

Anwendung der Fluorometrie zur Verteilungsmessung in der Pflanzenschutztechnik

Holger Bau, Uwe Dörries, Jürgen Zaské

Institut für Landtechnik der Technischen Universität Berlin

1. Einleitung

Bei der Anwendung chemischer Pflanzenschutzmittel zeigt sich immer deutlicher die Tendenz, sowohl die Trägerstoffmengen (meist Wasser) als auch die absoluten Wirkstoffmengen zu reduzieren. In erster Linie hat das wirtschaftliche Gründe; so sollen beispielsweise bei der Ausbringung von Flüssigkeiten die Nebenzeiten (für Tanken, Transportieren und Mischen) verringert und die Geräte- und Mittelkosten möglichst niedrig gehalten werden.

Daß durch Senken des Wirkstoffaufwandes auch die Umweltverschmutzung beziehungsweise -gefährdung maßgeblich reduziert werden kann, ist bisher noch nicht genügend berücksichtigt worden. Während die höchstzulässigen Rückstandsmengen in landwirtschaftlichen Produkten bereits durch Verordnung begrenzt und die notwendigen Karenzzeiten nach einer Pflanzenschutzmaßnahme bindend vorgeschrieben sind, werden bei der Behandlung selbst noch unkontrollierbare Mengen hochwirksamer Chemikalien in den Boden oder in die Atmosphäre abgegeben. Gerade die rationellen Pflanzenschutzverfahren sind in dieser Hinsicht problematisch. Die höheren Konzentrationen (reduzierte Trägerstoffmenge bei gleichgehaltener Wirkstoffmenge) können unter Umständen zu einer Verunreinigung des Grundwassers führen, wenn Dosierfehler gemacht oder überschüssige Mittelmengen auf dem Feld abgelassen werden. Außerdem nimmt bei kleineren Tropfengrößen (wie sie bei Senkung der Aufwandmengen erforderlich werden), bei eventuell zusätzlichem Trägerluftstrom (Gebläsegeräte) oder bei größeren Arbeitshöhen (Flugzeug- und Hubschraubereinsatz) die Abdriftgefahr erheblich zu.

Unter Berücksichtigung des Umweltschutzes sollten deshalb Pflanzenschutzmaßnahmen so optimiert werden, daß erstens eine möglichst gute biologische Wirkung erzielt wird und

zweitens das Applikationsverfahren wirtschaftlich ist, daß aber andererseits drittens die Umwelt so wenig wie möglich mit chemischen Wirkstoffen verunreinigt wird.

Umfangreiche Untersuchungen sind hierzu notwendig, die sowohl eine biologische Erfolgskontrolle (Bonitierung) als auch physikalisch-technische Messungen einschließen. Letztere sollen darüber Aufschluß geben, weshalb ein Erfolg (oder Mißerfolg) erzielt wurde und inwieweit mit einer Gefährdung der Umwelt (z. B. durch Abdrift) zu rechnen ist.

In den meisten Fällen ist die mit einem bestimmten Applikationsverfahren auf einem „Objekt“ zu erzielende Verteilung oder Belagsstruktur zu ermitteln, wobei es sich bei dem „Objekt“ um einen natürlichen Pflanzenbestand, Einzelpflanzen, Pflanzenteile, einzelne Schädlinge, Bodenflächen oder um künstliche Objektträgerflächen handeln kann. Oft ist es sinnvoll, einen natürlichen Pflanzenbestand durch einen äquivalenten künstlichen zu ersetzen, um zum Beispiel gleichbleibende Versuchsbedingungen und Unempfindlichkeit gegen mechanische und chemische Beanspruchungen zu erreichen.

2. Verfahren zur Verteilungsmessung

Die visuelle Beurteilung eines Pflanzenschutzmittel-Belages reicht zur Bewertung eines Applikationsverfahrens im allgemeinen nicht aus, so daß quantitative Angaben über die erzielte Verteilung ermittelt werden müssen.

Je nach betrachteter Bezugsflächengröße und -zuordnung kann in Mikroverteilung und Makroverteilung unterschied-

den werden. Während die Mikroverteilung die Belagsstruktur auf einem kleinen Objektflächenelement (z. B. 1 cm^2) darstellen soll (nach Tropfengröße, Anzahl und Wirkstoffmenge), beschreibt die Makroverteilung die Wirkstoffverteilung über eine größere Bodenfläche oder einen größeren Teil einer Kultur. In diesem Fall sind die Bezugsflächen wesentlich größer (z. B. $5 \text{ cm} \times 5 \text{ cm}$ Objektträger bei Verteilungsmessungen, $10 \text{ cm} \times 100 \text{ cm}$ Rinnen bei einem Prüfstand für Feldspritzdüsen, $50 \text{ cm} \times 50 \text{ cm}$ Objektträger bei Abdrift-Messungen), und der Belag wird als Gesamtwert für die jeweilige Objektfläche ermittelt. Die Bezugsflächen sind je nach Problemstellung in größeren räumlichen Abständen angeordnet (z. B. 10 cm Teilung beim Rinnenblech, etwa 1 m Abstand in hohen Reihenkulturen wie Hopfen, bis zu 100 m Abstand für Abdriftversuche beim Flugzeugeinsatz).

An ein „ideales“ Verfahren zur Bestimmung sowohl der Mikro- als auch der Makroverteilung wären folgende Anforderungen zu stellen:

1. hohe Genauigkeit,
2. hohe Empfindlichkeit (zum Nachweis auch geringster Mengen),
3. möglichst geringer Zeit- und Kostenaufwand,
4. ungefährlich in der Anwendung.

Bei der Verwendung von Nachweismitteln (Farbstoffen u. ä.) müßten diese:

5. biologisch und chemisch neutral,
6. ohne Einfluß auf die physikalischen Eigenschaften der auszubringenden Flüssigkeit und
7. stabil unter den verschiedensten Einflußfaktoren (Temperatur, Licht, evtl. Mischung mit dem Wirkstoff etc.) sein.

Die bekannten Verteilungs- und Belags-Meßverfahren erfüllen diese Anforderungen nur zum Teil. Entweder sind sie zu ungenau und unempfindlich, wie Wägungen oder kolorimetrische Messungen, oder nicht genügend repräsentativ, wie Verteilungs-Messungen auf dem Rinnenblech; oder sie sind zu aufwendig, wie Gaschromatographie oder die Auswertung (Auszählen und Messen) der auf den Objektflächen erzielten Tropfenabbildungen. Die Markierung mit radioaktiven Materialien ist ebenfalls mit hohem Aufwand verbunden und in der Anwendung nicht ganz ungefährlich.

Lediglich die fluorometrische Belagsmessung erfüllt den größten Teil der Anforderungen und kommt damit der „idealen“ Verteilungsmessung am nächsten.

3. Grundlagen der fluorometrischen Belagsmessung

3.1. Verfahren und Geräte

Ein Teil der organischen Farbstoffe besitzt die Eigenschaft, absorbierte Lichtenergie als Lumineszenzlicht wieder ausstrahlen. Man unterscheidet dabei Fluoreszenz- und Phosphoreszenzerscheinungen. Bei der hier interessierenden Fluoreszenz setzt sofort nach der Anregung durch die primäre Lichtstrahlung die Emission einer Sekundärstrahlung ein, welche innerhalb kürzester Zeit (ca. 10^{-8} s) abklingt, wenn die Primärstrahlung unterbrochen wird. Bei der Phosphoreszenz handelt es sich um zeitlich verschobene und nachklingende Leuchteffekte. Die Fluorometrie ist die Messung von Fluoreszenzeigenschaften, wobei sowohl das Emissionsspektrum (Strahlungsintensität in Abhängigkeit von der Wellenlänge) als auch die Gesamtstrahlung (in Ab-

hängigkeit von der Konzentration) ermittelt werden kann [1; 2].

Für den Meßvorgang ist wichtig, daß die emittierte Fluoreszenzstrahlung eine gleiche, meistens jedoch größere Wellenlänge (energieärmer) als die anregende Primärstrahlung hat. Deshalb erfolgt die Anregung durchweg im Bereich des langwelligen Ultraviolett (365 nm) — hier ist sie besonders intensiv —, während die Sekundärstrahlung im sichtbaren Bereich des Lichtes (400 — 700 nm) gemessen wird.

Für die Fluorometrie stehen folgende Gerätearten zur Verfügung:

1. Spektralphotometer
2. Spektralfluorometer
3. Filterfluorometer

Das Filterfluorometer erfüllt die bei Belagsuntersuchungen zu stellenden Anforderungen und wird bereits in den USA und England für ähnliche Aufgaben eingesetzt [3; 4; 5].

Am Beispiel des im Institut für Landtechnik Berlin verwendeten Fluorometers soll die Arbeitsweise einer filterfluorometrischen Meßapparatur beschrieben werden 1).

