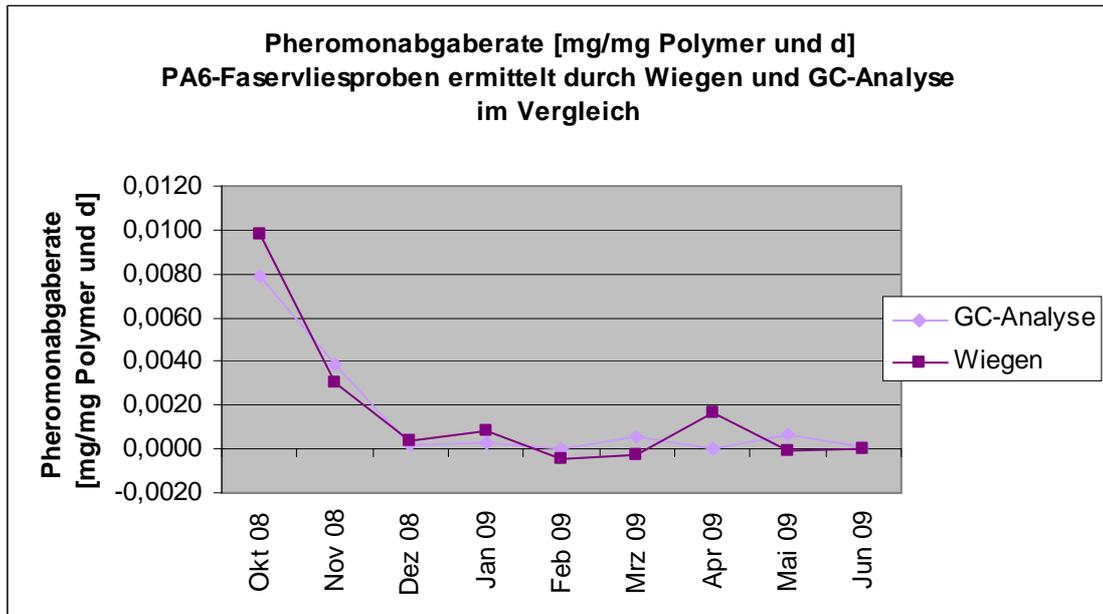


Abb. 41: Pheromonabgaberate [mg/mg Polymer und d] von PA6-Faservlies ermittelt durch Wiegen und durch GC-Analyse

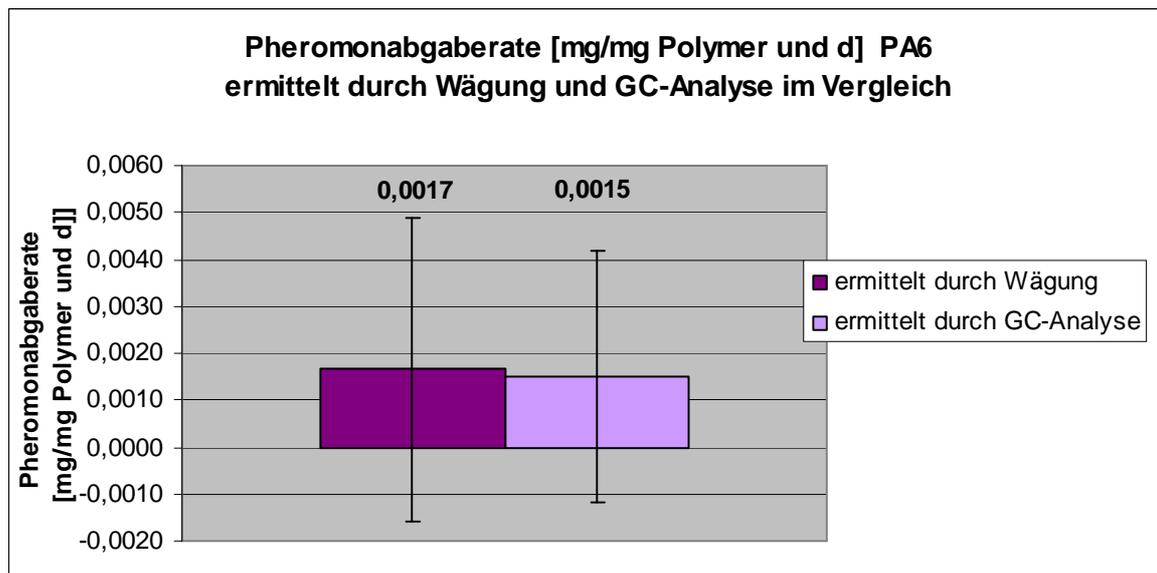


Abb. 42: Vergleich der Pheromonabgaberate [mg/mg Polymer/ d] von PA6-Faservlies gemessen durch Wiegen und durch GC-Analyse

6.3.2 Celluloseacetat-Faservlies

Auch wurden im Rahmen dieser Arbeit Celluloseacetat zur Produktion von Faservliesproben benutzt. Aufgrund der geringeren Ergiebigkeit der gelieferten Faserproben wird die Pheromonabgabratemessung an 6 Wiederholungen vorgenommen. Insgesamt verweilen die Faserproben 4 Monate im Windkanal. Zweimal wö-

chentlich werden die Faserproben gewogen. In zunehmenden Zeitabständen (2 Tage, 4 Tage, 1 Woche, 2 Wochen, 3 Wochen, 8 Wochen und 12 Wochen) wird jeweils eine Probe zur Untersuchung im GC entnommen.

In der Grafik (s. Abb. 43), die den Verlauf der Pheromonabgaberate darstellt, fällt der extreme lineare Abfall der Abgaberate um ca. 99 % im März auf. Bei näherer Betrachtung des Monats März, zeigt sich in der GC-Analyse, dass die Abgaberate von 0,047 ($\pm 0,0041$) mg/mg Polymer und d nach 2 Tagen bereits auf 0,0017 mg/mg Polymer und d sinkt. D.h. die Abgaberate sinkt um 96 %. Die im Windkanal gemessene Abgaberate sinkt innerhalb von 2 Tagen um 84 %.

Auch hier wurde die Abgaberate, welche mittels Wiegen bestimmt wurde, durch die Abgaberate, die mit Hilfe der Gaschromatographie gewonnen wurde, bestätigt. Die mit Hilfe des Gaschromatographen ermittelte durchschnittliche Pheromonabgaberate beträgt 0,0030 ($\pm 0,0059$) mg/mg Polymer und d. Ähnlich beläuft sich die durch GC-Analyse berechnete Abgaberate auf 0,0038 ($\pm 0,0077$) mg/mg Polymer und d.

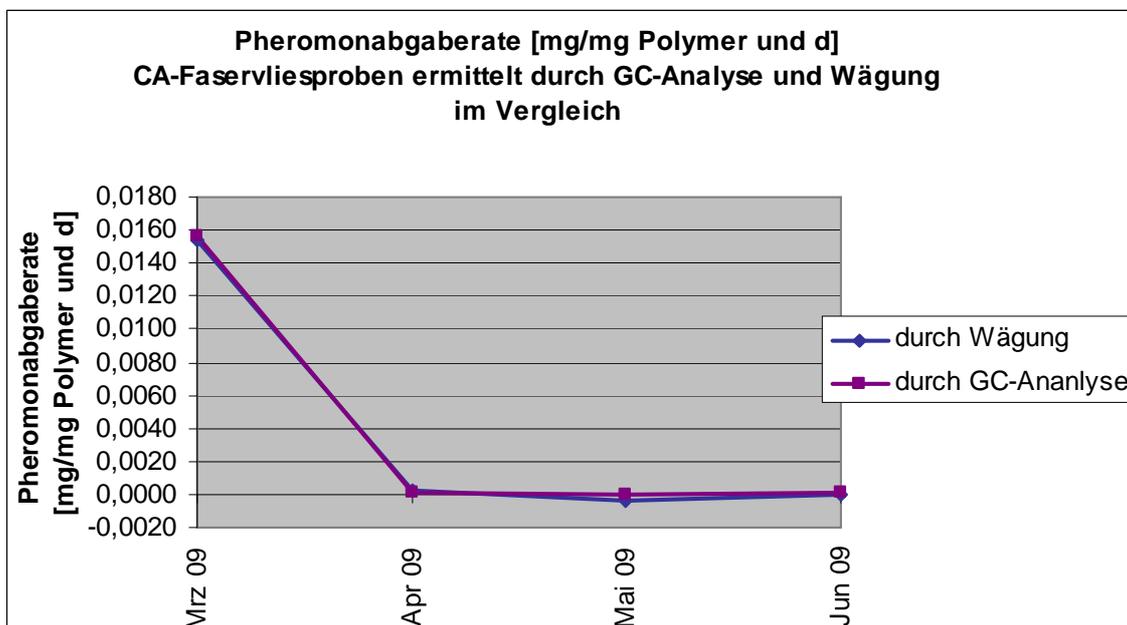


Abb. 43: Pheromonabgaberen von CA-Faservlies [mg/mg Polymer/d] gemessen durch Wiegen und GC-Analyse im Vergleich

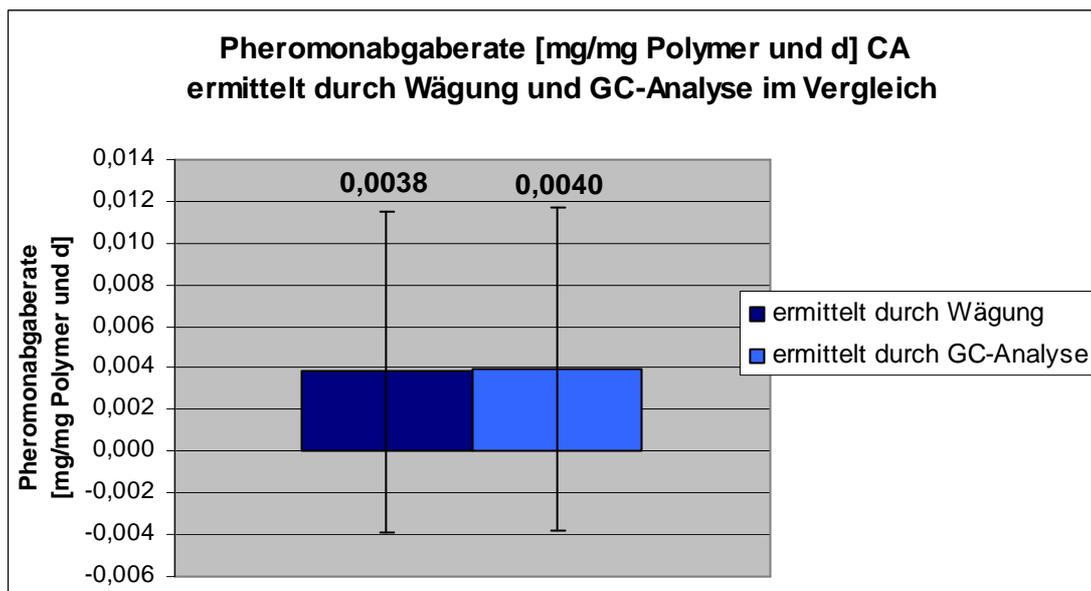


Abb. 44: Durchschnittliche Pheromonabgaberate [mg/mg Polymer und d] von CA-Faservlies gemessen durch Wiegen und GC-Analyse im Vergleich

6.3.3 Ecoflex-Faservlies

Seit 1998 bietet die Firma BASF einen Kunststoff, auch Ecoflex genannt, auf petrochemischer Basis an. Aus diesem Kunststoff werden die hier verwendeten Faservliese hergestellt. Als Additiv wird der Spinnlösung (E,Z)-7,9-12:Ac zugesetzt. Insgesamt werden 12 Wiederholungen angefertigt, die in den Windkanal gehängt und regelmäßig gewogen werden.

Nach 3 Wochen und nach 6 Wochen wird jeweils eine Probe entnommen, um sie im GC zu analysieren. Allerdings konnten keine Pheromone nachgewiesen werden. Um sicher gehen zu können, dass die Proben durch die drei Elutionsschritte während der CLSA nicht zu sehr verdünnt wurden, wird eine Veränderung im Ablauf der CLSA vorgenommen. Zuvor wurde der Pumpzyklus von 45+(2*30min.) zweimal unterbrochen, um den CLSA-Filter auszuwechseln. Jetzt wird der Pumpzyklus vollständig mit einen CLSA-Filter durchlaufen. Trotzdem konnte durch die GC-Analyse kein Pheromon festgestellt werden.

Weiterhin werden jeweils 3 Proben nach 4, 6, 10, 16 und nach 20 Wochen entnommen. Auch hier wird im GC kein (E,Z)-7,9-12:Ac gefunden.

Durch Wägung kann folgender Pheromonabgabeverlauf ermittelt werden (s. Abb. 45).

