

Wirkweise, Mobilität und Persistenz von Neonicotinoiden im Zuckerrübenanbau

Dr. Anton Safer
Expertenworkshop Frankfurt/M.
„Naturnahe Anbaumethoden bei der Zuckerrübe“
9.1.2018

antonsafer@aol.com

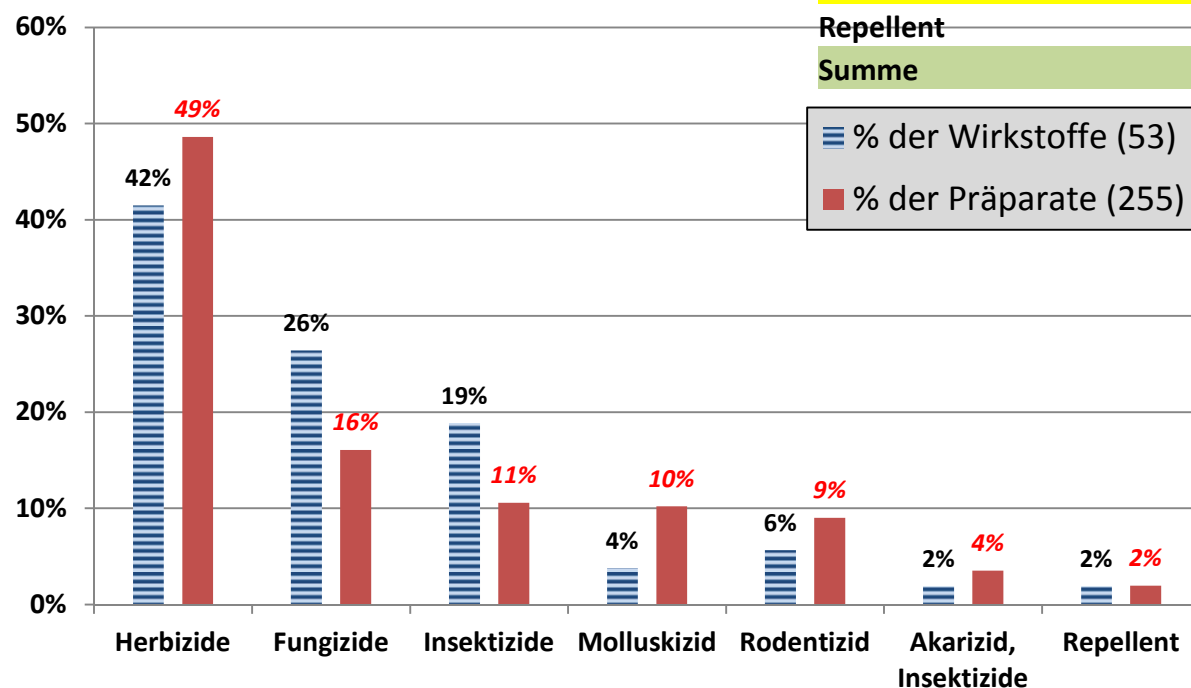
Zuckerrübenanbau

ZUGELASSENE SUBSTANZEN & PSM

Relevante PSM im Zuckerrübenanbau

PSM zugelassen für Zuckerrüben (Stand 10.11.2017)

Wirkstoffgruppe	# Wirkstoffe od. Kombinationen	% der Wirkstoffe (53)	# Präparate	% der Präparate (255)
Herbizide	22	42%	124	49%
Fungizide	14	26%	41	16%
Insektizide	10	19%	27	11%
Molluskizid	2	4%	26	10%
Rodentizid	3	6%	23	9%
Akarizid, Insektizide	1	2%	9	4%
Repellent	1	2%	5	2%
Summe	53	100%	255	100%