Eine Hg-Niederdrucklampe sendet gebündeltes Licht aus. Die Intensität dieser Strahlung kann durch eine Blende mit verschieden großen Öffnungen verändert werden (Faktoren: 3, 10 und 30). Um einerseits den sichtbaren Anteil der Quecksilberlinien zu eliminieren und andererseits im Absorptionsmaximum des entsprechenden Fluoreszenzfarbstoffes anzuregen, befindet sich zwischen der Lichtquelle und der Fluoreszenzprobe ein Filter (Primärfilter) mit entsprechend spektraler Durchlässigkeit. Die Fluoreszenzprobe wird bei der Bestrahlung durch dieses Primärlicht angeregt und emittiert allseitig die Sekundärstrahlung. Ein Teil hiervon gelangt durch das Sekundärfilter, welches nur für längerwelliges Licht durchlässig und dem Emissionsspektrum des Farbstoffes entsprechend auszuwählen ist, zum Photomultiplier. Ein zweiter Lichtstrahl wird als Vergleichsstrahl von der UV-Quelle in einem anderen Winkel über einen Streuspiegel und einen Nullpunktgleich ebenfalls zum Photomultiplier geführt. Mit einer optischen Brücke wird die Differenz zwischen der Lichtintensität der Probe und der des Vergleichsstrahles gemessen, wobei abwechselnd beide Strahlen abgetastet werden. Hiermit werden Fehlmessungen durch eventuelle Intensitätsschwankungen der Lichtquelle ausgeschaltet. Der verstärkte Photostrom wirkt als Stellgröße für den Servoabgleich des automatisch arbeitenden Fluorometers. Die Anzeige der gemessenen Fluoreszenzstrahlung erscheint direkt in Skalenteilen (1 bis 100) und liegt gleichzeitig als analoges Ausgangssignal vor [6]. Eine einfachere Ausführung hat anstelle des Servoabgleichs einen Handabgleich mit Nullpunktindikator.

Der verwendete Typ kann sowohl zur Messung flüssiger Proben (Küvettenmessung) als auch zur Direktmessung der Strahlung von angetrockneten Fluoreszenzfarbstoffen beziehungsweise -pigmenten verwendet werden, wobei die jeweils dafür geeignete Spezialmeßtür am Grundgerät anzubringen ist.

3.2. Fluoreszenz-Farbstoffe

Für die reine Sichtbarmachung von Spritzbelägen werden üblicherweise hoch intensive Fluoreszenzpigmente wie Saturngelb und Lumogen benutzt. In Wasser sind sie zum Teil gar nicht und in organischen Lösungsmitteln nur begrenzt löslich, so daß sie zusätzliche Formulierungshilfen erfordern. Andererseits haben sie eine hohe Strahlungsintensität und behalten sie auch im angetrockneten Zustand. Aus diesem Grunde werden sie gern für photographische Nachweisverfahren benutzt [7].

Ein anderes Verhalten zeigen die Fluoreszenz-Farbstoffe. Sie sind in Wasser oder organischen Trägerstoffen löslich; nachteilig ist jedoch, daß sie angetrocknet mit wenigen Ausnahmen (u. a. Trypaflavin und Fluoreszenzsalz 3 S) keine Strahlung mehr emittieren. Durch den Zusatz von adsorptiven Mitteln (Zucker und Stärke) zur wäßrigen Farbstofflösung beziehungsweise durch Auswahl geeigneter Objektträgermaterialien kann diesem Nachteil begegnet werden [3; 4].

Eine gute Löslichkeit im jeweiligen Trägerstoff des Pflanzenschutzverfahrens ist für die quantitative Belagsmessung mit dem Fluorometer Voraussetzung. Außerdem können nur leicht lösliche Farbstoffe mit relativ kleinem Lösungsvolumen (z. B. 10 ml) vollständig von Objektträgern und Blättern abgewaschen werden.

Ein weiteres Kriterium für die Auswahl von Fluoreszenz-Farbstoffen ist die Stabilität der Strahlungsintensität hinsichtlich Licht- und Temperatureinflüssen. Besonders bei Freilandversuchen hat das größere Bedeutung, da die Sonneneinstrahlung und der darin enthaltene UV-Anteil zum „Ausbleichen“ des Fluoreszenzbelages führen können [3]. Bei der Messung der abgewaschenen Farbstoffbeläge kann sich ein eventueller Temperatureinfluß bemerkbar machen. So zeigt beispielsweise Rhodamin B deutlich andere Strahlungsintensitäten, wenn man die Temperatur der Probenflüssigkeit verändert; dieser Vorgang ist jedoch reversibel. Durch sorgfältig abgestimmte Versuchsbedingungen, wie das anschließende Aufbewahren der im Freien exponierten Objektträger in lichtdichten Behältern, das Aufbereiten und Messen der Proben bei reduzierter künstlicher Beleuchtung und das Konstanthalten der Temperaturen in den Meßräumen, kann man diese Einflüsse weitgehend einschränken.

Weiterhin sollte der zugesetzte Farbstoff einen möglichst geringen Einfluß auf die physikalischen Eigenschaften der Spritzflüssigkeit haben (Viskosität, Oberflächenspannung und Verdunstung). Schließlich ist noch die pH-Abhängigkeit einiger Fluoreszenz-Farbstoffe zu beachten. Sie können beim Umschlag vom sauren ins alkalische Medium beispielsweise ihr Absorptionsspektrum ändern und damit in einem anderen Farbbereich emittieren. Dies dürfte beim Vergleich von Belagsuntersuchungen bedeutend sein, wenn man einerseits Spritzflüssigkeiten mit Wirkstoff und andererseits reine Trägerstofflösungen verwendet.

Die Überprüfung der Fluoreszenz-Farbstoffe hinsichtlich der zu fordernden Eigenschaften bringt einen hohen geräte-technischen Aufwand mit sich. Einige Untersuchungen über das spezielle Verhalten dieser Farbstoffe liegen in der Literatur bereits vor und sollen im folgenden berücksichtigt werden. Amerikanische Untersuchungen [5] haben ergeben, daß Brillantsulfoflavin gegenüber zehn weiteren untersuchten Fluoreszenz-Farbstoffen am wenigsten von seiner Strahlungsintensität verliert, wenn es intensiver Sonneneinstrahlung ausgesetzt wird. Damit dürfte es zumindest in dieser Hinsicht für die Belagsmessung in Freilandversuchen geeignet sein.

Nach Prüfung verschiedener Farbstoffe (Rhodamin B, Fluorescein, Fluorescin, Eosin gelblich) sowie eines Weißmachers (Blankophor-KU) wurde, wegen der zum Teil unbefriedigenden Ergebnisse, auf Brillantsulfoflavin (im folgenden BSF genannt) zurückgegriffen (Bild 1) [8]. Es ist sowohl für die Flüssigmessung in Küvetten als auch zur Direktmessung der trockenen Beläge geeignet, wenn man bei letzterer spezielle Objektträger benutzt. Zur Sichtbarmachung der Beläge auf Glasobjektträgern oder auf Blättern hat sich Haus-

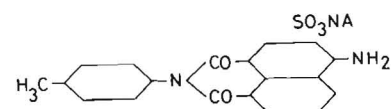


Bild 1: Strukturformel von Brillantsulfoflavin (BSF)
Chemische Bezeichnung: 4-Amino-N-p-tolyl-naphthalin-1,8-di-carbonsäureimid-3-sulfosäures-Natrium

1) Es handelte sich um das Turner-Fluorometer, Typ 111; Hersteller: Turner, Palo Alto, Kalifornien, USA; Vertrieb für Deutschland über Comag, Muttentz, Schweiz

haltszucker als adsorptives Medium in einer Konzentration von 2 bis 4 % als geeignet erwiesen.

Im folgenden soll zuerst auf Einzelheiten der Küvettenmessung und anschließend auf die Direktmessung eingegangen werden.

3.3. Messung der Fluoreszenz in Lösungen (Küvettenmessung)

Das Absorptions- und Emissionsspektrum von BSF in wäßriger Lösung ist mit einem Spektralphotometer ermittelt worden (Bild 2) [5]. Unter Berücksichtigung dieser Kurven wurde als anregende Lichtquelle die UV-Fluoreszenzlampe für Mehrzweckanwendung gewählt (Hauptabstrahlung bei 366 nm, weiterhin längerwellige Hg-Linien bei 405, 436 und 546 nm). In Verbindung mit einem Primärfilter, das lediglich für den engen Spektralbereich von 380 bis 420 nm durchlässig ist, wird der Fluoreszenzfarbstoff BSF nahezu im Absorptionsmaximum (420 nm) angeregt. Das Emissionsmaximum liegt bei 520 nm. Als Sekundärfilter wird deshalb ein Kantenfilter, das ab 510 nm durchlässig ist, benutzt.

In Bild 3 ist für die angegebene Lampen-Filter-Kombination der Verlauf der Fluoreszenzintensität von BSF in Abhängigkeit von der Konzentration über den Bereich 0 bis 1000 µg BSF/ml dargestellt, wobei alle zur Eichung benutzten Lösungen mit destilliertem Wasser angesetzt wurden. Interessanterweise steigt für BSF die Kurve relativ steil bis zu einem Maximum bei etwa 120 µg/ml und fällt anschließend weniger steil ab. Dieser Abfall ist auf Löscheffekte beziehungsweise die Verschiebung des Fluoreszenzspektrums zurückzuführen [1; 2]. Mit steigender Konzentration tritt hierbei eine farbliche Verschiebung von grün nach gelb auf.