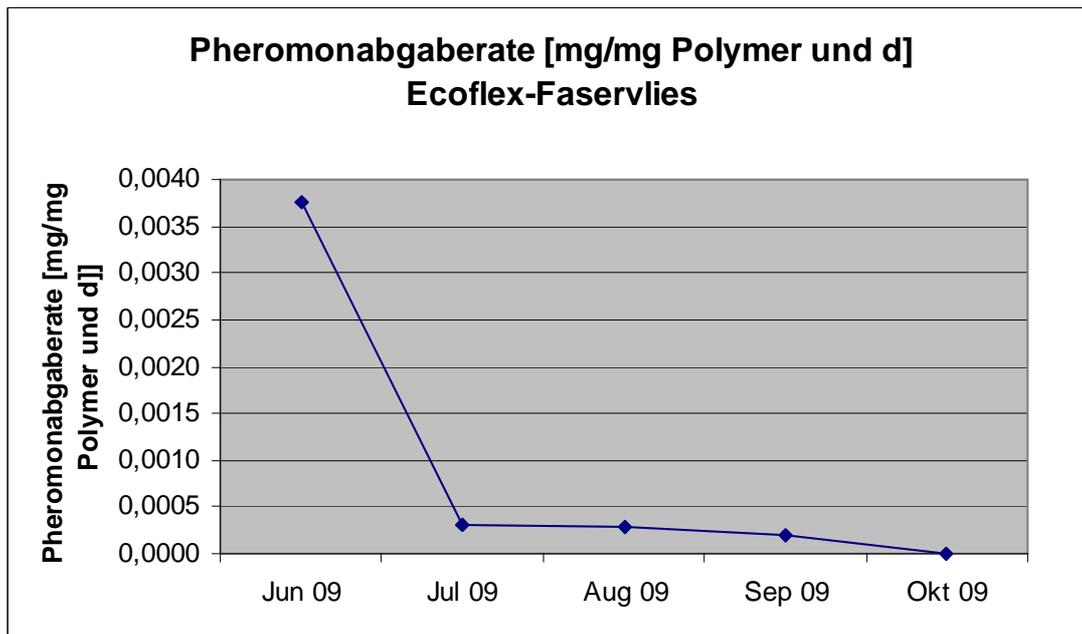


Abb. 45: Pheromonabgaberate [mg/mg Polymer und d] von Ecoflex-Faservlies ermittelt durch Wiegen

Bereits nach drei Wochen sinkt die Abgabeleistung im Juli um mehr als 90 %. Durch Wägung ergibt sich eine durchschnittliche Abgaberate für (E,Z)-7,9-12:Ac von 0,0009 ($\pm 0,0016$) mg/mg Polymer und d.

6.3.4 Diskussion: Pheromonabgaberten der verschiedenen Faservliese

Die als Dispenser dienenden Polymer-Faservliese müssen eine zeitlich gleichmäßige Pheromonabgaberate aufweisen, um erfolgreich in der Verwirrtechnik eingesetzt werden zu können. Bei Betrachtung der Pheromonabgaberatekurven fällt auf, dass dem nicht so ist (s. Abb. 46). Dies lässt sich dadurch erklären, dass das Faservlies nicht homogen ist (s. Abb. 47). Zunächst verdampft lediglich das Pheromon an der Faservliesoberfläche. Dies geschieht relativ schnell. Anschließend muss das Pheromon vom Inneren des Faservlieses nach außen diffundieren, um emittiert werden zu können. Hinzu kommt, dass die Fasern in den Käfigen nicht glatt ausgebreitet liegen, wodurch sich die Oberfläche verkleinert und die Abgaberate möglicherweise so verringert wird.

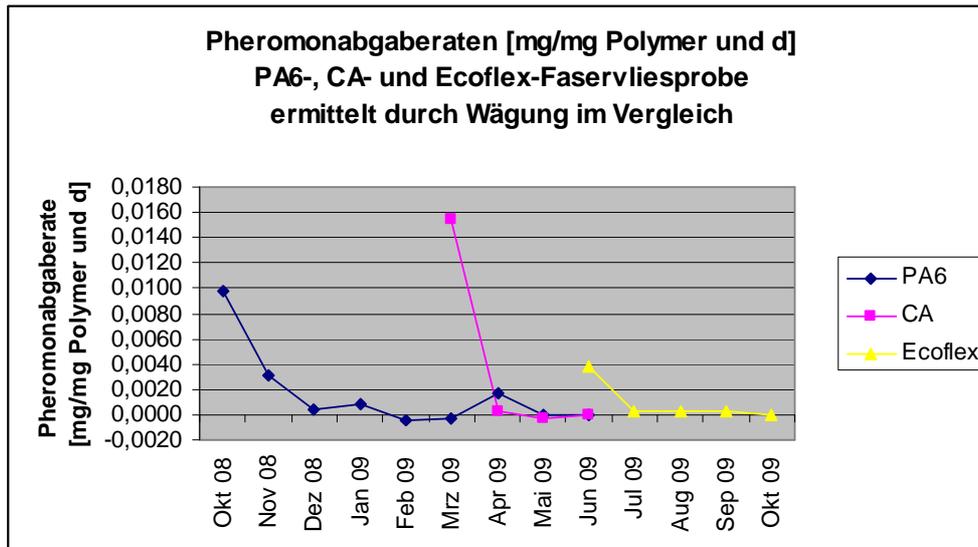


Abb. 46: Pheromonabgaberraten [mg/mg Polymer und d] von PA6-, CA- und Ecoflex-Faservlies durch Wägung ermittelt im Vergleich

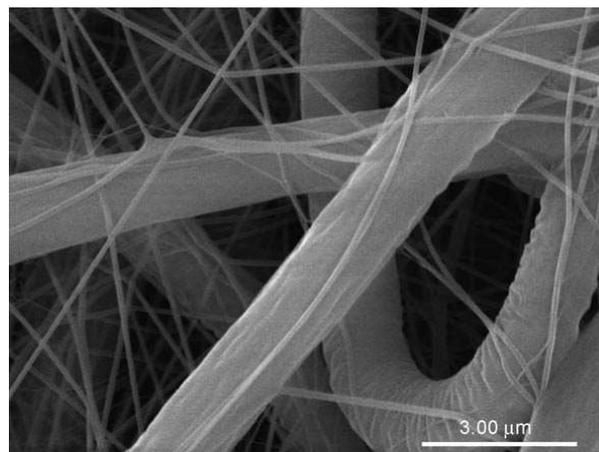


Abb. 47: Rasterelektronenaufnahme eines heterogenen Vlieses aus Polyamid 6 (GREINER & WENDORFF 2007)

Bei der Ecoflex-Faservliesprobe konnte durch Wägung eine Abgaberrate über 5 Monate für (E,Z)-7,9-12:Ac gemessen werden. In der Probe, die nach 3 Wochen im GC analysiert wurde, konnte jedoch kein Pheromon mehr nachgewiesen werden. Ein Feldversuch in den Weinbergen des Staatlichen Weinbauinstituts Freiburg zeigte aber, dass die als Dispenser dienenden Ecoflex-Faservliese für (E,Z)-7,9-12:Ac über 3 Wochen funktionierten (PERSÖNLICHE MITTEILUNG BREUER WBI, FREIBURG). Dies stimmt damit überein, dass die nach 3 Wochen gezogene Probe aus dem Windkanal kein im GC nachweisbares Pheromon mehr

enthält. Daraus lässt sich schließen, dass die durch Wägung ermittelten Abgaberraten, die sich nur noch im „µg“ Bereich bewegen, durch Messfehler entstanden sind, da auch in den weiteren Proben, die im GC analysiert wurden, kein Pheromon identifiziert werden konnte.

Weiterhin bedeutet diese Schlussfolgerung, dass die Ecoflex-Faservliese nur einen Zeitraum von 3 Wochen abdecken, während bei CA-Faservlies eine Pheromonabgaberrate durch Wägung und GC-Analyse über 4 Monate und bei PA6-Faservlies sogar für einen Zeitraum von 9 Monaten beobachtet werden konnte.

6.4 Vergleich der Dispenser

6.4.1 RAK 1+2 und Isonet LE

Im Vergleich der mittleren Pheromonabgaberraten von Isonet LE und RAK 1+2 konnte kein signifikanter Unterschied festgestellt werden (s. Abb. 48).

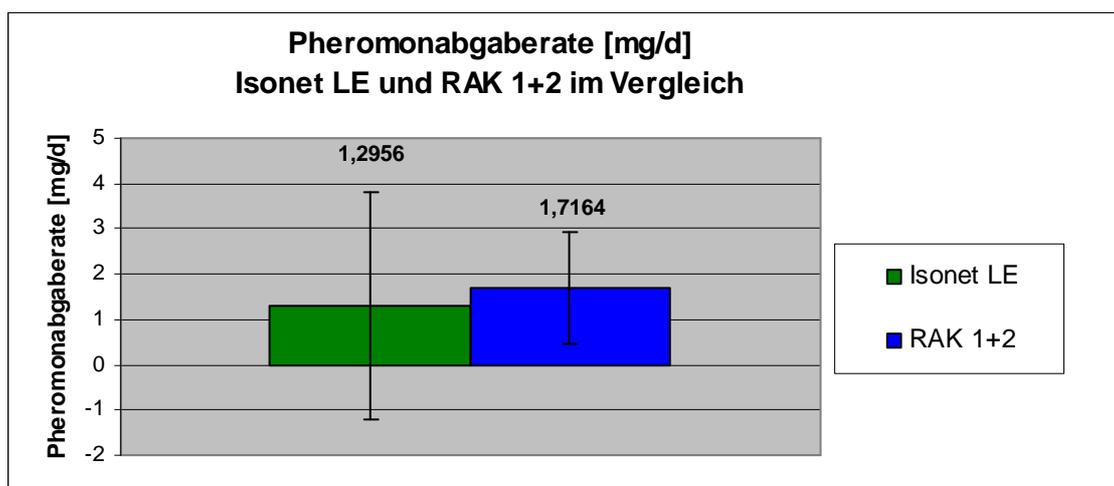


Abb. 48: Durchschnittliche Pheromonabgaberrate [mg/d] von Isonet LE und RAK 1+2 im Vergleich

Allerdings kann durch Betrachtung der Abb. 49 ein Unterschied beobachtet werden. Während die Pheromonabgaberrate von RAK 1+2 kontinuierlich sinkt, bleibt die Abgaberrate von Isonet LE von Oktober 2008 bis Februar 2009 relativ konstant. Aus Abbildung 50 wird ersichtlich, dass die durchschnittliche Pheromonabgaberrate von RAK 1+2 bereits im November 2008 um 50 % gesunken ist, während die Abgaberrate von Isonet LE nur um 17 % fällt. Erst im März sinkt die Abgabeleistung von Isonet LE unter 50 % (s. Abb. 50).

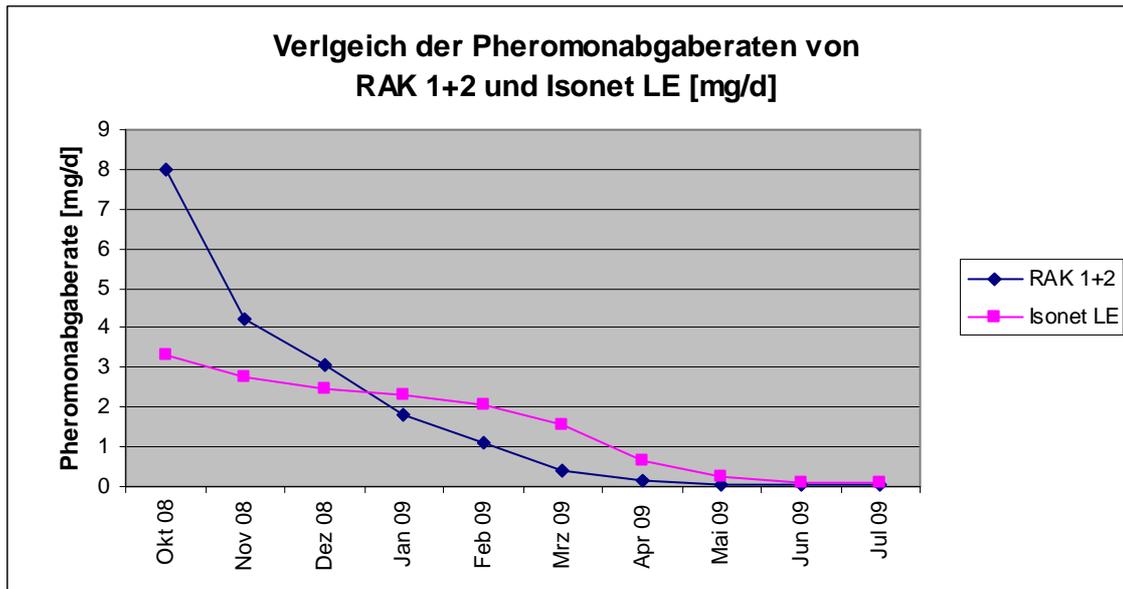


Abb. 49: Vergleich der Pheromonabgaberraten [mg/d] von RAK 1+2 und Isonet LE

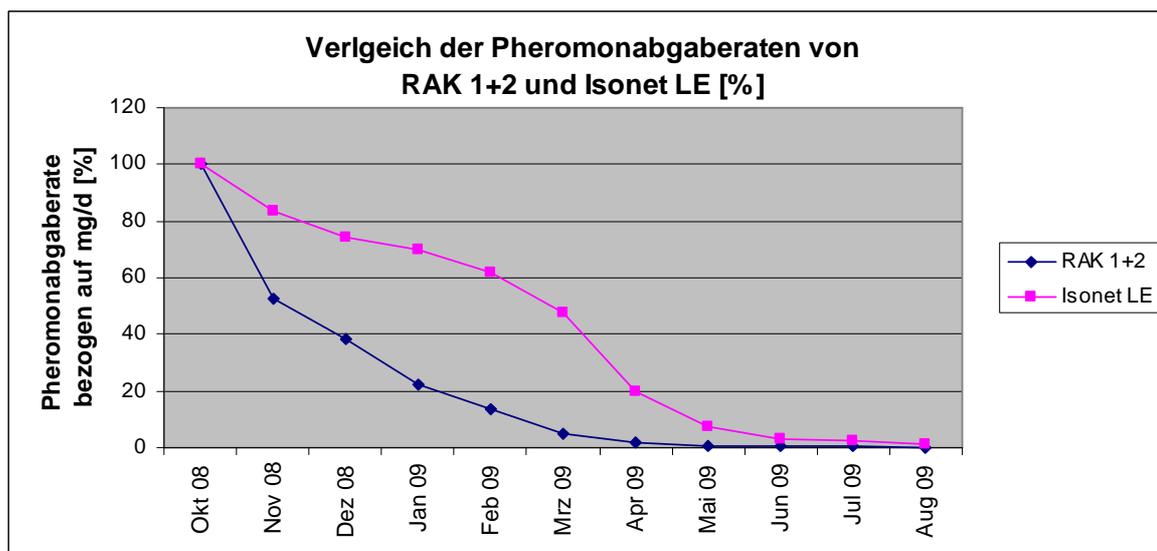


Abb. 50: Vergleich der Pheromonabgaberraten [%] von RAK 1+2 und Isonet LE bezogen auf mg/d

Anhand der durch Wägung ermittelten Abgaberraten und der Mengenangaben des Herstellers wird ein möglicher Abgabezeitraum errechnet. Für Isonet LE ergibt sich ein möglicher Zeitraum von 293 d. Der tatsächliche Zeitraum beläuft sich auf 364 d. Währenddessen erfolgt bei dem Dispenser RAK 1+2 eine Abgabe über 308 d. Dieser Wert liegt im mittleren Bereich des möglichen Zeitraums von 265 - 344 d.