Insektizide mit Zulassung für Zuckerrübe

Handelsbezeichnung	Zul.-Nr.	Zul.-Ende	Wirkstoff	Wirkungsbereich	NN?
Fastac ME	007473-00	31.12.2024	alpha-Cypermethrin	Insektizid	0
Bulldock	023977-00	30.04.2018	beta-Cyfluthrin	Insektizid	0
Janus	025505-00	31.12.2024	beta-Cyfluthrin + Clothianidin	Insektizid	1
Mundus	006377-00	31.12.2024	beta-Cyfluthrin + Clothianidin	Insektizid	1
Poncho Beta	025495-00	31.12.2024	beta-Cyfluthrin + Clothianidin	Insektizid	1
Poncho ungefärbt	025429-00	31.01.2019	Clothianidin	Insektizid	1
Decis forte	007418-00	31.12.2024	Deltamethrin	Insektizid	0
Bi 58 Insektenvernichter	024190-62	31.07.2019	Dimethoat	Akarizid, Insektizid	0
Danadim Progress	024190-00	31.07.2019	Dimethoat	Akarizid, Insektizid	0
Detia Insekten-Spritzmittel	024190-65	31.07.2019	Dimethoat	Akarizid, Insektizid	0
Insekten Spritzmittel Roxion D	024190-61	31.07.2019	Dimethoat	Akarizid, Insektizid	0
Perfekthion Insektenvernichter	024190-63	31.07.2019	Dimethoat	Akarizid, Insektizid	0
Perfekthion Top	024190-68	31.07.2019	Dimethoat	Akarizid, Insektizid	0
Rogor 40 LC	024190-64	31.07.2019	Dimethoat	Akarizid, Insektizid	0
terrex Universalinsektizid	024190-66	31.07.2019	Dimethoat	Akarizid, Insektizid	0
Universal-Insektizid Danadim Progress	024190-67	31.07.2019	Dimethoat	Akarizid, Insektizid	0
Gaucho WS	024787-00	31.12.2024	Imidacloprid	Insektizid	1
Nuprid 600 FS (white)	007357-00	31.07.2020	Imidacloprid	Insektizid	1
Sombrero	006487-00	31.12.2023	Imidacloprid	Insektizid	1
CLAYTON SPARTA	006401-00	01.04.2018	lambda-Cyhalothrin	Insektizid	0
CYCLONE	006401-60	01.04.2018	lambda-Cyhalothrin	Insektizid	0
Hunter	006387-60	31.12.2023	lambda-Cyhalothrin	Insektizid	0
JAGUAR	007213-60	31.12.2017	lambda-Cyhalothrin	Insektizid	0
Kaiso Sorbie	006387-00	31.12.2023	lambda-Cyhalothrin	Insektizid	0
Karate Zeon	024675-00	31.12.2022	lambda-Cyhalothrin	Insektizid	0
KUSTI	024675-60	31.12.2022	lambda-Cyhalothrin	Insektizid	0
Lambda WG	034178-60	31.12.2022	lambda-Cyhalothrin	Insektizid	0
Life Scientific Lambda-Cyhalothrin	007213-00	31.12.2017	lambda-Cyhalothrin	Insektizid	0
Shock DOWN	006401-61	01.04.2018	lambda-Cyhalothrin	Insektizid	0
TRAFO WG	034178-00	31.12.2022	lambda-Cyhalothrin	Insektizid	0
PIRIMAX	052470-60	30.04.2018	Pirimicarb	Insektizid	0
Pirimor Granulat	052470-00	30.04.2018	Pirimicarb	Insektizid	0
Force 20 CS	034006-00	31.12.2027	Tefluthrin	Insektizid	0
CRUISER 600 FS	006034-00	30.04.2019	Thiamethoxam	Insektizid	1
CRUISER 70 WS	024874-00	30.04.2019	Thiamethoxam	Insektizid	1
Magna	006034-60	30.04.2019	Thiamethoxam	Insektizid	1