Zur quantitativen Belagsmessung mit Hilfe von Fluoreszenzfarbstoffen ist es günstig, in einem Konzentrationsbereich zu arbeiten, in dem die Strahlung der Konzentration direkt proportional ist. Bei BSF ist das nur bei niedrigen Konzentrationen der Fall. Beim Ansatz der Spritzlösung muß die Fluoreszenz-Farbstoff-Konzentration so gewählt werden, daß man nach dem Abwaschen des Belages im Bereich der Eichkurve liegt.

Für die Aufstellung der Eichkurve ist eine Stammlösung mit destilliertem Wasser anzusetzen, die die gleiche Konzentration (0,1 %ig) wie die Spritzlösung (mit Leitungswasser angesetzt) hat. Von einer 500fachen Verdünnung der Stammlösung (auf 2 mg/l) wird eine Verdünnungsreihe für die einzelnen Konzentrationsstufen der Eichkurve hergestellt und im Fluorometer gemessen (Bild 4). Vor der eigentlichen Messung muß mit dem reinen Lösungsmittel der Nullpunkt am Gerät eingestellt werden. Bei hoher Empfindlichkeit kann auch destilliertes Wasser eine geringe Lumineszenz aufweisen [2]. Dieser eventuell auftretende Strahlungsanteil kann mit der vorhandenen Nullpunkteinstellung kompensiert werden.

Zur Messung wird jeweils die einzelne Probe in einer runden Küvette (Mindestprobenvolumen 3,5 ml) in die Standardküvettenur eingesetzt (Bild 5). Die Verwendung von Pyrexküvetten ist ausreichend, da sie ab 315 nm für Primärlicht durchlässig sind. Die Anzeige der gemessenen Strahlungsintensität ist an der Meßscheibe in Skalenteilen ablesbar. Überschreitet sie den vorgewählten Meßbereich oder liegen die Meßwerte zu sehr am untersten Skalendeckel, so ist durch Veränderung des Blendenfaktors ein reduzierter beziehungsweise erweiterter Meßbereich einzustellen. Die angegebenen Blendenfaktoren (1-, 3-, 10- und 30fach) sind allerdings zu überprüfen, da festgestellt wurde, daß beim Bereichswchsel Abweichungen in der Anzeige vom Sollwert auftraten. Ebenso muß eine erneute Nullpunktkorrektur durchgeführt werden.

Neben der Küvettenmessung von wäßrigen Spritzbelägen können mit dem Fluoreszenzfarbstoff BSF organische Trägerstoffe von Nebellösungen (z. B. für Heißnebelgeräte) ange-

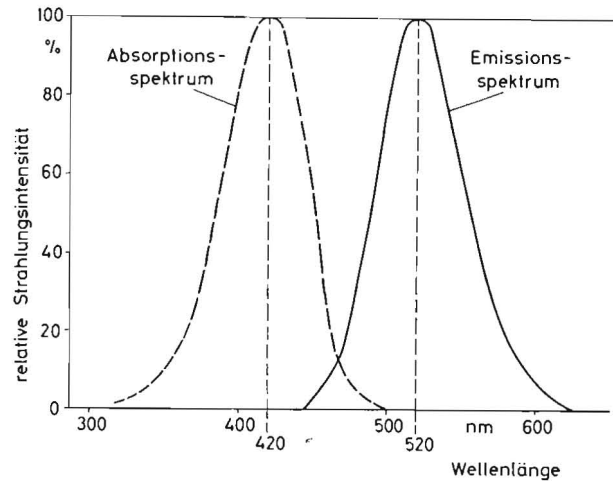


Bild 2: Absorptions- und Emissionsspektrum von Brillantsulfoflavin (BSF)

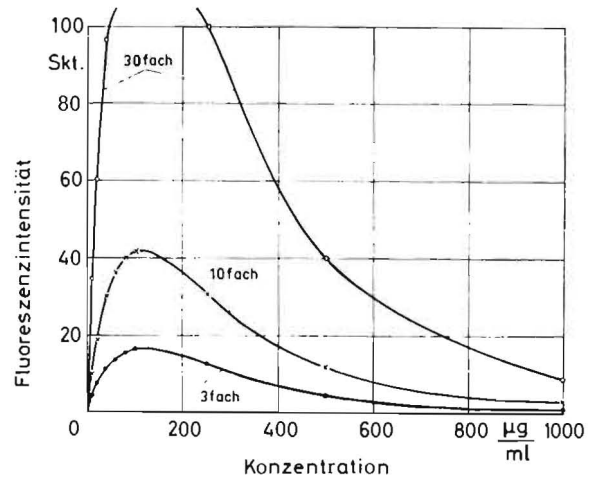


Bild 3: Fluoreszenzintensität in Abhängigkeit von der BSF-Konzentration in destilliertem Wasser gemessen bei 3-, 10- und 30-fachem Blendenfaktor am Fluorometer

färbt werden. Mit entsprechend aufgestellten Eichkurven für die organischen Trägerstoffe ist auf gleiche Weise der Belag quantitativ zu bestimmen. Weiterhin lassen sich in Emulsionen mit Hilfe von nur öl- beziehungsweise nur wasserlöslichen Fluoreszenz-Farbstoffen die einzelnen Phasen partiell anfärben und entsprechend nachweisen. Für die angefärbte ölige Phase ist zum Beispiel Aceton als Abwaschflüssigkeit geeignet [3].

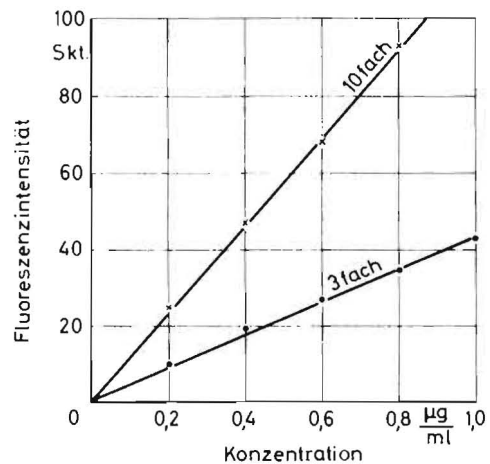


Bild 4: Fluoreszenzintensität in Abhängigkeit von der BSF-Konzentration in destilliertem Wasser bei 3- beziehungsweise 10-fachem Blendenfaktor (wegen des geradlinigen Kurvenverlaufs anzustrebender Meßbereich)

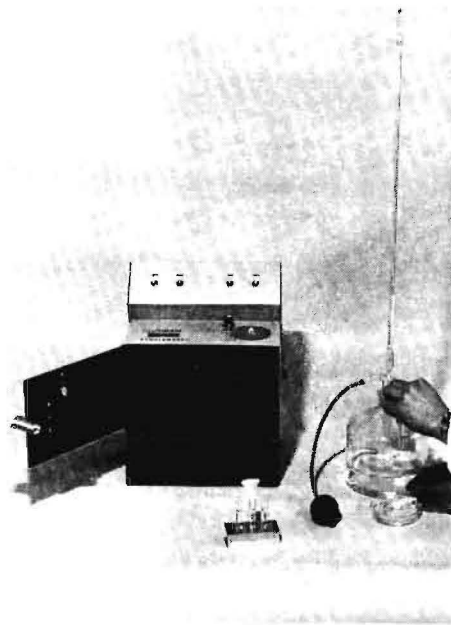


Bild 5: Fluorometer mit Küvettenmeßtür

Der Vorteil der Küvettenmessung — gegenüber der nachstehend beschriebenen Direktmessung der Beläge — ist die bessere Reproduzierbarkeit, da die Fluoreszenz in echter Lösung gemessen wird. Eventuelle Fehlmessungen aufgrund von Doppelbelegungen und der unterschiedlichen Gesamtstrahlung in Abhängigkeit vom Tropfengrößenspektrum werden vermieden.

3.4. Direktmessung der Beläge

Für das verwendete Fluorometer gibt es Zusatzeinrichtungen, mit denen Dünnschicht- und Papierchromatogramme aufgenommen werden können. Die für die Dünnschichtchromatographie entwickelte DC-Meßtür (Bild 6) läßt sich für alle Untersuchungen von strahlenden Fluoreszenzbelägen auf festen Objektträgern benutzen.

Im Institut für Landtechnik wurde die direkte Fluoreszenzmessung zuerst für Untersuchungen von Nebelbelägen angewendet. Vorteilhaft gegenüber der Küvettenmessung ist das entfallende zeitaufwendige Abwaschen der Beläge.

Für die Direktmessung mußte ein geeignetes Objektträgermaterial mit gleichmäßiger Struktur, glatter Oberfläche, chemisch neutralem Verhalten gegenüber Lösungsmittel und Farbstoff und mit geringer Eigenfluoreszenz gefunden werden.