6.4.2 Vergleich der Faservliesproben mit herkömmlichen Dispensern

PA6- und CA-Faservlies im Vergleich mit RAK 1+2 Kammer 1

Damit ein Vergleich zwischen der Kammer 1 des Dispenser RAK 1+2 und den Faservliesproben PA6 und CA möglich ist, wird die Pheromonabgaberate der Kammer 1 auf „mg/mg Probe und d“ umgerechnet. Anschließend erfolgt eine einfaktorielles Varianzanalyse mit einem Signifikanzniveau von $\alpha = 0,05$, durch die kein Nachweis für signifikante Unterschiede zwischen den Abgaberraten von (Z)-9-12:Ac der einzelnen Dispenserformen erbracht werden konnte (s. Abb. 51).

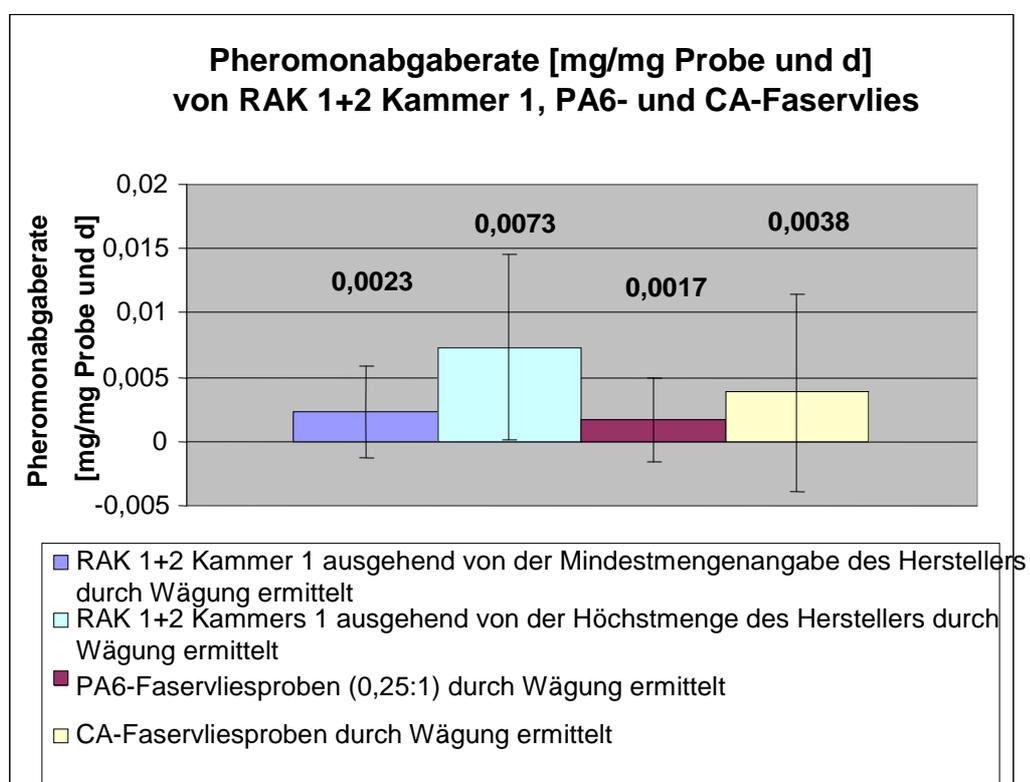


Abb. 51: Durchschnittliche Pheromonabgaberrate [mg/mg Probe und d] im Vergleich. Dabei wurde im Fall der Kammer 1 des RAK 1+2 Dispensers zum einen von der Mindestmengenangabe des Herstellers (295 mg (Z)-9-12:Ac) und zum anderen von der Höchstmengenangabe des Herstellers (350 mg (Z)-9-12:Ac) ausgegangen.

Die Kurven verlaufen mit der Zeit bei jeden der drei untersuchten Faservliese, wie auch bei dem herkömmlichen Dispenser RAK 1+2 exponentiell sinkend. Ebenfalls kann bei allen drei Dispenserformen ein großer Einbruch der Abgaberrate, nachdem die Dispenser erst einen Monat im Windkanal hingen, beobachtet werden (s. Abb. 52). Jedoch ist der Abfall der Abgaberrate innerhalb eines Monats am stärksten.

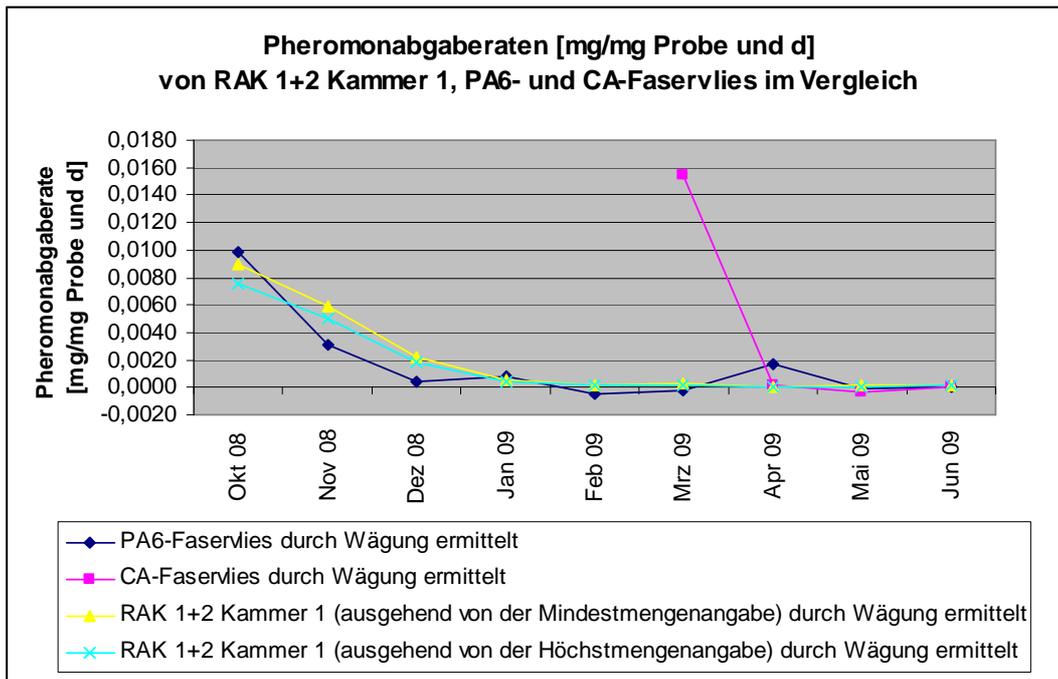


Abb. 52: Pheromonabgaberratenverlauf [mg/mg Probe und d] von RAK 1+2 Kammer 1, PA6- und CA-Faservlies im Vergleich

PA6- und CA-Faservlies im Vergleich mit Isonet LE [Abgaberrate von (Z)-9-12:Ac]

Zunächst wird der Anteil von (Z)-9-12:Ac an der Abgaberrate von Isonet LE berechnet. Wie in Kapitel 6.2 deutlich wird, kann nicht davon ausgegangen werden, dass aufgrund des 50 %igen Mengenanteils an der Pheromonmischung auch der Anteil an der Abgaberrate 50 % beträgt. Deshalb wird der prozentuale Anteil der Abgaberrate von (Z)-9-12:Ac, die durch GC-Analyse ermittelt wurde, an der Gesamtpheromonabgaberrate, die sich durch Addition der im GC analysierten Pheromonkomponenten berechnet, ermittelt. Der Prozentsatz von 70 % wird auf die durch Wägung ermittelte Abgaberrate umgelegt. Anschließend erfolgt noch die Umrechnung der Einheit mg/d in mg/mg Probe und d. Bei der Zusammenfügung der so ermittelten Pheromonabgaberrate von (Z)-9-12:Ac mit der Abgaberrate von PA6- und CA-Faservlies in eine Grafik (s. Abb. 53) ist deutlich zu sehen, dass die Abgaberrate von (Z)-9-12:Ac langsam sinkt. Nach einem Monat im Windkanal verringert sich die Abgaberrate um 20 %, während die Pheromonabgaberrate von PA6-Faservlies um 70 % und von CA-Faservlies um 99 % abnimmt. Die durchschnittlichen Pheromon-abgaberraten unterscheiden sich jedoch nicht signifikant (s. Abb. 54).

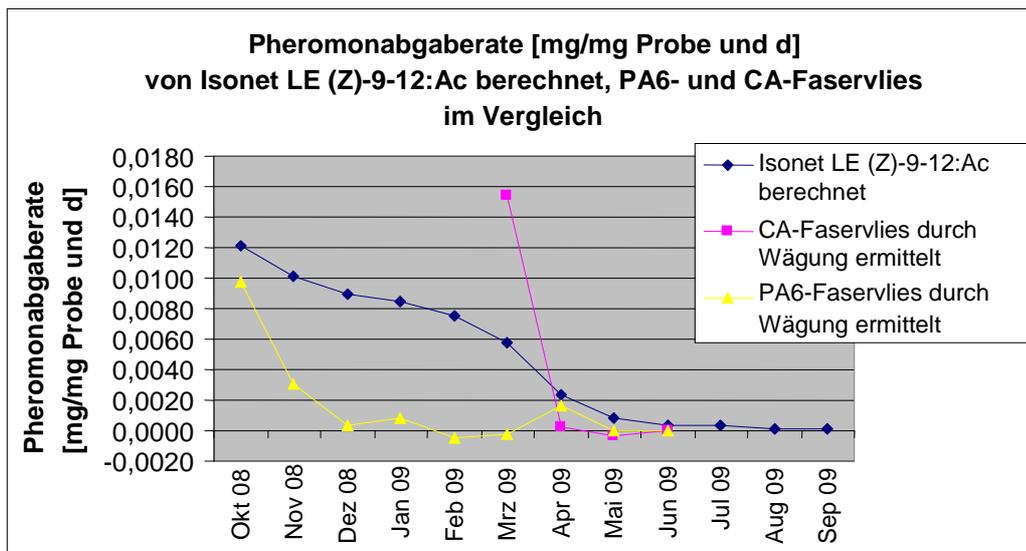


Abb. 53: Pheromonabgaberratenverlauf [mg/mg Probe und d] von Isonet LE (Z)-9-12:Ac, PA6- und CA-Faservlies im Vergleich

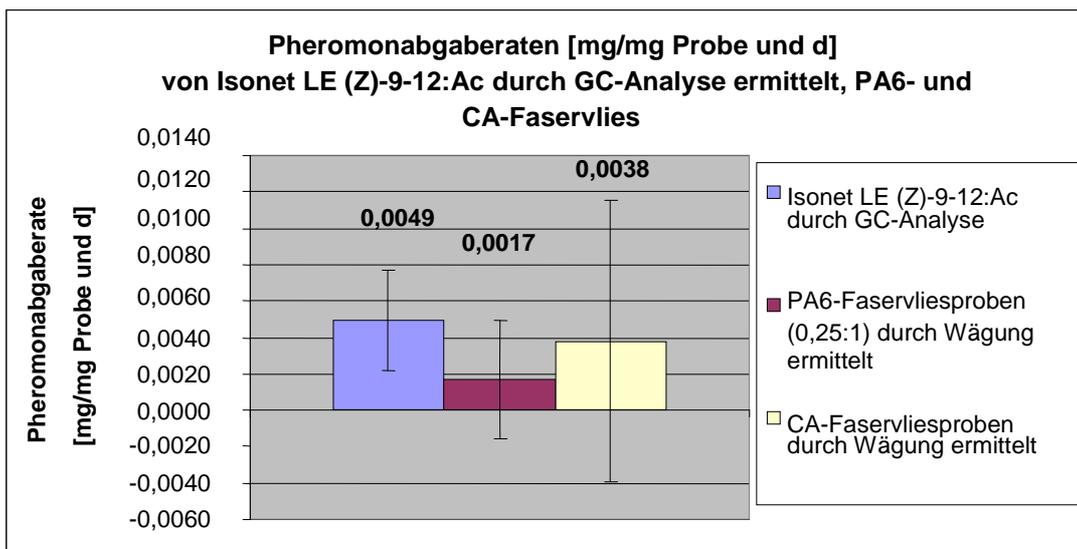


Abb. 54: Durchschnittliche Pheromonabgaberrate [mg/mg Probe und d] Isonet LE (Z)-9-12:Ac durch GC-Analyse ermittelt, PA6- und CA-Faservlies im Vergleich. Dabei wurde die Abgaberrate von (Z)-9-12:Ac des Dispensers Isonet LE durch GC-Analyse ermittelt und ausgehend von den Herstellerangaben (190 mg) in mg/mg Probe und d umgerechnet.