NN

WIRKUNGSWEISE

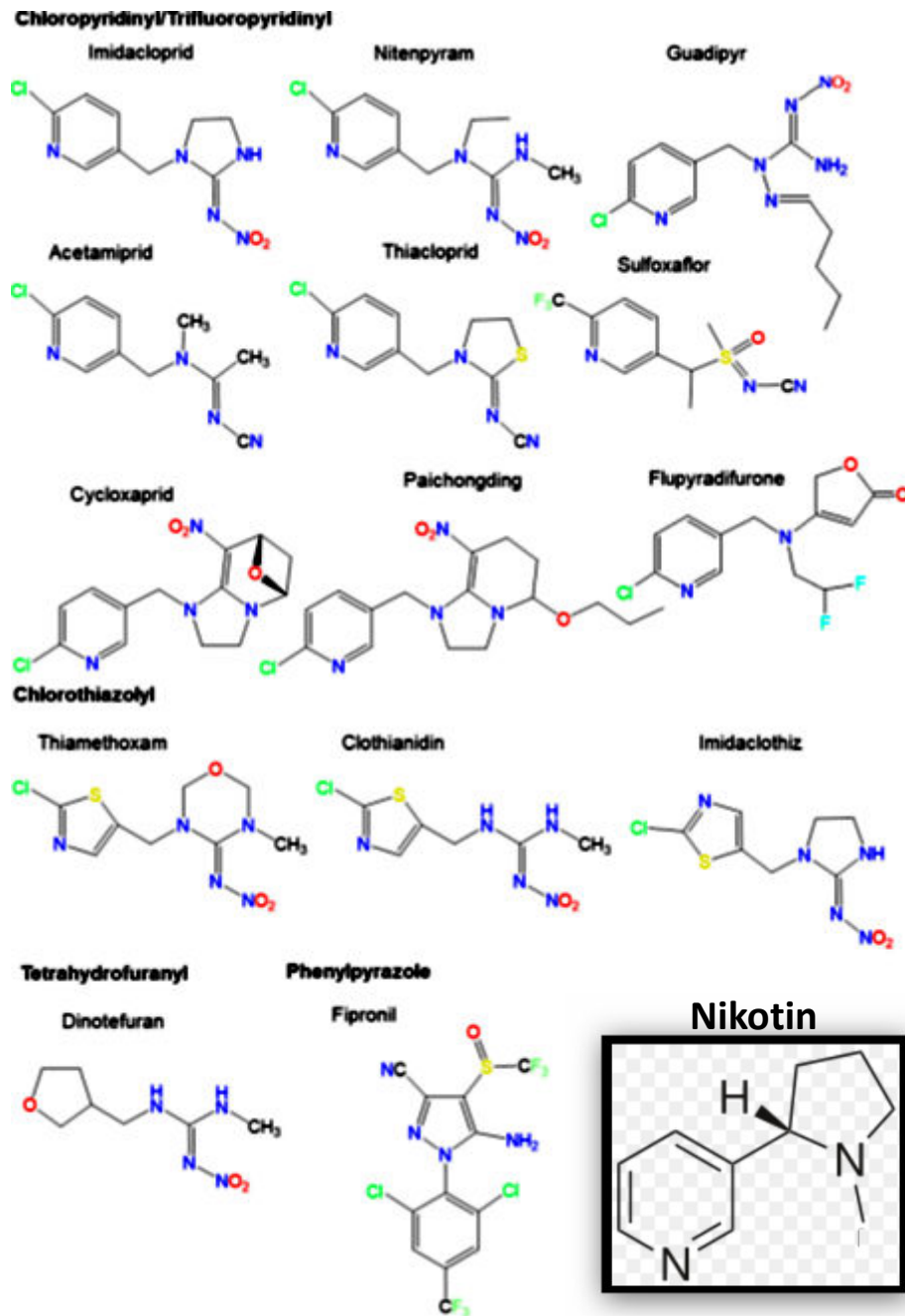
Neonikotinoide (NN) : Wirkungsweise über nicotinoide Azetylcholin-Rezeptoren (nAChR)

Bild: Prof. Randolph Menzel, HU Berlin



Gelb : Sehen
Grün: Riechen
Blau : Orientierung & Navigation
Rot : Lernen & Gedächtnis (Pilzkörper)