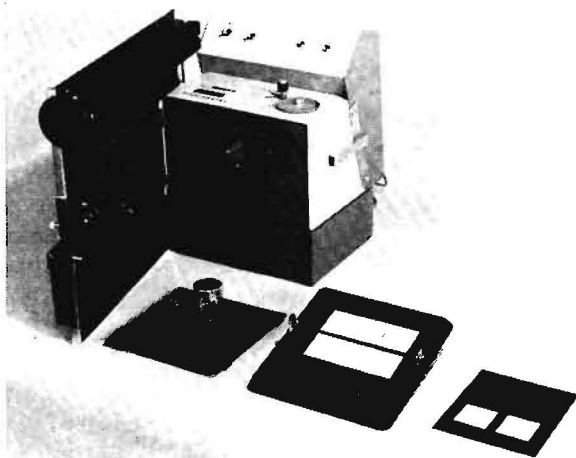


Bild 6: Fluorometer mit DC-Meßtür zur Direktmessung von angetrockneten Belägen
(Adapter für 9 Objektträger)

Die Prüfung verschiedener Materialien (u. a. synthetisches Papier, Polyäthylenfolie, Filterpapier, Metall, Fensterglas, Kunstglas) zeigten, daß Membranfilter aus Cellulose-Nitrat²⁾ als Objektträger am geeignetsten sind. Hinsichtlich der in Frage kommenden Farbstoffe und Lösungsmittel sind sie chemisch neutral und emittieren unter UV-Licht nur eine geringe Eigenstrahlung (bei ca. 400 nm). Besonders wichtig ist, daß die angetrockneten Beläge wäßriger BSF-Lösungen auf den Filtern eine starke Fluoreszenz aufweisen. Das dürfte auf adsorptive Eigenschaften des Filtermaterials zurückzuführen sein. Der Zusatz von Haushaltszucker zur Spritzlösung für die Direktmessung kann somit entfallen, lediglich zum photographischen Nachweis auf Glasobjektträgern und Blättern ist er erforderlich.

Zur Messung werden runde Membranfilter (Durchmesser 47 mm) benutzt, die wegen ihrer geringen Dicke (80 μm) durch selbstklebende Diapaprähmchen 50 mm \times 50 mm verstärkt werden mußten. Auf diese Weise lassen sie sich beim Spritzversuch besser exponieren und bei der Messung einfacher handhaben. Die eigentliche Objektfläche ergibt sich aus der Maskenöffnung des Diaprähmchens (24 mm \times 36 mm).

Für die DC-Meßtür wurde ein Adapter für neun Diaprähmchen angefertigt (Bild 6). Die Fensteröffnung für den einzelnen Objektträger ist mit 20 mm \times 23 mm kleiner als die Objektfläche selbst, um eventuellen Randeinfluß zu vermeiden. Die Kassette wird auf einer Führungsschiene horizontal an der Spaltöffnung des Fluorometers vorbeigeführt. Ein Synchronmotor ermöglicht über ein Vorschaltgetriebe die Einstellung

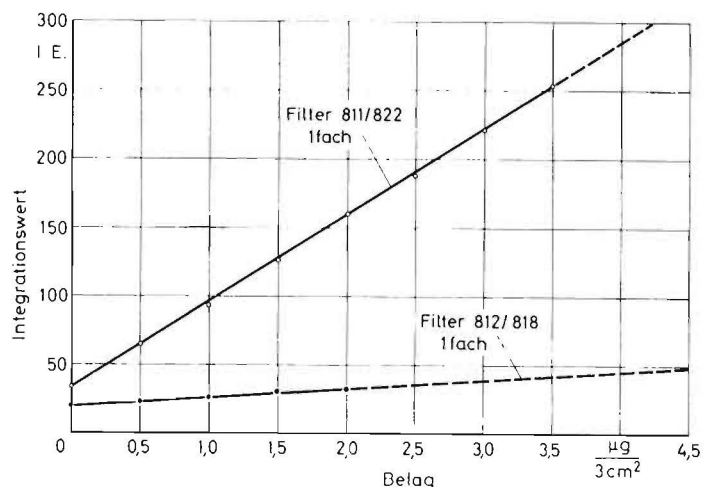


Bild 7: Eichkurve für die Direkt-Meßmethode
Strahlungs-Gesamtwert (I.E.) in Abhängigkeit vom BSF-Belag je abgetasteter Objektträgerfläche

zweier Vorschubgeschwindigkeiten (ca. 10 und 20 mm/min). Die Spaltöffnung hat die feste Höhe von 15 mm und eine zwischen 0 und 3,5 mm variierbare Spaltbreite. Sie wurde für alle Messungen auf 3,1 mm festgesetzt, um auch schwächere Beläge nachweisen zu können. Durch diesen Spalt trifft die Primärstrahlung auf die Belagsprobe und regt dort die Fluoreszenzstrahlung an. Eine Faseroptik führt einen konstanten Anteil dieser Strahlung über das Sekundärfilter zum Photomultiplier.

Bei nichtfahrender Kassette wird demnach eine Fläche des Objektträgers, die mit der Größe der Spaltöffnung identisch ist (hier 46,5 mm²), bestrahlt und deren Fluoreszenz gemessen. Das konstant vorliegende Ausgangssignal ist ein Maß für die Intensität der Strahlung und damit der Stärke des Belages auf dieser Fläche.

Wird dagegen die Probe mit konstanter Geschwindigkeit am Spalt vorbeigeführt, liegt am Ausgang des Gerätes die jeweils von dieser Fläche emittierte Sekundärstrahlung vor,

²⁾ Sartorius-Membranfilter GmbH, Göttingen

die bei einem angeschlossenen Schreiber als Fluoreszenz-Orts-Kurve aufgezeichnet werden kann. Das Flächenintegral unter dieser Kurve ist proportional der Gesamtstrahlung der abgetasteten Objektträgerfläche. Diese ergibt sich aus der Spalthöhe (15 mm) und der Fensterbreite im Adapter (20 mm) mit 300 mm².

Bei der Aufstellung der Eichkurve wurde wie folgt vorgegangen: Von der BSF-Stammlösung (0,1 %ig in dest. Wasser) wurden Tröpfchen mit einem Volumen von 0,5 µl (1 µl enthält 1 µg BSF) einzeln auf die leeren Objektträger abgelegt und jeweils die Strahlung der bekannten Substanzmenge je Fläche (3 cm²) gemessen. Bild 7 zeigt zwei Eichkurven für den Bereich von 0 bis 4,5 µg je Objektträgerfläche, die mit unterschiedlicher Filterkombination gemessen wurden. Die Eigenstrahlung der Objektträger entspricht den jeweiligen Belagsnullwerten. Die für die Küvettenmessung benutzte Filterkombination (Verstärkung 1fach) hat einen zu flachen Anstieg und somit ein geringes Nutzsignal. Deshalb wurde eine andere Filterkombination mit größerem Nutzsignal verwendet (Primärfilter mit Maximum bei 360 nm; Sekundärfilter mit Maximum bei 525 nm).

4. Registriersystem für fluorometrische Messungen

4.1. Ausgangsdaten des Fluorometers

Das Fluorometer mit Servoabgleich bietet aufgrund des elektrischen Ausgangs über die frontseitige Ablesung der Meßscheibe hinaus die Möglichkeit, den jeweiligen Meßwert analog mit einem Schreiber oder nach erfolgter Umsetzung digital durch einen Drucker zu registrieren beziehungsweise weiterzuverarbeiten.

Die Ausgangsschaltung ist so ausgelegt, daß sowohl strom- als auch spannungsempfindliche Geräte direkt angeschlossen werden können, sofern die Ausgangsdaten $I = 1 \text{ mA}$ bei einem Quellwiderstand $R_i = 100 \text{ k}\Omega$ beziehungsweise $U = 10 \text{ mV}$ bei $R_i = 10 \text{ }\Omega$ für Vollausschlag ausreichen. Ein im Fluorometer eingebautes Einstellpotentiometer gestattet eine Änderung der Ausgangswerte um $\pm 5 \%$ und ermöglicht somit im bestimmten Umfang eine Anpassung an Folgegeräte.

4.2. Modifizierung des Fluorometerausgangs

Da Aufzeichnungsgeräte mit von den Ausgangsdaten des Fluorometers abweichender Empfindlichkeit zur Verfügung standen, wurde der Fluorometerausgang über einen Strom-Spannungswandler mit nachgeschaltetem Inverter auf 10 V Nennspannung angehoben. Im Sinne eines einheitlichen Nullpotentials wurde dazu der im Gerät vorhandenen 10 mV-Widerstand umgelötet und ein Abgleichpotentiometer vorgesehen, das die Ausgangsspannung auf die Meßscheibenanzeige abzustimmen gestattet.

Unter Berücksichtigung der jeweiligen Verwendung des Fluorometers für Küvetten- und Direktmessungen wurde ein Registriersystem erstellt, das für beide Fälle ohne Umrüstung benutzt werden kann (Bild 8).