Ecoflex-Faservlies im Vergleich mit Isonet LE (Abgaberrate von (E,Z)-7,9-12:Ac)

Auch hier wurde die Abgaberrate von (E,Z)-7,9-12:Ac anhand der durch GC-Analyse ermittelte Abgaberrate von (E,Z)-7,9-12:Ac berechnet. Der prozentuale Anteil der durch GC-Analyse bestimmten Abgaberrate von (E,Z)-7,9-12:Ac an der durch Addition errechneten Gesamtpheromonabgaberrate liegt bei ca. 30 %. Werden die Kurven der Pheromonabgaberraten von Ecoflex und (E,Z)-7,9-12:Ac des

Dispensers Isonet LE in einer Grafik dargestellt, sticht der extreme Abfall der Abgaberate des Ecoflex-Faservlies von Juni bis Juli 2009 hervor. Im Gegensatz dazu geht die Abgaberate von (E,Z)-7,9-12:Ac des Isonet Dispensers LE mäßig zurück (s. Abb. 55). Die mittleren Pheromonabgaberraten zeigen keine signifikanten Unterschiede (s. Abb. 56).

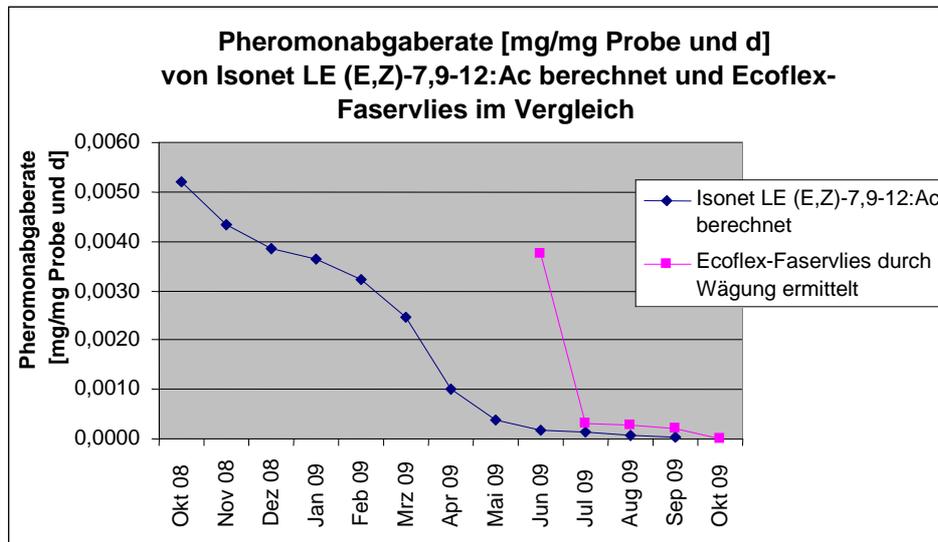


Abb. 55: Pheromonabgaberratenverlauf [mg/mg Probe und d] von Isonet LE (E,Z)-7,9-12:Ac berechnet und Ecoflex-Faservlies im Vergleich

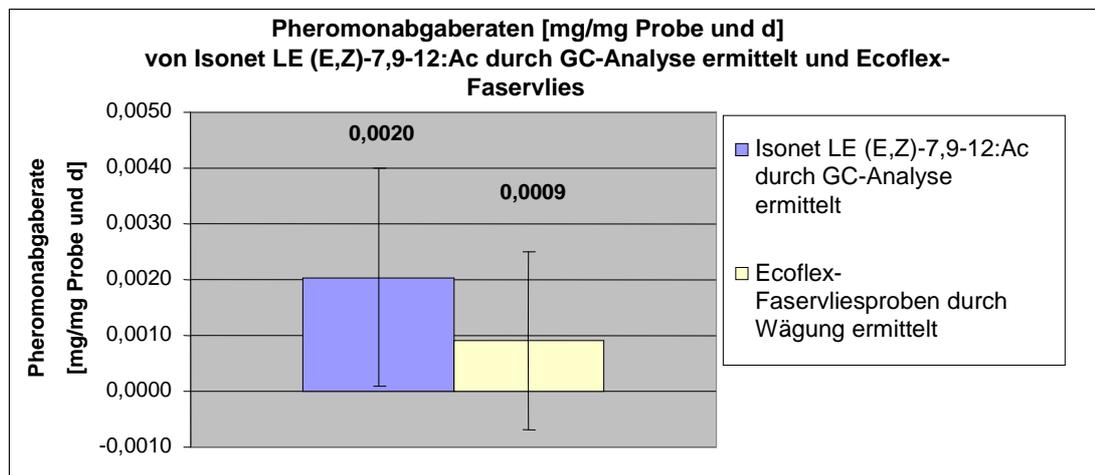


Abb. 56: Durchschnittliche Pheromonabgaberrate [mg/mg Probe und d] Isonet LE (E,Z)-7,9-12:Ac durch GC-Analyse ermittelt und Ecoflex-Faservlies im Vergleich. Dabei wurde die Abgaberrate von (E,Z)-7,9-12:Ac des Dispensers Isonet LE durch GC-Analyse ermittelt und ausgehend von den Herstellerangaben (190 mg) in mg/mg Probe und d umgerechnet.

6.4.3 Diskussion: Vergleich der Dispenser

Bei Betrachtung der Pheromonabgaberraten im zeitlichen Verlauf ist gut zu erkennen, dass das PA6-Faservlies der Kammer 1 des RAK 1+2 Dispensers im Abgabeverhalten sehr ähnlich ist. Beide Abgaberratekurven verlaufen exponentiell sinkend. Das CA-Faservlies hingegen zeichnet sich durch eine steile, lineare Abnahme der Abgaberrate nach dem ersten Monat im Windkanal aus, die schließlich langsam gegen 0 mg/mg Polymer und d geht.

Ähnlich verhalten sich die Abgaberratekurven von Ecoflex-Faservlies und (E,Z)-7,9-12:Ac des Dispensers Isonet LE zueinander.

Der extreme Abgabeleistungsverlust des CA- und des Ecoflex-Faservlieses ist womöglich darauf zurückzuführen, dass es sich hier um bioerodierbare Polymere handelt. Möglicherweise geht mit dem Abbau des Faservlies im Zeitverlauf eine größere Pheromonfreisetzung einher.

Keine der Polymer-Faservliese erreicht auch nur annähernd das Abgabeverhalten des Dispensers Isonet LE, welches einer gleichmäßigen Abgabeleistung sehr nahe kommt. Die Abgaberrate von Isonet LE sinkt nach einem Monat im Windkanal um 20 %. Während die Abgabeleistung von RAK 1+2 um 50 %, von PA6-Faservlies um 70 %, von CA-Faservlies um 99 % und von Ecoflex um 90 % abnimmt.

6.5 Abhängigkeit der Pheromonabgaberrate von Temperatur und Luftfeuchtigkeit

Zusätzlich zu den pheromonbeladenen herkömmlichen Dispensern und Faservliesproben, hängen im Windkanal auch PA6-Faservliesproben, die kein Pheromonadditiv enthalten. Theoretisch ist davon auszugehen, dass keine Massenabnahme bzw. -zunahme erfolgt. In der folgenden Grafik (s. Abb. 57) kann beobachtet werden, dass dem nicht so ist. Aufgrund der Schwankungen der im Windkanal herrschenden Klimaparameter (s. Abb. 25) entsteht die Vermutung, dass die Umgebungstemperatur und –luftfeuchtigkeit einen Einfluss auf die Abgaberraten der einzelnen Dispenserformen haben.

In einer Regressionsanalyse, in welcher für jeden Dispenser in jedem Monat die Korrelation zwischen Abgabeverhalten, Luftfeuchtigkeit und Temperatur bestimmt

wird, stellt sich heraus, dass die Luftfeuchtigkeit und die Temperatur einen wahrscheinlichen Einfluss auf die PA6-Faservliese haben ($r = 0 < -1$; $r = 0 < 1$).

Jedoch treten sowohl negative wie auch positive Korrelationen bezüglich des Temperatur und Luftfeuchtigkeitseinflusses auf. Deshalb wird nochmals zwischen schwachen ($r = 0,1-0,5$) und hohen ($r = 0,5-0,9$) wahrscheinlichen Korrelationen unterschieden.

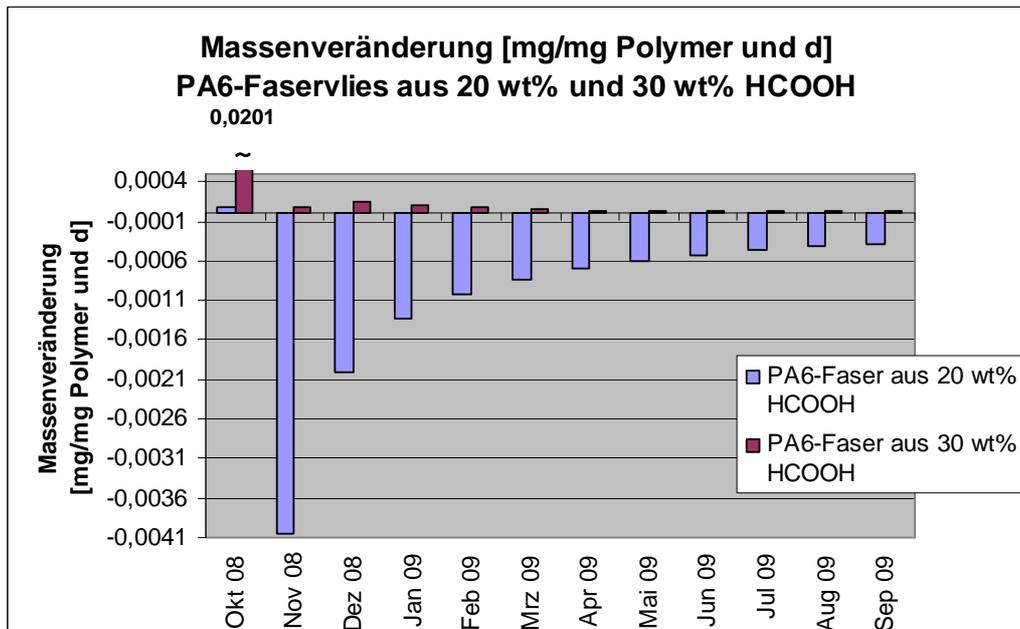


Abb. 57: Massenveränderung [mg/mg Polymer und d] der unbeladenen PA6- Faservliesproben

PA6-Faservlies aus 20 wt% und 30 wt% Ameisensäure (HCOOH)

In Bezug auf PA6-Faservlies aus 20 wt% HCOOH liegen im Januar, Februar und April signifikante ($\alpha = 0,05$) positive Korrelationen mit der Temperatur vor, wobei der Monat Februar aufgrund der negativen Korrelation auffällt.

Das gleiche Phänomen tritt auch in Hinsicht auf den Einfluss der Luftfeuchtigkeit auf. Im November erscheint ein signifikanter Zusammenhang zwischen dem Abgabeverhalten der PA6-Fasern aus 20 wt% HCOOH mit einem Signifikanzniveau von $\alpha = 0,01$. Jedoch ist dieser negativ korreliert. Im Gegensatz dazu steht die signifikant positive Korrelation im Februar mit einem Signifikanzniveau von $\alpha = 0,05$.

Bei den PA6-Fasern aus 30 wt% HCOOH gibt es keine signifikanten Korrelationen. Auch sonst lässt sich keine eindeutige Tendenz erkennen, ob die Massenveränderung positiv oder negativ korreliert ist.

RAK 1+2

Für den Dispenser RAK 1+2 ist erkennbar, dass die Abgaberraten bei steigenden Temperaturen zunehmen. Im Dezember und Januar treten signifikante positive Korrelationen mit der Temperatur auf ($\alpha=0,05$). In den zwei Fällen, in denen eine Negativkorrelation auftritt, besteht ein schwacher wahrscheinlicher Zusammenhang. Auch im Zusammenhang mit der Luftfeuchtigkeit im Juli ist eine signifikante positive Korrelation zu sehen ($\alpha=0,01$).

Ebenso verhält es sich bei der Kammer 1 des RAK 1+2 Dispensers, wo sogar zwei signifikante Positivkorrelationen in Erscheinung treten.