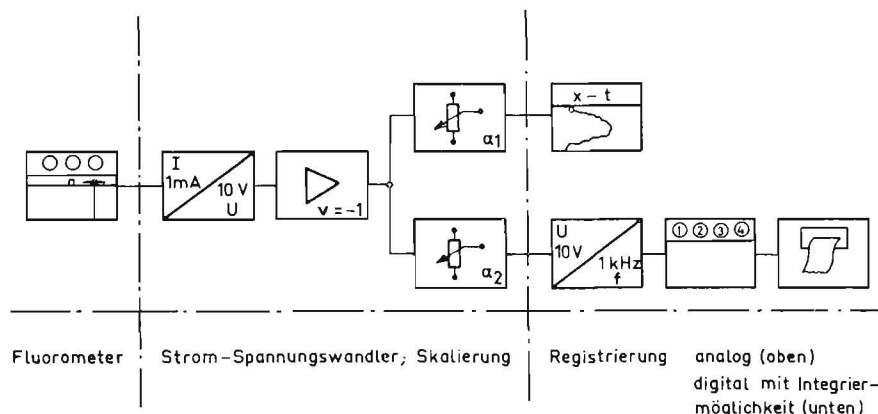


Bild 8: Blockschaubild des Registriersystems

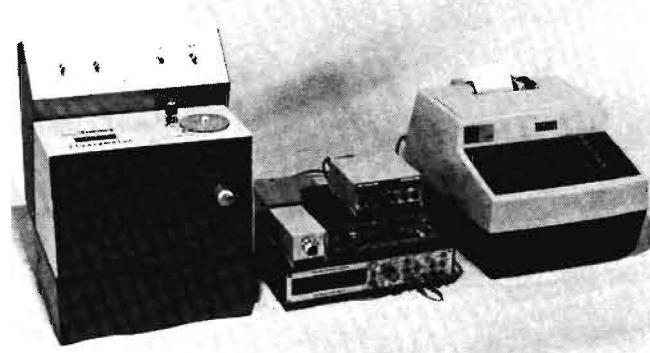


Bild 9: Gesamtansicht des Registriersystems für die Küvettenmessung

4.3. Registriersystem für Einzelmessungen (Küvettenmeßmethode)

Der auf 10 V Nennspannung angehobene Ausgangspegel wird auf einen Spannungs-Frequenz-Umsetzer geschaltet, die Impulsfolge in einem 5-stelligen Zähler über eine konstante Zeitbasis (z. B. 1 s) integriert und danach digital angezeigt und ausgedruckt (Bild 9). Durch die relativ lange Meßzeit von 1 s werden vorhandene Anzeigenschwankungen ausgeglichen (im Spannungs-Frequenz-Umsetzer erfolgt eine Umwandlung des analogen Meßsignals in eine Impulsfolge, deren Frequenz der Eingangsspannung direkt proportional ist; 10 V entsprechen wahlweise 1 kHz oder 10 kHz).

Grundsätzlich wäre ohne Modifikation des Geräteausganges zur Registrierung auch ein Digitalvoltmeter mit nachfolgendem Meßwertdrucker geeignet, jedoch ist die Auflösung bei Verwendung eines üblichen Digitalvoltmeters (kleinster Meßbereich 200 mV) geringer.

4.4. Kontinuierliche Messungen (Direktmeßmethode)

Zur Aufzeichnung des Momentanwertes der Fluoreszenz unter Benutzung der Kassette (Absatz 3.4.) wird ein Kompensationsschreiber angeschlossen (Bild 10). Entspricht der Papiervorschub gerade der gewählten Kassettenvorschubgeschwindigkeit, so stellt die vom Schreiber aufgezeichnete Kurve das über die Meßspaltfläche gemittelte Fluoreszenz-Intensitätsprofil dar. Der abgetasteten Objektträgerbreite kann in diesem Fall die Schreiberdarstellung direkt zugeordnet werden. Bei Nichtübereinstimmung der Vorschübe erfolgt die Aufzeichnung entsprechend gedrängt oder gedehnt. Aufgrund der Schreiberaufzeichnung lassen sich im Rahmen der Meßspaltfläche Aussagen über die Homogenität des gemessenen Belages machen.

Darüber hinaus ist jedoch das Flächenintegral dieser Kurve proportional der wirksamen fluoreszierenden Substanzmenge

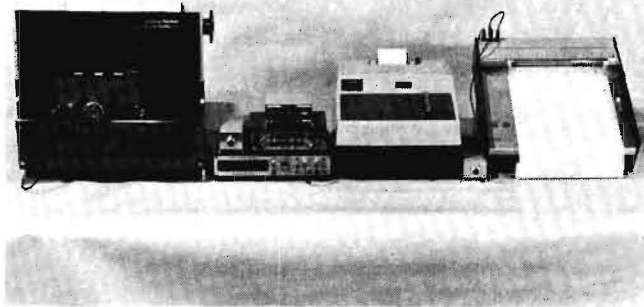


Bild 10: Gesamtansicht des Registrierensystems für die Direktmessung

des Objektträgers. Das Flächenintegral kann planimetrisch oder gravimetrisch bestimmt werden, beides ist relativ mühsam und zeitaufwendig. Deshalb wurde hier ein digitales Integrationsverfahren gewählt, das einfach darin besteht, daß der in Absatz 4.3. erwähnte Zähler nicht mit interner Zeitbasis betrieben wird, sondern als Impulzzähler im Start-Stop-Betrieb, der die dem Meßsignal proportionale Frequenz für die Dauer einer Messung, also über die gemessene Objektträgerbreite aufsummiert. Das Registrierensystem ist somit unter Verzicht auf die Kenntnis der momentanen Fluoreszenzwerte auch ohne Anschluß eines Schreibers betriebsfähig ist. Das Ergebnis kann wie bei der Einzelmessung, manuell ausgelöst, gedruckt werden.

Beiden Auswertverfahren gemeinsam ist die Möglichkeit einer Faktoreinstellung mittels Mehrgang-Potentiometer, wodurch Einzelwert beziehungsweise Integrationswert, entsprechend der vorangegangenen Eichung, skaliert werden (Bild 8). Das ausgedruckte Meßergebnis stellt dann zahlenrichtig die Belagsmenge je Fläche in $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ dar. Es kann somit ohne Umrechnung eine zeichnerische Darstellung oder andere Meßwert-Weiterverarbeitung erfolgen.

5. Anwendung der fluorometrischen Belagsmessung

Die Anwendung der fluorometrischen Belagsanalyse zur Verteilungsmessung wird zunächst an einem speziellen Beispiel, der Bestimmung der Querverteilung an einer bewegten Flachstrahldüse, diskutiert. Anschließend sollen Hinweise auf weitere Anwendungsmöglichkeiten gegeben werden.

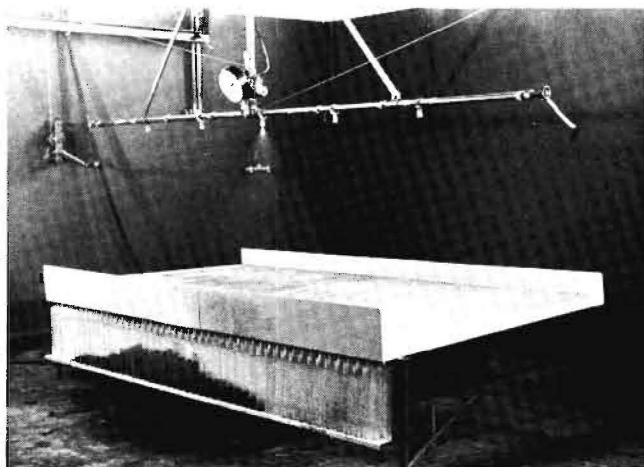


Bild 11: Stationäre Verteilungsmessung an einer Flachstrahldüse auf dem Düsenprüfstand (25 mm Rinnenteilung)

5.1. Versuchsproblematik

Verteilungsmessungen an Düsen für den Feldspritzeinsatz werden üblicherweise auf einem Rinnenprüfstand durchgeführt, wobei die Einzeldüsen beziehungsweise der Düsenverband fest über dem Auffangblech mit 10 cm Rinnenteilung angeordnet sind. Je nach Verteilungsform können dann bestimmte Empfehlungen für die Düsenanordnung und die einzuhaltenden Betriebsdaten gegeben werden, die eine möglichst gleichmäßige Gesamt-Querverteilung garantieren. Diese Meßmethode kann bei Düsen mit einem relativ groben Tropfengrößenspektrum Gültigkeit haben; für feinerstäubende Düsen, wie sie neuerdings in steigendem Umfang Verwendung finden, ist diese Bewertungsmethode nicht angebracht. Während sich bei einer stationären Düse ein stabiler, vom Tropfenstrahl induzierter Luftstrom ausbildet, wird bei bewegter Düse der Tropfenstrahl durch den „Fahrtwind“ nach hinten abgelenkt. Für den praktischen Einsatz können sich deshalb völlig abweichende Verteilungsformen ergeben. Je feiner das erzeugte Tropfengrößenspektrum ist, um so stärker tritt dieses Phänomen auf.

Mit Hilfe der fluorometrischen Belagsmessung kann zum Beispiel festgestellt werden, ob die mit einer Einzeldüse auf einem Rinnenprüfstand ermittelte stationäre Verteilung mit einer bei bewegter Düse erzielten (tatsächlichen) Verteilung vergleichbar ist und somit als Bewertungsmaßstab überhaupt in Frage kommt.

Als Versuchsobjekt wurde eine gebrauchte Flachstrahldüse gewählt, die mit 2,5 atü betrieben ein mittleres Tropfengrößenspektrum erzeugt (mittlere Tropfengröße MMD = $260 \mu\text{m}$) [9]. Bei der vorgeschriebenen Anordnung in 50 cm Höhe über der Auffangebene (Bodenfläche) und bei 50 cm Düsenabstand erhält man für 2,5 atü Betriebsdruck und 8,0 km/h Fahrgeschwindigkeit eine Aufwandmenge (nach Spritztabelle) von 105 l/ha. Das entspricht einem mittleren Belag von $1,05 \mu\text{l}/\text{cm}^2$

5.2. Versuchsdurchführung

5.2.1. Stationäre Verteilungsmessung

Die von der Versuchsdüse bei den genannten Betriebsdaten ausgebrachte Spitzflüssigkeit (Leitungswasser) wurde auf einem Rinnenblech mit 25 mm Teilung aufgefangen (Bild 11). Je vier benachbarte Rinnenfüllstände wurden addiert, um auf die von der Biologischen Bundesanstalt (BBA) für Feldspritzdüsen zugrundegelegte Auffangflächenteilung von 10 cm zu kommen. Die so ermittelten Volumenanteile ergeben, über der Gesamt-Spritzbreite der Düse aufgetragen, die stationäre Querverteilungskurve (Bild 12).

5.2.2. Fluorometrische Verteilungsmessung bei bewegter Düse

Zur fluorometrischen Verteilungsmessung sollte die Konzentration des Nachweismittels (bzw. des Fluoreszenzfarbstoffes) in der auszubringenden Flüssigkeit so niedrig wie möglich gehalten werden, um eine sichtbare Verschmutzung der Kultur zu vermeiden, um die physikalischen Eigenschaften der Flüssigkeit nicht zu verändern und um eine störungsfreie Durchführung der Versuche (ohne Verstopfen von Leitungen und Düsen) sicherzustellen.

Bei der gewählten Nachweismittelkonzentration von 0,1 % (1 g/l) und bei einem mittleren Flüssigkeitsbelag von $1,05 \mu\text{l}/\text{cm}^2$ wären dann $1,05 \mu\text{g}$ BSF je 1 cm^2 Objektfläche nachzuweisen. Mit den in den Absätzen 3.3. und 3.4. angegebenen Filterkombinationen ist das ohne weiteres möglich (Bilder 4 und 7).

Während der Versuche wurde die Düse mit etwa 8 km/h über die quer zur Fahrtrichtung ausgelegten Objektträger bewegt. Als Vorschubeinheit diente ein Pendel, das eine einfache Einstellung der gewünschten Fahrgeschwindigkeit über die Variation der Pendelauslenkung ermöglicht (Bild 11). Aufgrund der großen Pendel-Gesamtlänge (3,91 m) kann die Düsenbewegung im Bereich der unter dem unteren Totpunkt

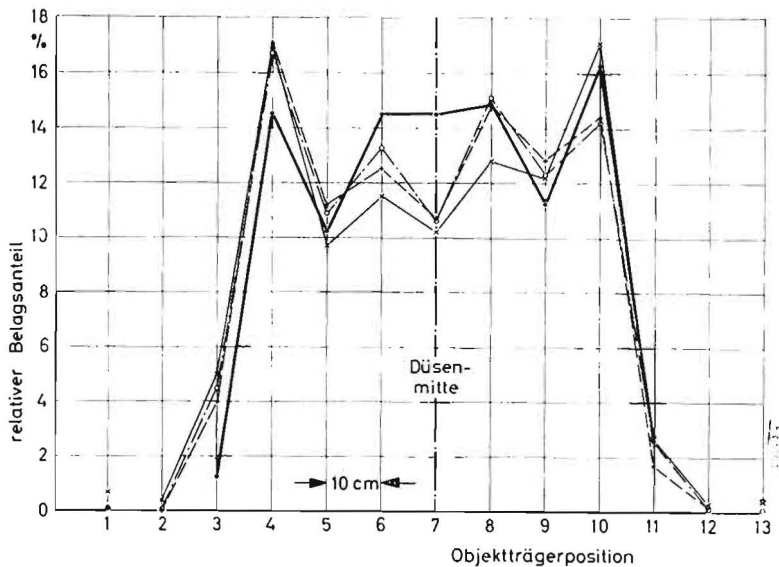


Bild 12: Querverteilungskurven einer Flachstrahldüse bei 2,5 atü Betriebsdruck

bei stationärer Düse: ● — gemessen auf dem Rinnenblech (bezogen auf 10 cm Rinnenteilung),
 bei bewegter Düse: × — fluorometrische Messung nach der Küvettenmethode auf Glas-Objektträgern,
 + — — — auf Kunstglas-Objektträgern,
 ○ — — — fluorometrische Direktmessung auf Membranfiltern (jeweils 10 cm Objektträgerabstand)

des Pendels angeordneten Objektträger als horizontal angesehen werden. Die Fahrgeschwindigkeit kann für jeden Versuch über ein Lichtschranken-System mit elektronischer Direktanzeige kontrolliert werden.

Drei verschiedene Objektträgerarten (Glas, Kunstglas und Membranfilter) wurden gewählt, um die verschiedenen fluorometrischen Belagsmeßverfahren hinsichtlich ihrer Vergleichbarkeit zu überprüfen. Um eventuelle Dosierschwankungen bei einer Versuchswiederholung auszuschließen, wurden alle drei Objektträgerarten gleichzeitig (bei einem Versuchsdurchgang) bespritzt. Die Objektträger waren in Dreiergruppen in jeweils 10 cm Abstand quer zur Fahrtrichtung ausgelegt. Nach der Behandlung wurden die Objektträger erst eingesammelt, nachdem die Beläge angetrocknet waren.

Bei der Küvettenmessung nach Absatz 3.3. können die Nachweismittel-Beläge nach zwei Methoden von den Objektträgern entfernt werden.

1. Der Objektträger wird gänzlich in einer bestimmten Menge Lösungsflüssigkeit abgewaschen, zum Beispiel in einer Petrischale (Bild 13).
2. Nur ein Teil des Belages wird gelöst, indem man den Objektträger auf die Öffnung eines kleinen Gefäßes drückt, das die Abwaschflüssigkeit enthält und beides schüttelt (Bild 14). Wichtig ist, daß das Gefäß auf diese Weise ausreichend dicht verschlossen werden kann, so daß eine definierte Abwaschfläche entsteht und keine Nachweismittellösung verloren geht. Für „weiche“ Objekte, wie Kunststoff-Objektträger oder auch Blattproben, erwiesen sich kleine Standzylinder mit plangeschliffenem oberen Rand als geeignet, während für Glasobjektträger Dichtringe auf dem Gefäßrand erforderlich sind [10].

Nach der ersten Methode wurden die Beläge von 7,5 cm × 1,3 cm Glasobjektträgern abgewaschen. Da nur die Oberseite der Objektträger bespritzt wurde, betrug die Meßfläche bei Vernachlässigung des Randes 9,75 cm².

Kunstglas-Objektträger mit den Abmessungen etwa 5 cm × 5 cm wurden nach der zweiten Methode partiell abgewaschen, wobei die effektive Abwaschfläche durch einen Stempelabdruck des Standzylinderrandes mit 6,15 cm² ermittelt wurde.



Bild 13: Abwaschen eines Glas-Objektträgers in einer Petrischale

Flüssigkeitszuteilung mit einer automatischen Bürette

In beiden Fällen betrug die Lösungsmittelmenge 10 ml, die jeweils mit einer automatischen Bürette (Bilder 5, 13 und 14) zugeteilt wurden. Diese Flüssigkeitsmenge ist bei etwa 3,5 ml Küvetteninhalt erforderlich, um vor der eigentlichen Messung die Küvette mit der gleichen Lösung auszuspülen. Auf diese Weise können Fehler durch in der Küvette verbliebene Lösungsreste anderer Konzentration ausgeschaltet werden.

Aus der ausgedruckten Anzeige des Fluorometer (Bild 9) konnte über die Eichkurve die BSF-Konzentration in µg/ml ermittelt und über die Abwaschflüssigkeitsmenge in Relation zur abgewaschenen Fläche (10 ml/9,75 cm² beziehungsweise 10 ml/6,15 cm²) die ursprüngliche Bedeckung des Objektträgers in µg BSF/1 cm² bestimmt werden. Die relativen Anteile, über die Spritzbreite der Düse aufgetragen, ergeben die entsprechenden Querverteilungskurven bei bewegter Düse (Bild 12).