Isonet Dispenser

Bei Isonet LE konnten ebenfalls signifikante Positivkorrelationen in Hinsicht auf den Einfluss der Temperatur auf das Abgabeverhalten ausgemacht werden. Gleichfalls kann auch die Schlussfolgerung gezogen werden, dass hauptsächlich positive Korrelationen mit dem Temperatur- und Luftfeuchtigkeitseinfluss bestehen.

Die Ergebnisse von Isonet LE und Lplus aus dem Feldbestand lassen keinen eindeutigen Schluss zu. Die Luftfeuchtigkeit betreffend treten signifikante Positivkorrelationen auf, während in Bezug auf den Temperatureinfluss keine eindeutige Aussage getroffen werden kann.

PA6-Faservlies (0,25:1)

In der Regressionsanalyse konnte kein eindeutiger Zusammenhang zwischen Luftfeuchtigkeit, Temperatur und Pheromonabgabe von PA6-Faservlies nachgewiesen werden. Es handelt sich immer um schwache wahrscheinliche Korrelationen, die sowohl negativ als auch positiv ausfallen.

CA-Faservlies (aus 10 wt% Aceton und 33,3 wt% (Z)-9-12:Ac)

Hier fällt auf, dass der Temperatur- und Luftfeuchtigkeitseinfluss mit der Abgaberrate negativ korreliert ist. Im April tritt sogar eine signifikante Negativkorrelation auf ($\alpha=0,05$).

Ecoflex-Faservlies

Insgesamt lässt sich sagen, dass ein schwacher wahrscheinlicher Zusammenhang

zwischen Temperatur, Luftfeuchtigkeit und Abgabeverhalten existiert und die einzige hohe Korrelation positiv ist. Jedoch treten keine Signifikanzen auf.

Allgemein ist festzuhalten, dass eine Korrelation zwischen Temperatur, Luftfeuchtigkeit und Abgabeverhalten der unterschiedlichen Dispenserformen besteht. In Bezug auf die herkömmlichen Dispensern ist eine deutliche positive Korrelation der Abgaberate zur Temperatur und zur Luftfeuchtigkeit zu erkennen.

Auch die Faservliesproben sind mit der Umgebungstemperatur und -luftfeuchtigkeit korreliert. Jedoch kann keine eindeutige Aussage getroffen werden, in welcher Beziehung die Abgaberate mit der Temperatur und der Luftfeuchtigkeit steht.

Diskussion: Abhängigkeit der Pheromonabgaberate von Temperatur und Luftfeuchtigkeit

Da die Träger passive Einheiten darstellen, wird die Lockstoff-Abgaberate vor allem geprägt durch die Klimaparameter Wind, Temperatur und Luftfeuchtigkeit (ARN et al. 1997; DOYE 2006)

Für die herkömmlichen Dispenser konnte gezeigt werden, dass mit steigenden Temperaturen auch die Abgaberraten zunehmen. Dies ist nicht immer wünschenswert. So sinkt die Pheromonkonzentration in der kühleren Nacht, wenn *E. ambigua* noch aktiv sein kann. Zusätzlich fällt die Abgaberate von passiven Dispensern über die Zeit exponentiell ab. Eine negative Korrelation wäre hingegen wünschenswert, da somit die eingesetzte Gesamtpheromonmenge reduziert werden könnte und sich dadurch Kosten einsparen ließen.

Zwar konnte auch ein Zusammenhang zwischen den Klimaparametern und dem Abgabeverhalten der Faservliese hergestellt werden, jedoch fiel dieser im Gegensatz zu den herkömmlichen Dispensern schwach aus.

Um eine eindeutige Aussage über die Korrelation mit den klimatischen Umweltbedingungen machen zu können, wäre es sinnvoll gewesen, von jeder Dispenserform Kontrollen anzufertigen, die unter konstanten Klimabedingungen getestet werden. Durch den so ermittelten „normalen“ Pheromonabgabeverlauf würde sich ein eindeutiges Ergebnis bezüglich des Zusammenhangs der Abgaberrate mit den Umweltbedingungen feststellen lassen können.

7 Abschlussdiskussion

Die Verwirrtechnik zur biotechnischen Bekämpfung der bedeutendsten Weinbaus schädlinge, *E. ambiguella* (Einbindiger Traubenwickler) und *L. botrana* (Bekreuzter Traubenwickler), schafft im Weinbau die Grundlage für ein insektizidfreies, umweltfreundliches, ressourcenschonendes und nachhaltiges Bewirtschaftungssystem.

Götz führte ab 1941 bereits Untersuchungen zur Traubenwicklerprognose mittels natürlichen Sexuallockstoffen im Freiland mit lebenden Weibchen durch (ARN & LOUIS 1995). Diese Bekämpfungsstrategie basiert auf der biologischen Tatsache, dass paarungsbereite Traubenwicklerweibchen zur Anlockung der Männchen einen spezifischen, auf die artgleichen Männchen beschränkten Sexualduftstoff (Pheromon) aussenden. Dieser Sexualduftstoff besteht aus einer Pheromonhauptkomponente und vielen weiteren Pheromonkomponenten in geringerer Quantität. Erst 1986 folgte die Erstzulassung für die Verwirrtechnik. Die Pheromone werden mittels Dispenser im Weinberg ausgebracht.

In Deutschland sind gegen *E. ambiguella* und *L. botrana* Kunststoffampullen der Firma BASF zugelassen, die unter dem Produktnamen RAK 1+2 SD angeboten werden. RAK 1+2 SD ist ein Kombinationsdispenser auf Basis des Hohlkammerprinzips, der mit dem Pheromon des Einbindigen Traubenwicklers (Z)-9-12:Ac als auch mit dem Pheromon des Bekreuzten Traubenwicklers (E,Z)-7,9-12:Ac befüllt ist. Bei einer Füllmenge der jeweiligen Dispenser von 200 mg (Z)-9-12:Ac und 240 mg (E,Z)-7,9-12:Ac ergibt sich damit eine Aufwandmenge von 148-175 g/ha (Z)-9-12:Ac und von 80-120 g/ha (E,Z)-7,9-12:Ac.

Die in Deutschland nicht zugelassenen Dispenser Isonet LE der Firma Shin-Etsu entsprechen in der Wirkstoffzusammensetzung denen der Firma BASF. Sie unterscheiden sich lediglich in der Form und der Füllmenge. Zudem ist die Innenwand des Dispensers aufgeraut, so dass sich das Pheromon durch Kapillarkräfte auf der gesamten Innenwand verteilen kann und damit kein Abfall der Pheromonabgaberate mit sinkendem Füllstand einhergeht.

Shin-Etsu gibt wie BASF in den Produktinformationsblättern keine Auskunft über das Pheromonabgabeverhalten seiner Dispenser, sondern empfiehlt pauschal die Ausbringung von 500 Stück pro Hektar. So entfallen auf jeden Hektar jeweils 90 g (Z)-9-12:Ac und (E,Z)-7,9-12:Ac.

Für eine erfolgreiche Bekämpfung der beiden Traubenwicklerarten mittels der Verwirrtechnik ist eine genügend hohe Pheromonkonzentration über viele Wochen hinweg notwendig. DOYE (2006) fordert eine Dispenserabgaberate von 1 mg/d bei einer Dispenserdichte von 500 Stück/ha.

Bei Betrachtung der Füllmengen der Dispenser wird bei einer gleichmäßigen Abgaberate von 1 mg/d die Flugperiode des Traubenwicklers theoretisch abgedeckt. Auch in der Praxis konnte eine ausreichend lange Pheromonabgabeperiode für RAK 1+2 und Isonet LE bewiesen werden, um die erste und zweite Traubenwicklergeneration zu verwirren. Jedoch besteht ein Unterschied darin, dass die Abgaberate von Isonet LE in den ersten 5 Monaten — Oktober 2008 bis März 2009 — im Windkanal wegen eines ausgeprägten Rückhaltevermögens zunächst nur langsam sinkt und sich dem Idealtyp eines Dispensers annähert, während die Abgaberate von RAK 1+2 exponentiell abnimmt. Aufgrund der höheren Abgaberate ist ein Verwirrungserfolg mit Isonet LE wahrscheinlicher. Außerdem währt der Schutz von Isonet LE auch noch bei einer möglichen dritten Traubenwicklergeneration, wenn bei RAK 1+2 die Abgaberate bereits unter der Wirksamkeitsschwelle von 1 mg/d liegt.

Die Dispenser von Shin-Etsu und BASF stellen Punktquellen dar, wodurch keine homogene Pheromonkonzentration im Rebbestand erzeugt werden kann. Außerdem zeigen die Ergebnisse, dass die Abgaberationen der Dispenser von Schwankungen betroffen sind, die sowohl durch den Einfluss der Witterung (s. Kap. 6.5) und der örtlichen Umgebung verursacht werden, als auch bezüglich des RAK 1+2 Dispensers durch die uneinheitliche Füllmenge. Fällt einer der Dispenser aus oder sinkt die Abgaberate des einen Dispensers schneller als die eines anderen, kommt es zu Lücken in der Pheromonwolke, innerhalb derer die Traubenwicklermännchen die Weibchen orten können. In diesen Fällen erweist sich die Empfehlung von 500 Dispenser pro Hektar als unzureichend. Eine genaue Angabe über das Abgabeverhalten der Dispenser wäre deshalb wünschenswert, um so einen gezielten Einsatz von Pheromonmengen zu ermöglichen. Solange die Hersteller der Dispenser aber keine Angaben über die Abgaberationen unter bestimmten Bedingungen machen und es auch keine vorgeschriebenen Normen in der Herstellung gibt, ist es schwierig, eine konstante Pheromonkonzentration im Weinberg aufrechtzuerhalten. So kann der Hersteller frei entscheiden, welche Reinheit der Pheromone bzw. welche Pheromonmischung er für seine Dispenser verwendet.

So kann es passieren, dass aus Kostengründen eine minderwertige Pheromonqualität für die Dispenserherstellung gewählt wird. Ein Erfolg der Verwirrtechnik kann ausbleiben.

Ein Ziel dieses Projektes ist es, die herkömmlichen Dispenser durch Polymer-Faservliese zu ersetzen, um so die Verwirrtechnik wirtschaftlicher und damit konkurrenzfähiger zu machen. Zudem soll in naher Zukunft die Möglichkeit bestehen, durch den Einsatz von Nanotechnologie die Pheromonanwendung auch auf Schädlinge anderer Kulturen zu übertragen (z.B. auf den Maiswurzelbohrer *Diabrotica virgifera virgifera*).

Die mit Pheromon beladenen Kunststoff- oder Biopolymer-Nanofasern sollen bei optimalem ökologischen und ökonomischen Materialeinsatz durch Elektrospinnen direkt auf die Pflanzen aufgebracht werden. So lässt sich bei gleichmäßiger Pheromonabgaberate eine über die gesamte Fläche homogene Pheromonkonzentration erzeugen.

Im Rahmen dieser Arbeit kann für Celluloseacetat und Ecoflex eine lineare Freisetzung des Pheromons über die ersten vier Wochen im Windkanal beobachtet werden (s. Kapitel 6.3). Der Zeitraum der Gesamtabgaberate der verschiedenen Polymer-Faservliese liegt zwischen 3 Wochen und 9 Monaten. Das Zukunftspotential der Polymer-Faservliese als Träger von Pheromonen im Pflanzenschutz wird dadurch erkennbar, auch wenn das Abgabeverhalten gegenwärtig noch nicht dem Optimum entspricht.

Im Vergleich mit den herkömmlichen Dispensern stellt sich heraus, dass die PA6-Faservliesprobe im Abgabeverhalten dem Dispenser RAK 1+2 sehr ähnelt.

Das Abgabeverhalten des Dispensers Isonet LE findet sich in den Abgaberationen der Polymer-Faservliesproben nicht wieder. Eine Annäherung an diese Abgabeleistung wäre aber wünschenswert (s. Kapitel 6.4).

Die Frage, ob die Abgaberationen der Polymerfaservliese in direktem Zusammenhang mit klimatischen Parametern wie Temperatur und Luftfeuchtigkeit stehen, kann durch die hier vorliegenden Ergebnisse nicht eindeutig beantwortet werden. Statistisch ist zwar eine wahrscheinliche funktionale Korrelation zu erkennen, allerdings lässt sich nichts darüber sagen, inwieweit diese positiv oder negativ ausfällt. Eine negative oder keine Korrelation wäre wünschenswert, um in den kühleren Nachtstunden, in denen *E. ambiguella* aktiv sein kann, eine erhöhte Pheromonabgabe zu erreichen. Damit wäre nämlich ein erster Schritt in Richtung

auf den „intelligenten“ Dispenser mit Anpassungsfähigkeit an variable Umweltbedingungen getan.

8 Zusammenfassung

Seit den 90er Jahren hat sich der Einsatz von synthetischem Sexual-Pheromon in Land- und Forstwirtschaft etabliert und wird vor allem zur Regulierung der *Tortricidae* in Obst- und Weinbau eingesetzt. Die Konfusionsmethode zur biotechnischen Bekämpfung der bedeutendsten Weinbauschädlinge, Einbindiger und Bekreuzter Traubenwickler, schafft im Weinbau die Grundlage für ein insektizidfreies Bewirtschaftungssystem. Allerdings gibt es mancherorts auch Vorbehalte gegen diese umweltfreundliche Bekämpfungsmethode, da die Verwirrtechnik in einigen Gebieten in der Vergangenheit nicht zufriedenstellend funktioniert hat (ARN & LOUIS 1995; PERSÖNLICHE MITTEILUNG BREUER, WBI FREIBURG). In der Regel werden die Sexualduftstoffe durch Dispenser manuell in den Kulturflächen verteilt. Die in Deutschland zugelassenen Dispenser werden von der Firma BASF hergestellt. Die sogenannten RAK 1+2 SD Dispenser sind Kombinationsdispenser, welche sowohl das Pheromon von *L. botrana* [(Z)-9-12:Ac] und *E. ambiguella* [(E,Z)-7,9-12:Ac] in zwei getrennten Kammern enthalten. Im Rahmen dieser Arbeit wurden auch Dispenser der Firma Shin-Etsu getestet. Hierbei handelt es sich um Isonet LE, der ebenfalls mit beiden Pheromonen befüllt ist, sich aber in Form und Füllmenge von RAK 1+2 SD unterscheidet.