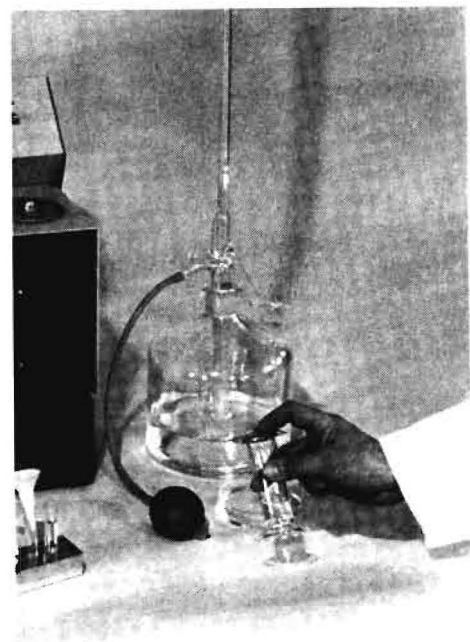


Bild 14: Partielles Abwaschen eines Kunstglas-Objektträgers, der auf den plangeschliffenen Rand eines Standzylinders gedrückt wird

Die fluorometrische Direktmessung erfolgte wie unter 3.4. beschrieben mit Membranfiltern, wobei sowohl die Intensitätskurven (mit einem Schreiber) aufgenommen als auch die Integrationswerte derselben (mit einem Drucker) digital erfaßt wurden (Bild 10). Hieraus ergab sich die entsprechende Querverteilungskurve (Bild 12).

5.3. Versuchsauswertung

Bei den drei fluorometrischen Belagsmeßverfahren ergaben sich für die einzelnen Objektträgerpositionen die in Tafel 1 aufgeführten Strahlungsintensitätswerte.

Aus den entsprechenden Relativwerten wurden die Querverteilungskurven für die bewegte Düse ermittelt (Bild 12). Ein Vergleich derselben mit der bei stationärer Düse (auf dem Rinnenblech) gemessenen Verteilung zeigt einen abweichenden Kurvenverlauf und eine geringfügig größere Arbeitsbreite bei bewegter Düse. Die Ursache hierfür dürfte in der zusätzlichen Horizontalkomponente der Abflugeschwindigkeit der Einzeltropfen und der daraus resultierenden größeren Flugweite (bei bewegter Düse) sowie in der unterschiedlichen Ausbildung des Sekundärluftstromes liegen. Die fluorometrisch ermittelten Verteilungskurven können in diesem Fall als repräsentativer angesehen werden, da bei der stationären Verteilungsmessung ein wesentlicher Betriebsumstand, der Fahrwindeinfluß, nicht berücksichtigt wurde.

Neben der Relativmessung zur Ermittlung der Verteilung ermöglicht die fluorometrische Belagsmessung nach der Küvettenmethode auch die Bestimmung der absoluten Belagswerte.

Bezieht man die für die Einzeldüse auf 1,3 m Spritzbreite erzielte Gesamtanzeige (Summe der Skt. der 13 Meßstellen) auf die effektive Arbeitsbreite (50 cm) einer Düse bei vorschrittmäßiger Anordnung im Düsenverband (50 cm Düsenabstand), dann erhält man einen „mittleren Belagswert“ von

95,52 Skt. $\left(\frac{477,6}{5}\right)$ bei der Glasobjektträger-Methode und

58,98 Skt. $\left(\frac{294,9}{5}\right)$ bei der Kunstglas-Objektträger-Methode.

Nach der Eichkurve (Bild 4) entsprechen diese Werte einer BSF-Konzentration von 0,83 µg/ml beziehungsweise 0,51 µg/ml.

Aus der Relation Abwaschflüssigkeit zu abgewaschener Objektträgerfläche von 10 ml/9,75 cm² beziehungsweise 10 ml/6,15 cm² erhält man den Belagswert für die völlig gleichmäßig angenommene Gesamtquerverteilung eines Düsenverbandes mit 0,85 µg/cm² beziehungsweise 0,83 µg/cm².

Bei einer gegebenen BSF-Konzentration in der Spritzflüssigkeit von 0,1 % (d. h. 1 g/l) würden diese Werte einer ursprünglichen Aufwandmenge von 85 l/ha beziehungsweise 83 l/ha entsprechen.

Aus den Betriebsdaten bei der Versuchsdurchführung, 2,5 atü und 8,55 km/h, ergibt sich jedoch für einen fiktiven Düsenabstand (und damit eine Arbeitsbreite je Düse) von 50 cm die Aufwandmenge 98,2 l/ha, so daß die fluorometrisch ermittelten Werte für die Aufwandmenge bei dem betrachteten Beispiel um etwa 13 % beziehungsweise 15 % von der eingestellten Sollmenge abweichen.

Diese Differenz dürfte darauf zurückzuführen sein, daß die Objektträger in jeweils 10 cm Abstand angeordnet waren und somit die Spritzbreite nicht „nahtlos“ bedeckten.

Die fluorometrische Direktmessung hat sich zur Absolutbestimmung von Belägen im vorliegenden Fall als nicht geeignet erwiesen. Der auf 50 cm Arbeitsbreite bezogene Gesamt-Integrationswert von 359,6

$\frac{1798}{5}$ I. E. zuzüglich mittlerer Eigenstrahlung der Objektträger von 34 I. E. entspricht laut Eichkurve (Bild 9) einem Belagswert von 1,747 µg/cm²

Tafel 1: Strahlungsintensitätswerte der drei fluorometrischen Belagsmeßverfahren

Position	Glas Skt.	Kunstglas Skt.	Membran-Filter I. E.
1	0,3	3,4	1
2	0,0	2,0	1
3	11,7	23,7	80
4 (links)	50,3	81,4	298
5	33,1	46,2	195
6	37,0	54,7	238
7 Düsenmitte	31,6	48,7	190
8	43,6	61,2	271
9	37,7	58,3	221
10 (rechts)	42,5	81,8	254
11	5,1	13,0	46
12	0,5	1,5	1
13	1,5	1,7	2
Summe	294,9	477,6	1798
I. E.: Integrationseinheiten			

beziehungsweise 174,7 l/ha (bei 0,1 % BSF-Konzentration in der Spritzflüssigkeit). Gegenüber der Sollmenge von 98,2 l/ha bedeutet das eine Abweichung von 78 %.

Der Grund hierfür ist die Abhängigkeit der Gesamt-Strahlungsintensität (hier in Integrationseinheiten) von der Belagsstruktur. Schon bei der Aufstellung der Eichkurven hat sich ergeben, daß gleiche BSF-Mengen je Objektträger, einmal in wenigen großen Tropfen aufgebracht und zum anderen in einer Vielzahl kleinerer Tropfen appliziert, unterschiedliche Anzeige (I. E.) zur Folge haben. Die Eichung müßte deshalb mit etwa dem gleichen Tropfengrößenspektrum durchgeführt werden, das von der zu untersuchenden Düsenart erzeugt wird. Hierzu ist jedoch eine spezielle Apparatur erforderlich, die es ermöglicht, ein gegebenes Volumen in eine einstellbare (mittlere) Tropfengröße zu zerstäuben und gezielt auf den Objektträger zu bringen.

Unter Umständen könnte die Direkt-Meßmethode mit dem tatsächlich erzeugten Tropfengrößenspektrum des zu untersuchenden Verfahrens geeicht werden, wenn man den mit der Küvettenmethode unter gleichen Versuchsbedingungen ermittelten Belags-Absolutwert als Maßstab nimmt.

5.4. Weitere Anwendungsmöglichkeiten für die fluorometrische Belagsmessung

Die fluorometrische Belagsanalyse ist nicht nur zur Messung der Verteilung auf ebenen Objektflächen geeignet (untersuchtes Beispiel). Da eine Bestimmung der direkt auf den einzelnen Blättern (oder anderen Pflanzenteilen) erzielten Beläge möglich ist, kann auch die Verteilung innerhalb einer Kultur ermittelt werden. Auf diese Weise lassen sich die verschiedenen Applikationsverfahren (Spritzen, Gebläsespritzen, Sprühen, Nebeln) hinsichtlich der Belagserzeugung in den einzelnen Regionen der Pflanze oder Kultur (z. B. Bedeckung der Blattunterseiten, Durchdringung etc.) und damit hinsichtlich ihrer Eignung für eine spezielle Aufgabe untersuchen. Die Beläge auf den Blättern können sowohl nach der Küvettenmethode (mit partiellem Abwaschen) als auch nach der Direkt-Meßmethode analysiert werden, sofern sich die Eigenstrahlung der unbehandelten Blätter in relativ engen Grenzen hält. Weisen die Eigenstrahlungswerte der Blätter zu große Schwankungen auf, empfiehlt es sich, kleine Objektträger an den entsprechenden Meßpunkten anzubringen. Die Objektträger dürfen allerdings die Blattkontur nicht stören, so daß sich gleiche Umströmungsverhältnisse (für den Sekundärluftstrom oder einen eventuellen Gebläseluftstrom) ergeben. Außerdem müssen sie eine ähnliche Oberflächenstruktur wie das Blatt haben, um die gleiche Tropfensedimentation (ohne evtl. Reflektion oder Abflauen) wie auf der natürlichen Objektfläche sicherzustellen.