Die manuelle Ausbringung ist zum einen sehr arbeitsintensiv und zum anderen ist die Wirkung nicht immer überzeugend. Im Hinblick darauf soll im Rahmen des Innovationsförderungsprogramms des Bundesministeriums für Ernährung, Landwirtschaft und Verbraucherschutz eine neuartige Applikationsmethode entwickelt werden, in welcher Nanofasern als Träger für flüchtige Signalstoffe dienen. Die feinskaligen Fasern werden aus Kunststoff- oder Biopolymeren durch den Elektrospinprozess hergestellt. Unter anderem sollen die Polymer-Fasern durch die Möglichkeit der homogenen Ausbringung in der gesamten Kulturfläche eine räumlich und zeitlich gleichmäßige Verteilung der Pheromone im Weinberg ermöglichen. Weiterhin sollen Aspekte wie ein geringerer Arbeitsaufwand durch maschinelle Ausbringung und ein optimaler ökologischer und ökonomischer Einsatz von Pheromon und Polymer diese Art der Applikation gegenüber dem Einsatz von Breitbandinsektiziden konkurrenzfähiger machen. Im Rahmen dieser Arbeit soll das Abgabeverhalten von Faservliesvarianten charakterisiert und mit den herkömmlichen Dispensern RAK 1+2 und Isonet LE verglichen werden. Hierzu wur-

den neben den Dispensern RAK 1+2 und Isonet LE mehrere Wiederholungen von Faservliesproben aus Polyamid 6, Celluloseacetat und Ecoflex in einen Windkanal gehängt. Zweimal in der Woche wurden sie aus dem Windkanal entnommen und mittels einer Feinwaage gewogen. Anhand des Masseverlustes lässt sich die Pheromonabgaberate pro mg Probe und Tag berechnen. Zusätzlich wurde in zunehmenden Abständen nach dem Wiegen Proben nicht mehr zurückgehängt, sondern nach Durchführung einer CLSA in einem Gaschromatographen analysiert. Die so erhaltenen Daten wurden letztendlich mit Excel ausgewertet, wodurch eine zusätzliche Pheromonabgaberate der Dispenser ermittelt werden konnte.

Der Focus in dieser Arbeit lag in dem Pheromon des Einbindigen Traubenwicklers (Z)-9-12:Ac, mit dem die Polymer-Faservliese aus Polyamid 6 und Celluloseacetat beladen waren.

Die Pheromonabgaberate von Polyamid 6 unterscheidet sich nicht signifikant ($\alpha=0,05$) von der Abgaberate des Celluloseacetats. Jedoch weist das PA6-Faservlies eine Abgaberate über neun Monate auf, während der Abgabezeitraum bei der CA-Faservliesprobe nur über vier Monate geht.

Das CA-Faservlies zeichnet sich durch eine hohe mittlere Abgaberate aus. Diese ist doppelt so hoch als bei PA6, obwohl nur 1/3 mehr Pheromon enthalten ist. Allerdings sinkt die Pheromonabgaberate innerhalb eines Monats linear um 99 % und geht in den nächsten 3 weiteren Monaten gegen 0 mg/d.

Ähnlich verhält sich das mit (E,Z)-7,9-12:Ac beladene Ecoflex-Faservlies. Die Pheromonabgaberate sinkt binnen eines Monats um 100 %. Das Ecoflex-Faservlies erbrachte somit die kürzeste Abgaberedauer. Im Vergleich aller Faservliesvarianten mit dem Pheromonabgabeverhalten des Isonet LE-Dispensers zeigte sich, dass nicht einmal annäherungsweise ein solch günstiges Abgabeverhalten erreicht wurde.

Selbst RAK 1+2 schneidet im Vergleich zu Isonet LE nicht sehr gut ab. Während die Abgabeleistung des RAK 1+2 Dispensers exponentiell sinkt und bereits nach einem Monat 50 % der Abgabeleistung verliert, verläuft bei Isonet LE die Abgaberate verzögert und nimmt innerhalb des ersten Monats im Windkanal lediglich um 17 % ab.

Obwohl das Ziel einer kontinuierlichen Abgaberate der Faservliesproben bisher nicht erreicht wurde, erkennt man das Einsatzpotential der Fasern als Träger von Pheromonen in der Verwirrtechnik. So unterscheiden sich die mittleren Abgabe-

raten nicht signifikant von den herkömmlichen Dispensern, und es ist eine Pheromonabgaberate über mehrere Wochen festzustellen.

9 Summary

Ever since the 1990s applications of synthetic sex pheromones in agriculture and forestry are well established. They are used on a large scale for management of Tortricidae in orchards and vineyards. The confusion method is eminently suitable for biotechnical regulation of the most important grapevine pests, European grape berry moth, *Eupoecilia ambiguella* and European grapevine moth, *Lobesia botrana*. This technique creates the basis for a control and management system free of insecticides. However, in some locations people take exception against this environmentally benign control method because in the past the mating disruption approach did not perform reproducibly and satisfactorily enough from year to year (ARN & LOUIS 1995; personal communication BREUER, WBI Freiburg). As a rule, sex pheromones are distributed by dispensers manually within the fields. Dispensers certified in Germany are manufactured by BASF Company. So called RAK 1+2 SD chamber dispensers release a combination of pheromones against *L. botrana* [(Z)-9-12:Ac] and *E. ambiguella* [(E,Z)-7,9-12:Ac] evaporating from two separated dispenser compartments. Within this project also dispensers of Shin-Etsu Co. were tested, specifically Isonet LE dispensers which are charged with both pheromones but which differ in container shape and amount of pheromone filling from RAK 1+2 SD. Their manual application is both very labor intensive and not always convincingly efficacious.

In recognition of this dilemma, the innovation program of the German Federal Ministry of Food, Agriculture, and Consumer Protection in Berlin provided a grant for a novel application method by which nanofibers serve as carriers for volatile signal compounds. The fibers with diameters in the upper nanometer range are generated from polymers and biopolymers by electrospinning. The polymer fibers are designed to facilitate their uniform distribution on the cultivated area. Among other desirable features, they allow a spatially and temporally homogenous distribution of pheromones in the vineyard. Moreover, aspects like reduced labor by 1. mechanical distribution, 2. optimal ecological and 3. economical application of pheromone and polymer are important features. They make this kind of application more competitive in comparison to broad spectrum insecticides. Within the framework of this thesis, the release of various fiber fleeces will be characterized and compared with conventional dispensers RAK 1+2 and Isonet LE. In addition to

dispensers RAK 1+2 and Isonet LE, several replicates of fiber fleece samples made from Polyamid 6, cellulose acetate, and Ecoflex have been placed into a wind tunnel. Twice per week samples have been taken out from the wind tunnel and weighed on a sensitive balance. The pheromone loss per mg of sample and day was calculated from the weight loss. In addition, some samples have not been returned to the tunnel after the weighing procedure. Within increasing time intervals after weighing, these samples have been analysed by GC after they have been subjected to CLSA. Data obtained have finally been evaluated by EXCEL which allows calculating an additional pheromone loss rate of the dispensers.

The focus of this work deals with the pheromone (Z)-9-12:Ac of the grape berry moth *Eupoecilia ambiguella* which is loaded onto the polymer fiber fleeces made from Polyamid 6 and cellulose acetate.

Rates of pheromone release from Polyamid 6 are not significantly different ($\alpha = 0.05$) from those of cellulose acetate. However, the PA 6 fiber fleece showed a rate of pheromone release lasting 9 months while the release from CA fiber fleece lasted only four months.

CA fiber fleece excels by a high average pheromone release rate which is double the release rate from PA 6 while it contains only 33 % more pheromone. However, the pheromone release rate diminishes within one month linearly by 99 % and tends to approach the level of 0 mg/day line during the next three months.

Similarly, pheromone release kinetics are observed in the Ecoflex fiber fleece loaded with (E,Z)-7,9-12:Ac. The rate of pheromone release diminishes within one month by 100 %. Thus, the Ecoflex fiber fleece showed the shortest duration of pheromone release. When comparing the pheromone release rate of all variants of fiber fleeces with the one of the Isonet LE dispensers, the latter is superior to all others.

Even RAK 1+2, when compared to Isonet LE, is inferior. While the release behaviour of RAK 1+2 dispensers diminishes exponentially and loses 50 % of its capacity already after one month, Isonet LE is distinguished by a slow release characteristic. It loses only 17 % of its pheromone content during the first month in the wind tunnel.

Although the goal of a *continuous* release rate of all fiber fleece samples has not completely been achieved, one can recognize the potential of nanofibers as carriers of pheromones for the disruption technique. The average release rates from

fibers do not significantly differ from conventional dispensers. Most importantly, already now a pheromone release of several weeks has been accomplished.

10 AUSBLICK

- Neuartige Pflanzenschutzmaßnahmen unterliegen den vorherrschenden Marktgesetzen. Sie finden nur dann allgemein Zuspruch und breite Anwendung, wenn sie einen bezifferbaren Gewinn versprechen.
- Wegen Kostendrucks ist schon kurz- bis mittelfristig mit einem starken Bedarf für Mechanisierung und Automatisierung der Dispenserausbringung zu rechnen. Manuelle Ausbringung wird langfristig unbezahlbar werden. Hier kündigt sich eine Marktlücke an, die der Nanofaserdispenser leichter schließen kann als andere Dispensertypen.
- Im Weinbau sind Traubenwickler-Pheromone seit 2-3 Jahrzehnten weltweit anerkannt und in allgemeinem Gebrauch. Ihre grundsätzliche Eignung ist unbestritten. Strittig ist lediglich der optimale Dispenser.
- Im *Obstbau* sind *Cydia pomonella* (Apfelwickler), *Adoxophyes orana* (Fruchtschalenwickler) sowie *Grapholita molesta* (Pfirsichtriebwickler, Oriental Fruit Moth), *Synanthedon exitiosa* (Peachtree Borer) und *Tephritidae*-Fruchtfliegen wichtige Schädlinge und stellen willkommene Einsatzgebiete für neuartige Technologien dar.
- Selbst in hochwertigen Spezialkulturen, wie Mandeln, Pistazien und Walnüssen, denkt man vermehrt über alternative Ausbringungsmethoden nach.
- Im Anbau von Reihenkulturen (z.B. Mais und Baumwolle, vielleicht auf längere Sicht auch Reis) eröffnet sich ein bedeutender Weltmarkt für neuartige Verfahren.

Die oben genannten Beispiele zeigen eine Entwicklung in Richtung auf Präzisionslandwirtschaft mit biotechnischen Pflanzenschutzmitteln. Von dieser Entwicklung können in naher Zukunft wichtige, vielleicht sogar entscheidende Impulse für die globale, nachhaltige Versorgung mit landwirtschaftlichen Produkten ausgehen.

Literaturverzeichnis

- AGARWAL, S., GREINER, A. & WENDORFF, J. H. (2008): Polymere Nanofasern durch Elektrosinnen – Materialien für neue Anwendungen. *Chemie Ingenieur Technik* **80** (11): 1671-1676.
- ARN, H., RAUSCHER, S., BUSER, H.R. & ROELOFS, W.L. (1976): Sex pheromone of *Eupoecilia ambiguella*: cis-9-dodecenyl acetate as a major component. *Zeitschrift für Naturforschung* **31**: 499-503.
- ARN, H., RAUSCHER, S., BUSER, H. & GUERIN, P. (1986): Sex pheromone of *Eupoecilia ambiguella* female: Analysis and male response to ternary blend. *Journal of Chemical Ecology* **12** (6): 1417-1429.
- ARN, H., RAUSCHER, S., GUERIN, P. & BUSER, H.R. (1988): Sexpheromone blends of three tortricid pests in European vineyards. *Agriculture, Ecosystems & Environment* **21**: 111-117.
- ARN, H., BRAUCHLI, J., KOCH, U., POP, L. & RAUSCHER, S. (1997): The need for standards in pheromone technology. *IOBC wprs Bulletin*, **20** (1): 27-34.
- ARN, H. & LOUIS, F. (1995): Mating Disruption in European Vineyards, 377-382pp in: CARDÉ, R. and MINKS, A. (eds.): *Insect Pheromone Research: New Directions*. Chapman and Hall, New York
- ARNALL, A.H. (2003): *Future Technologies, Today's Choices*. ISBN: 1-903907-05-5.
- BACKHAUS, G.F. (2006): *Jahresbericht 2006 der Biologischen Bundesanstalt für Land- und Forstwirtschaft*.
downloaded on October 2008 from:
www.jki.bund.de/cln_044/nn_804440/DE/veroeff/jb/jb2006/vorwort__inhaltverz.html

- BASF (2003): Sicherheitsdatenblatt RAK 1+2.
eingesehen im September 2008, online verfügbar unter:
www.barenbrug.lu/download/RAK1+2.pdf
- BASF (2005): Sicherheitsdatenblatt RAK 1+2.
eingesehen im November 2009, online verfügbar unter:
http://landhandel-otte.de/alt_sdb/sdbs/401434800000/agrodctm_ID-AgroPortal-09007b0180063c60.pdf
- BASF (2008): Sicherheitsdatenblatt RAK 1+2 SD.
eingesehen im December 2008, online verfügbar unter:
http://www.agrar.basf.de/de/deploy/media/de/productfiles/labels/RAK12_SD_080421.pdf
- BATH, J. & TUBERFIELD, A.J. (2007): DNA nanomachines. *Nature Nanotechnology* **2**: 275-284.
- BAYER CROPSCIENCE (ed.) (2002): Runner - Flexibel und sicher gegen Wickler und Spanner. *Pflanzenschutz Kurier* 1/2002, 14-15.
- BECKER, H., DUBBERT, W., SCHWIRN, K. & VÖLKER, D. (2009): Umweltbundesamt: Nanotechnik für Mensch und Umwelt - Chancen fördern und Risiken mindern.
downloaded on November 2009 from:
www.umweltbundesamt.de/uba-info-medien/mysql_medien.php?anfrage=Kennnummer&Suchwort=3765
- BEST, S. (2009): Duft Kooperation: Göttinger und Marburger Biologen erforschen den Geruchssinn von Insekten.
downloaded on December 2009 from:
<http://idw-online.de/pages/de/news319514>
- BIRCH, M.C. (1974): Pheromones. American Elsevier Publishing Company, New York.

BMBF (2006): NANO-INITIATIVE - AKTIONSPLAN 2010.

downloaded on October 2009 from:

www.bmbf.de/pub/nano_initiative_aktionsplan_2010.pdf

BMU (Herausgeber) (2008): NanoKommission der deutschen Bundesregierung: NANODIALOG 2006 – 2008: Risiken und Sicherheitsforschung.

downloaded on February 2009 from:

www.bmu.de/gesundheit_und_umwelt/nanotechnologie/nanodialog/doc/42655.php

BOLAND, W., NEY, P., JAENICKE, L. & GASSMANN, G. (1984): A "closed-loop-stripping" technique as a versatile tool for metabolic studies of volatiles. pp. 371-380, *In*: Schreier, P. (ed.). Analysis of Volatiles. Walter de Gruyter, Berlin.

BÖRNER, H. (2009): Pflanzenkrankheiten und Pflanzenschutz. Eugen Ulmer Verlag, Stuttgart, 8. Auflage, ISBN: 978-3-540-49067-8.

BROWN, W.L., JR. (1968): An hypothesis concerning the function of the metapleural glands in ants. *The American Naturalist* **102** (924), 188-191.

BSI (Herausgeber) (2005): Terminologies for nanotechnologies: Vocabulary-Nanoparticles.

downloaded on November 2009 from:

www.shop.bsigroup.com/en/Browse-By-Subject/Nanotechnology/Terminologies-for-nanotechnologies/

BUSER, H.-R., RAUSCHER, S., & ARN, H. (1974): Sex pheromone of *Lobesia botrana*: (E,Z)-7,9-Dodecadienyl acetate in the female grape vine moth. *Zeitschrift für Naturforschung* **29c**: 781-783.

BUTENANDT, A. (1939): Zur Kenntnis der Sexual-Lockstoffe bei Insekten (Kurzfassung), pp. 97-98. *In*: Jahrbuch der Preußischen Akademie der Wissenschaften. Mathematisch-Naturwissenschaftliche Klasse. Berlin.

- BUTENANDT, A., BECKMANN, R., STAMM, D. & HECKER, E. (1959): Über den Sexuallockstoff des Seidenspinners *Bombyx mori*. Reindarstellung und Konstitution. Zeitschrift für Naturforschung **14**: 283-284.
- BUTZ, T., REINERT, T., PINHEIRO, T., MORETTO, P., PALLON, J., STACHURA, Z., LEKKA, M., LEKI, J., HUNYADI, J., B'IRO, T., STICHERLING, M., VAECK, L., ROYEN, P. & SURLEVE-BAZEILLE, J. (2007): NANODERM: Quality of Skin as a Barrier to ultra-fine Particles - Final Report.
downloaded on February 2009 from:
www.uni-leipzig.de/~nanoderm/Downloads/downloads.html
- CATENHUSEN, W., GROBE, A. & BENDISCH, B. (2008): Verantwortlicher Umgang mit Nanotechnologien - Bericht und Empfehlung der NanoKommission der deutschen Bundesregierung 2008.
downloaded on February 2009 from:
www.bmu.de/gesundheit_und_umwelt/nanotechnologie/nanodialog/doc/42655.php
- CHARMILLOT, P.-J. (1990): Mating disruption technique to control codling moth in Western Switzerland. pp. 165–182. In: RIDGWAY, R.L., SILVERSTEIN, R.M., INSCOE, M.N. (Hrsg.). Behavior-modifying Chemicals for Insect Management. Marcel Dekker, New York.
- COOLEY, J.F. (1902): Apparatus for electrically Dispensering Fluids. US Patent 692,631.
- CTA (Herausgeber) (2006): Citizen Petition to the United States: Petition requesting FDA amend its regulations for products composed of engineered nanoparticles generally and sunscreen drug products composed of engineered nanoparticles specifically.
downloaded on February 2009 from:
www.nanoaction.org/doc/Nano%20FDA%20petition%20final.pdf

- DERSCH, R., LIU, T.Q., SCHAPER, A., GREINER, A. & WENDORFF, J.H. (2003): Electrospun Nanofibers: Internal Structure and Intrinsic Orientation. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry* **41** (4), 545-553.
- DESCOINS, C. (1990): Grape berry moth and grape vine moth in Europe. pp. 233–222. In: RIDGWAY, R.L., SILVERSTEIN, R.M., INSCOE, M.N. (Hrsg.). *Behavior-modifying Chemicals for Insect Management*. Marcel Dekker, New York.
- DETTNER, K. (1989): Chemische Ökologie - Ein neues interdisziplinäres Forschungsgebiet. *Zeitschrift Umweltwissenschaften und Schadstoff-Forschung* **1** (3): 3-4.
- DETTNER, K. (2003): *Lehrbuch der Entomologie*, Spektrum Akademischer Verlag, Heidelberg, 2. Auflage.
- DEUTSCHER BUNDESTAG (2007): Unterrichtung durch die Bundesregierung: Bericht der Bundesregierung zum Veränderungsbedarf des bestehenden Rechtsrahmens für Anwendungen der Nanotechnologie.
downloaded on February 2009 from:
www.dip21.bundestag.de/dip21/btd/16/063/1606337.pdf
- DOW AGROSCIENCES (2008): Produktinformationsblatt Spinosad.
eingesehen am 04.05.2009, online verfügbar unter:
www.dow.com/PublishedLiterature/dh_014a/0901b8038014a09b.pdf?filepath=productsafety/pdfs/noreg/233-00381.pdf&fromPage=GetDoc
- DOYE, E. (2006): Entwicklung eines Freilandtests zur Überprüfung der Wirksamkeit von Pheromonanwendungen im Weinbau. Dissertation: Technische Universität Kaiserslautern, Biologie. URN (NBN): de:hbz:386-kluedo-19213
- DÜRAN, D. (2006): Zwerge mit Potenzial - Die Nanotechnologie ist ein wichtiges Zukunftsfeld. *Das Parlament* **47**, Ausgabe vom 20.11.2006.

- EL-SAYED, A., GÖDDE, J., WITZGALL, P. & ARN, H. (1999): Characterization of pheromone blend for grapevine moth, *Lobesia botrana* by using flight track recording. *Journal of Chemical Ecology* **25** (2), 389–400.
- ETC-GRUPPE (2004a): Down on the farm - The Impact of Nano-Scale Technologies on Food and Agriculture.
downloaded on February 2009 from:
www.etcgroup.org/en/node/81
- ETC-GRUPPE (2004b): Nano's Troubled Waters: Latest toxic warning shows nanoparticles cause brain damage in aquatic species and highlights need for a moratorium on the release of new Nanomaterials.
downloaded on February 2009 from:
www.etcgroup.org/en/node/116
- ETTRE, L.S. & SAKODYNSKII, K.I. (1993). M.S. Tswett and the discovery of chromatography. I: Early work (1899-1903). *Chromatographia* **35** (3/4): 223-231.
- FORMHALS, A. (1934): Process and apparatus for preparing artificial threads. US patent 1,975,504.
- FORTNER, J.D., Lyon, D.Y., Sayes, C.M., Boyd, A.M., Falkner, J.C., Hotze, E.M., Alemany, L.B., Tao, Y.J., Guo, W., Ausman, K.D., Colvin, V.L. & Hughes, J.B. (2005): C₆₀ in Water: Nanocrystal Formation and Microbial Response. *Environmental Science & Technology* **39** (11), 4307-4316.
- GASTON, L.K., SHOREY, H.H. & SAARIO, C.A. (1967): Insect population control by use of sex pheromone to inhibit orientation between the sexes. *Nature* **213**, 1155.
- GEHR, P. (2004): Electron Energy Loss Spectroscopy for Analysis of Inhaled Ultrafine Particles in Rat Lungs. *Microscopy Research and Technique* **63**: 298–305.

- GEOHUMUS (2007): Gebrauchsanweisung Geohumus.
eingesehen am 3.03.2009, online verfügbar unter:
www.geohumus.com/download/gba_dt_260607.pdf
- GÖTZ, B. (1939): Über weitere Untersuchungen zur Bekämpfung der Traubenwickler mit Hilfe des Sexualduftstoffes. *Anzeiger für Schädlingskunde* **10** (15), 109-114.
- GREINER, A. & WENDORFF, J.H. (2007): Elektrospinnen: eine faszinierende Methode zur Präparation ultradünner Fasern. *Angewandte Chemie* **119**, 5770–5805.
- GROB, K. & ZÜRCHER, F. (1973): Organic Substances In Potable Water And In Its Precursor, Part I: Methods For Their Determination By Gas-Liquid Chromatography, *Journal of Chromatography* **84**: 255-273.
- HASSAN, S.A., ALBERT, R. & ROST, W.M. (1993): Pflanzenschutz mit Nützlingen. Eugen Ulmer Verlag, Stuttgart, p. 187.
- HELLAND, A., WICK, P., KOEHLER, A., SCHMID, C. & SPORN, C. (2007): Reviewing the Environmental and Human Health Knowledge Base of Carbon Nanotubes. *Environmental Health Perspectives* **115** (8), 1125–1131.
- HELLMANN, C., GREINER, A. & WENDORFF, J.H. (2009): Design of pheromone releasing nanofibers for plant protection. *Polymer advanced technologies*, Published online in Wiley InterScience, DOI: 10.1002/pat.1532
- HERMANN, A., MÖLLER, M., PISTNER, C., SAILER, M., BRÜHL, W. & MOCH, K. (2007): Chancen der Nanotechnologien nutzen! Risiken rechtzeitig erkennen und vermeiden! Positionspapier des Öko-Instituts e.V.
downloaded on January 2009 from:
www.oeko.de/include/dok/224.php?id=472&dokid=472&anzeige=det&ITitel1=&IAutor1=&ISchlagw1=&sortieren=&suchbegriff=Nano&match=or&PHPS ESSID=204fa6a2aeup1aicb5v9tbtnh5

- HILLEBRAND, W. (1990): Rebschutz-Taschenbuch. Fachverlag Fraund, Mainz, 9. Auflage.
- HUMMEL, H.E. (1983): Insecticides and their design. *Journal of Nematology* **15** (4), 615-639
- JOSEPH, T. & MORRISON, M. (2006): Nanotechnology in Agriculture and Food, a Nanoforum report.
downloaded on February 2009 from:
www.nanoforum.org/nf06~modul~showmore~folder~99999~scid~377~.html?action=longview_publication&
- KAGAN, V.E., Tyurina, Y.Y., Tyurin, V.A. , Konduru, N.V., Potapovich, A.I., Osipov, A.N., Kisin, E.R., Schwegler-Berry, D., Mercer, R., Castranova, V. & Shvedova A.A. (2006): Direct and indirect effects of single walled carbon nanotubes on RAW 264.7 macrophages: Role of iron. *Toxicology Letters* **165** (1): 88-100.
- KARLSON, P. & LÜSCHER, M. (1959): 'Pheromones': a New Term for a Class of Biologically Active Substances. *Nature* **183**, 55–56.
- LEE, K.J., NALLATHAMBY, P.D., BROWNING, L.M., OSGOOD, C.J. & XU, X.N. (2007): In Vivo Imaging of Transport and Biocompatibility of Single Silver Nanoparticles in Early Development of Zebrafish Embryos *American Chemical Society Nano* **1** (2), 133-143.
- LEIBNITZ, E. & STRUPPE, H.G. (1984): *Handbuch der Gaschromatographie*. Akademische Verlagsgesellschaft Geest Portig K.-G., Leipzig.
- LI, D. & XIA, Y. (2004): Electrospinning of Nanofibers: Reinventing of the Wheel? *Advanced Materials* **16** (14), 1151-1170.
- LITTMEIER, A., WENZL, C. & FAUST, F. (2009): Fortschrittsbericht 2008 zur Nationalen Nachhaltigkeitsstrategie - Stellungnahme der Umweltverbände.

downloaded on February 2009 from:

www.nachhaltigkeit.info/download.php?file=1244547851phpmbgMY6.pdf

LUTHER, W. (2008): Innovationspotenziale der Nanotechnologie verantwortungsvoll nutzen. Zur zentralen Rolle von Nanopartikeln und nanostrukturierten Materialien. nanoTECHNOLOGIE aktuell.