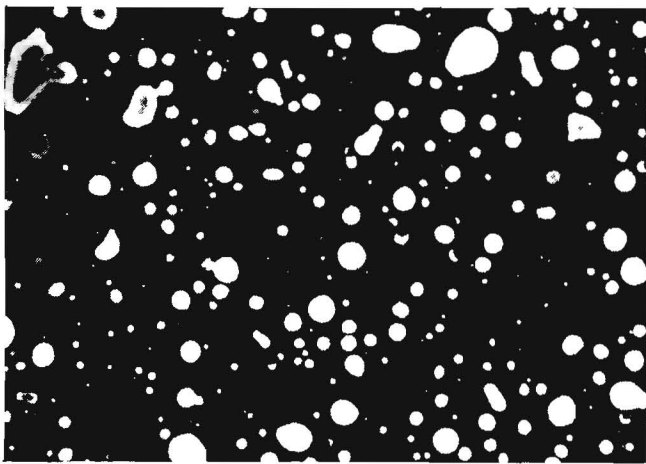


Bild 15: Fluoreszierender Spritzbelag einer Flachstrahldüse
BSF-Zucker-Lösung auf Glasobjektträger aufgefangan, unter UV-Beleuchtung

Für den Fall, daß nicht nur die Makroverteilung innerhalb einer Kultur interessiert, kann die jeweilige Mikroverteilung, das heißt die Belagsstruktur an den einzelnen Meßstellen, durch Fotoaufnahmen registriert werden. Hierbei ist der BSF-Spritzflüssigkeit Zucker zuzugeben, falls die Beläge auf Blättern, Glas- oder Kunstglasobjektträgern fotografiert werden sollen (siehe Absätze 3.2. und 3.4.). Die Belagsaufnahmen erfolgen in einem UV-Lichtkasten mit einer normalen Kamera mit Balgengerät (etwa 3,4-fache Vergrößerung). Gute Kontraste können durch ein Gelb-Filter erzielt werden, das den Einfluß der Primärstrahlung ausschaltet (Bild 15).

Wegen der hohen Empfindlichkeit eignet sich die fluorometrische Belagsmessung auch zur quantitativen Ermittlung sehr geringer mit Fluoreszenzfarbstoff versetzter Pflanzenschutz-Mittel-Mengen, wie sie zum Beispiel bei Abdrift-Untersuchungen nachzuweisen sind [11]. Diesem Anwendungsgebiet dürfte in Zukunft im Hinblick auf den Umweltschutz besondere Bedeutung zukommen.

6. Zusammenfassung

Bei der Optimierung von Pflanzenschutzmaßnahmen ist der Umweltschutz stärker als bisher zu berücksichtigen. Niedrige Aufwandmengen und der Nachweis geringster Wirkstoffmengen bei der Untersuchung von Abdriftproblemen erfordern in diesem Zusammenhang empfindlichere Belagsmeßverfahren. Gegenüber anderen Methoden hat sich die fluorometrische Belagsmessung als besonders geeignet erwiesen. Sie zeichnet sich durch hohe Empfindlichkeit, hohe Genauigkeit und durch relativ niedrigen Zeit- und Kostenaufwand aus.

Die verwendeten Fluoreszenz-Farbstoffe sind im allgemeinen biologisch und chemisch neutral (und damit u. a. ungefährlich in der Anwendung); sie beeinflussen in der üblichen Konzentration die physikalischen Eigenschaften der Spritzflüssigkeit nicht. Außerdem ist die sichtbare Verschmutzung der Umwelt (Kultur, Boden, Geräte) gering.

Im vorliegenden Bericht werden die zur fluorometrischen Belagsmessung notwendigen Geräte beschrieben und die Filter- und Farbstoff-Auswahl anhand der physikalischen Grundlagen der Fluorometrie diskutiert. Am Beispiel der Verteilungsmessung an einer Feldspritzdüse wird der Arbeitsablauf sowohl für die Küvettenmethode als auch für die Direktmessung der Beläge dargestellt. Die Meßwerte werden je nach Verfahrensart über zwei Meßketten digitalisiert und somit zur vereinfachten statistischen Weiterverarbeitung (mittels Computer) aufbereitet.

Abschließend werden weitere Anwendungsmöglichkeiten der fluorometrischen Belagsmessung genannt und die Grenzen des Verfahrens aufgezeigt.

7. Schrifttum

- [1] MEIER, H.: Die Photochemie der organischen Farbstoffe. Springer-Verlag, Berlin 1963
- [2] EISENBRAND, J.: Fluorimetrie. Wissenschaftliche Verlagsgesellschaft, Stuttgart 1966
- [3] SHARP, R. B.: An Experimental Fluorescent Tracer Solution. Journal of Agricultural Engineering Research 5, (1960) S. 340—341
- [4] BYASS, J. B.: Equipment and Methods for Orchard Spray Application Research III. Journal of Agricultural Engineering Research 14 (1969) S. 77—88
- [5] YATES, W. E. and AKERSON, N. B.: Fluorescent Tracers for Quantitative Microresidue Analysis. Transactions of the ASAE (1963) S. 104—107, 114
- [6] Camag-Druckschrift FT 70 und Operating and Service Manual zum Turner Fluorometer 111
- [7] LÜDERS, W.: Ein Verfahren zur Kontrolle eines Pflanzenschutzmittelbelages auf Pflanzen. Nachrichtenblatt des Deutschen Pflanzenschutzdienstes 19 (1967) S. 135—137
- [8] Korrespondenz mit der Chroma-Gesellschaft, Stuttgart
- [9] ZASKE, J.: Bestimmung und Bewertung von Tröpfchengrößenspektren bei Pflanzenschutzdüsen II. Nachrichtenblatt des Deutschen Pflanzenschutzdienstes 23 (1971) S. 55—59
- [10] BEHLEN, W.: Ein partielles Abschlämmverfahren zur kolorimetrischen Bestimmung von Wirkstoffen in Pflanzenschutzbelägen und seine analoge Anwendung zur Bestimmung schwebender Wirkstoffe. Zentralblatt für Biologische Aerosolforschung 10 (1961) S. 106—112
- [11] AKERSON, N. B. and YATES, W. E.: Problems Relating to Application of Agricultural Chemicals and Resulting Drift Residues. Annual Review of Entomology 9 (1964) S. 285—318

Melkmaschine und Euterentzündung

Euterkrankheiten (Mastitiden) bei Rindern führen — erkannt oder unerkannt — Jahr für Jahr zu erheblichen materiellen Verlusten in der Landwirtschaft. Mit der Erforschung der Ursachen, die zu Euterkrankheiten führen können, werden zur Zeit auch in verstärktem Maße die Beziehungen zwischen der Technik des Milchentzuges, der Milchentstehung, der Verbreitung und dem Verlauf von Erkrankungen der Milchdrüse wissenschaftlich diskutiert. Wegen des engen Zusammenwirkens von Mensch, Tier und Maschine ist diese Problematik besonders vielschichtig. Durch die Notwendigkeit zu einer Rationalisierung der Milchtierhaltung treten weiterhin arbeitswirtschaftliche Gesichtspunkte verstärkt in den Vordergrund.

Die bisherigen Arbeiten über die Beziehungen zwischen technischen Faktoren der Melkmaschine und exogenen Infektionen des Euters beziehen sich durchweg auf eine isolierte Betrachtung der Einflußnahme einzelner Faktoren. In dieser Loslösung von anderen Einflußgrößen dürften die oft widersprüchlichen Ergebnisse und Deutung in der internationalen Literatur ihre Ursache haben. Für eine Messung des Synergismus und Antagonismus der verschiedenen physikalischen Faktoren in einem einzigen, alle Einflußgrößen in ihrem Zusammenhang erfassenden Kriterium stand bisher keine geeignete Methode zu Verfügung.

Die Arbeiten des Institutes für Milchhygiene der Bundesanstalt für Milchforschung in Kiel — über die A. ZEIDLER in einem Vortrag anlässlich der 13. Tagung des Arbeitskreises Lebensmittelhygiene der Deutscher Veterinärmedizinischen Gesellschaft vom 22. bis 25. September 1970 in Saarbrücken berichtete — gehen von der Hypothese aus, daß die Rückflußkapazität des milchableitenden Systems bei Melkanlagen ein Charakteristikum für das strömungstechnische Verhalten der Milch im Melkzeug und gleichzeitig für die Milchtiere einen Parameter für das Infektionsrisiko darstellt.

Mit Hilfe eines speziell zur Messung des Rückflusses konstruierten elektronischen Anzeigegegerätes konnte nachgewiesen werden, daß der kritische Milchfluß (Flüssigkeitsdurchsatz in Litern je Minute, bei dessen Überschreitung synchron mit dem Pulszyklus ein regelmäßiger Flüssigkeitsaustausch zwischen diagonalen Melkbechern auftritt) in direkter Beziehung zum Gesundheitszustand der Milchdrüse steht. Die Bedeutung der in diesem Zusammenhang auf das Euter einwirkenden Einzelfaktoren bedarf noch einer eingehenden Prüfung. Die Untersuchungen werden fortgesetzt.

(AID)