URL www.institut-wv.de/verantwortungsvollnutzen.html

MARKUS, P., KÜHLING, W. & HENN, S. (2006): Nanotechnologien nachhaltig gestalten. Konzepte und Praxis für eine verantwortliche Entwicklung und Anwendung. Tagungsprotokolle.

downloaded on October 2009:

www.itas.fzk.de/suche/suche_d_coop.htm?cx=016531783244398087845%3Am4lg6tqkxqe&cof=FORID%3A11&q=nano+nachhaltig+gestalten&sa=Suche&siteurl=www.itas.fzk.de%252F#1012

MARTIN, A.J.P. & SYNGE, R.L.M. (1941): A New Form Of Chromatogram Employing Two Liquid Phases. *Biochemical Journal* **35**, 1358.

MILLER, G. (2006): FRIENDS OF EARTH: Nanomaterials, sunscreens and cosmetics: Small ingredients, big risks.

downloaded on February 2009 from:

www.nano.foe.org.au/filestore2/download/125/FoEA%20nano%20cosmetics%20report%20web.pdf

MOHR, H.D. (2005): Farbatlas Krankheiten, Schädlinge und Nützlinge an der Weinrebe. Verlag Eugen Ulmer KG, Stuttgart. ISBN 3-8001-4148-5.

MORTON, W.J. (1902): Method of Dispensing Fluids, US Patent 705,691.

NOWACK, B. & BUCHELI, T.D. (2008): Occurrence, behavior and effects of nanoparticles in the environment. *Environmental Science Technology* **42** (12): 4447–4453.

- OBERDÖRSTER, E. (2004): Manufactured Nanomaterials (Fullerenes, C60) Induce Oxidative Stress in the Brain of Juvenile Largemouth Bass. *Environmental Health Perspectives* **112** (10): 1058-1062.
- OMYA AG AGRO (1995): Produktinformationsblatt Mimic.
eingesehen am 17.01.2009, online verfügbar unter:
[www.omya-ag-ro.ch/C12574E2002CF54D/vwLookupDownloads/Mimic.pdf/\\$FILE/Mimic.pdf](http://www.omya-ag-ro.ch/C12574E2002CF54D/vwLookupDownloads/Mimic.pdf/$FILE/Mimic.pdf)
- PENZLIN, H. (2005): Lehrbuch der Tierphysiologie. Spektrum Akademischer Verlag, München, 7. Auflage. ISBN 978-3-8274-2114-2
- PFLÜCKER, F., WENDEL, V., HOHENBERG, H., GÄRTNER, E., WILL, T., PFEIFFER, S., WEPF, R. & GERS-BARLAG, H. (2001): The Human Stratum Corneum Layer: An Effective Barrier Against Dermal Uptake Of Different Forms Of Topically Applied Micronised Titanium Dioxide. *Skin Pharmacology and Applied Skin Physiology* **14** (1): 92-97.
- POSNER, G., BORRMANN, I. & EPERJESI, I. (1991): Weinbau - Eine Einführung. Deutscher Landwirtschaftsverlag GmbH, Berlin. pp 277-279, ISBN: 3-331-00496-0,
- RAUSCHER, S., ARN, H. & GUERIN, P. (1984): Effects of dodecyl acetate and Z-10- tridecenyl acetate on attraction of *Eupoecilia ambiguella* males to the main sex pheromone component (Z)-9-dodecenyl acetate, *Journal of Chemical Ecology* **10** (2): 253-264.
- RENEKER, D.H., YARIN, A.L., FONG, H. & KOOMBHONGSE, S. (2000): Bending instability of electrically charged liquid jets of polymer solutions in electrospinning. *Journal of Applied Physics* **87** (9): 4531-4547.

- ROELOFS, W., KOCHANOSKY, J., CARDÉ, R., ARN, H. & RAUSCHER, S. (1973): Sex attractant of the grape vine moth, *Lobesia botrana*. Schweizerische Entomologische Gesellschaft **46**: 71-73.
- SANDERS, C.J. (1995): Mechanisms of mating disruption in moths. pp. 333-346. In: Carde, R.T. & Minks, A.K. (eds.): Insect pheromone research: new directions. Chapman & Hall, New York.
- SCHMITZ, V., ROEHRICH, R. & STOCKEL, J. (1995): Disruption mechanisms of pheromone communication in the european grape moth *Lobesia botrana* DEN. & SCHIFF. II. Influence of the population density and the distance between insects for males to detect the females in atmosphere impregnated by pheromone. Journal of Applied Entomology **119**: 303-308.
- SCHMITZ, V., RENO, M., ROEHRICH, R., STOCKEL, J. & LECHARPENTIER, P. (1997): Disruption mechanisms of pheromone communication in the european grape moth *Lobesia botrana* DEN. & SCHIFF III. Sensory adaptation and habituation, Journal of Chemical Ecology **23** (1): 83-95.
- SCHRUF, G. & VOGT E. (2000): Weinbau. Ulmer-Verlag, Stuttgart. 8. Auflage. ISBN 13: 9783800157204.
- SCHWAPPACH, P. & HOFMANN, H. (2009): Traubenwickler.
downloaded on September 2009 from:
www.lwg.bayern.de/weinbau/rebschutz_lebensraum_weinberg/16334/linkur_l_0_1.pdf
- SENJEN, R. (2007): FRIENDS OF EARTH: Nanosilver – a threat to soil, water and human health?
downloaded on February 2009 from:
www.nano.foe.org.au/filestore2/download/189/FoE%20Nanosilver%20report.pdf

- SHIN, Y.M., HOHMAN, M.M., BRENNER, M.P. & RUTLEDGE, G.C. (2001): Experimental characterization of electrospinning: the electrically forced jet and instabilities. *Polymer* **42**: 9955-9967.
- SHIN-ETSU (2007): Produktinformation Isonet.
eingesehen am 4.06.2009, online verfügbar unter:
www.blw.admin.ch/psm/suchen/index.html?keywords=Isonet&go_search=Suchen&url_limiter=%2Fpsm%2F&lang=de&site_mode=intern&nsb_mode=no&search_mode=AND#volltextsuche
- STÄHLER (2009): Produktinformationsblatt Steward.
eingesehen am 4.06.2009, online verfügbar unter:
www.staehler.ch/web/de/produkte/steward.html
- SYNGENTA. (2005): Primo MAXX Plant Growth Regulator.
eingesehen 3.03.2009, online verfügbar unter:
www.syngenta.com.au/Start.aspx?PageID=10101&ProductID=294042&menuld=2053
- TAYLOR, G.I. (1964): Disintegration of water droplets in an electric field. *Proceedings of the Royal Society of London, Series A* **280**: 383-397.
- TEMPLETON, R.C., FERGUSON, P.L., WASHBURN, K.M., SCRIVENS, W.A. & CHANDLER, G.T. (2006): Life-Cycle Effects of Single-Walled Carbon Nanotubes (SWNTs) on an Estuarine Meiobenthic Copepod. *Environmental Science & Technology* **40** (23): 7387-7393.
- TSWETT, M. (1903): O novoy kategorii adsorbtsionnykh yavleny I o primenenii ikh k biokhimicheskomu analizu. Übersetzt: [On a new category of adsorption phenomena and on its application to biochemical analysis]. [Eine neue Kategorie von Adsorptionphänomenen und deren Anwendung für die Biochemische Analyse]. *Trudy Varhavskago Obschestva estevoispytatelei Otd Biol (Tr Warszawsk Obst Jestesv Otd Biol)* **14**: 20-39.

- TSWETT, M. (1906): Physikalisch-chemische Studien über das Chlorophyll. Die Adsorptionen. *Berichte Deutsche Botanische Gesellschaft* **24**:316-323
- VITÉ, J.P., WOOD, D.L., SILVERSTEIN, R.M. & RODIN, J.O. (1967): Sex Attractants in Frass from Bark Beetles. *Science* **156** (3771): 105.
DOI: 10.1126/science.156.3771.105
- VOGT, E. & GÖTZ, B. (1979): *Weinbau: ein Lehr- und Handbuch für Praxis und Schule*. Eugen Ulmer Verlag, Stuttgart. ISBN: 3-8001-1210-8.
- VOGT, E. & SCHRUFF, G. (2000): *Weinbau*. Eugen Ulmer Verlag, Stuttgart, 8. Auflage. ISBN: 3-8001-5720-9.
- WEGNER-KIß, G. (2001): Traubenwicklerbekämpfung - Die unterschiedlichen Einsatztermine der derzeit zugelassenen Mittel.
downloaded on January 2009 from:
www.landwirtschaft-mlr.baden-wuerttemberg.de/servlet/PB/menu/1118157_pcontent_l1/index.html?dontcacheme=1
- WILSON, E.O. & BOSSERT, W.H. (1963): Chemical communication among animals. *Recent Progress in Hormone Research* **19**: 673-716.
- WITZGALL, P. (1995): Modulation of pheromone-mediated flight in male moth. pp. 265-274. In: Carde, R.T. & Minks, A.K. (eds.): *Insect pheromone research: new directions*. Chapman & Hall, New York.
- WITZGALL, P., LINDBLOM, T., BENGTSSON, M. & TÓTH, M. (2004): The Pherolist.
downloaded on November 2008 from:
www-pherolist.slu.se/pherolist.php
- WITZGALL, P. (2005): New Pheromone Components Of The Grapevine Moth *Lobesia botrana*. *Journal of Chemical Ecology* **31** (12), 2923-2932.

-
- WÖRLE-KNIRSCH, J.M., PULSKAMP, K. & KRUG, H.F. (2006): Oops They Did It Again! Carbon Nanotubes Hoax Scientists in Viability Assays. *Nano Letters* **6** (6), 1261-1268.
- YANG, L. & WATTS, D.J. (2005): Particle surface characteristics may play an important role in phytotoxicity of alumina nanoparticles. *Toxicology Letters* **158**: 122-132.
- ZIMMER, R., HERTEL, R. & BÖL, G. (BfR Wissenschaft) (eds.) (2008): Wahrnehmung der Nanotechnologie in der Bevölkerung - Repräsentativerhebung und morphologisch-psychologische Grundlagenstudie. BfR-Hausdruckerei, Berlin-Dahlem. ISBN 3-938163-35-6.
http://www.bfr.bund.de/cm/238/wahrnehmung_der_nanotechnologie_in_der_bevoelkerung.pdf
- ZIPPERLEN, V. & GERBER, A. (2008): BÖLW: Nanotechnologie in der Lebensmittelwirtschaft - Risiken und potenzielle Nutzen. Ergebnisse und Schlussfolgerungen des BÖLW Fachtags am 27.6.2008.
downloaded on October 2009 from:
www.boelw.de/uploads/media/pdf/Veranstaltungen/Fachtag_Nanotechnologie_2008/Nanotechnologie_Ergebnisse_Fachtag_Endversion_080711.pdf

Danksagung

Mein besonderer Dank gilt:

Herrn Prof. Dr. Leithold für die Möglichkeit, an der Professur für Organischen Landbau die Masterarbeit schreiben zu können.

Herrn Dr. Hein für die hervorragende Betreuung.

Herrn Prof. Dr. Andreas Vilcinskas für die Möglichkeit, die Räumlichkeiten im IFZ sowie den Windkanal nutzen zu können.

Herrn Schulz für die Bereitstellung der Räumlichkeiten des Lehr- und Versuchsbetriebs Gladbacher Hof in Villmar Aumenau zur Betreibung des Windkanals.

Herrn Dr. Breuer, Staatliches Weinbau Institut Freiburg, für die Überlassung von Dispenser-Probenmaterial.

Herrn Prof. Dr. Hummel für sein stetiges Interesse am Fortschreiten der Arbeit und seine vielen interessanten Diskussionsbeiträge.

Herrn Deuker, JLU Gießen, für seine großartige Unterstützung bei der Durchführung der Versuche.

Bettina Siekmann, die mir jederzeit mit einem offenen Ohr zur Seite stand.

Meinen Eltern für die materielle und moralische Unterstützung, die mir mein Studium erst ermöglichten.

Meinem Lebensgefährten Kai für den Rückhalt und die Motivierung in dieser Zeit.

Die Förderung des Vorhabens "Nanofasern als neuartige Träger für flüchtige Signalstoffe zur biotechnischen Regulierung von Schadinsekten im integrierten und ökologischen Landbau" erfolgt aus Mitteln des Bundesministeriums für Ernährung, Landwirtschaft und Verbraucherschutz (BMELV) über die Bundesanstalt für Landwirtschaft und Ernährung (BLE) im Rahmen des Programms zur Innovationsförderung.

Danke

Erklärung

Ich erkläre hiermit ehrenwörtlich, dass ich die vorliegende Arbeit selbstständig angefertigt habe. Die aus fremden Quellen direkt oder indirekt übernommenen Gedanken sind als solche kenntlich gemacht.

Diese Arbeit wurde bisher keiner anderen Prüfungsbehörde vorgelegt und ebenso nicht veröffentlicht.

Mühlheim am Main, den 23.12.2009

Ira Lindner