- nAChR & GABA-Rezeptoren binden Nikotin und NN
- KEIN ABBAU in den Nervenzellen
- Tod der Nervenzellen durch dauerhafte Über-Erregung
- Sehr kleine Mengen an N bzw NN führen zu Fehlfunktionen im Verhalten
- Andere Effekte auf:
 - Verminderte Immunabwehr
 - Sammelfähigkeit Pollen&Nektar
 - Fruchtbarkeit Königin & Drohnen
 - Energiekapazität Mitochondrien
 - Temperaturregulierung
 - Virusreplikation DWV
 - Pathogenität Pilze (Nosema uam)



Systemische Pestizide

Neonikotinoide / Fipronil

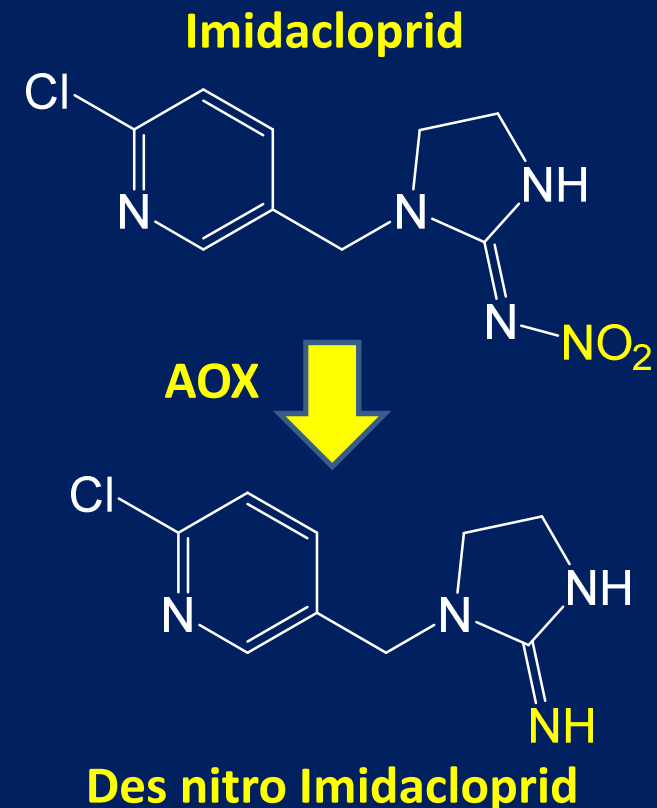
- Von Nikotin abgeleitet
- Stimuliert nikotinerge Acetylcholin-Rezeptoren, kann aber bestimmte Rezeptortypen auch hemmen
- In der Regel eher gut wasserlöslich
- Werden von der Pflanze aufgenommen und in alle Teile transportiert (zT auch durch Hilfsstoffe)
- Hocheffektive Wirkstoffe – für Insekten selektive Ultragifte

Abbau der NN -> zahlreiche Metabolite

- Manche Metabolite haben höhere Bindungsaffinität auf Säugetiere als auf Insekten, zB für nAChR $\alpha 4\beta 2$
- Metabolite aber meist nicht kommerziell erhältlich.

Bindungsaffinität $\alpha 4\beta 2$ Molekül	Insekt / Säuger	Toxischer für
Imidacloprid	520	Insekt
Des nitro Imidacloprid	0.0052	Säuger
Thiacloprid	287	Insekt
Des cyano Thiacloprid	0.020	Säuger

Quelle: Yoshinori Ikenaka, Hokkaido University



7 NN + 20 Metabolite

Quelle: Yoshinori Ikenaka, Hokkaido University

Acetamiprid (0.05)	LOQ (ng/ml)
N-dm-Acetamiprid	0.05
N-acetyl-Acetamiprid	0.125
N-acetyl-dm-Acetamiprid	1.25
N-Descyano-Acetamiprid	0.05

Clothianidin (0.125)	LOQ (ng/ml)
N-desmethyl-Clothianidin	0.5
N-desmethyl-Clothianidin urea	0.05
N-desnitro-Clothianidin	0.05
Clothianidin urea	0.125
N-Desmethyl-Desnitro-Clothianidin	0.05

Dinotefuran (0.125)	LOQ (ng/ml)
N-desmethyl-Dinotefuran	0.125
Dinotefuran-urea	0.05

Imidacloprid (0.5)	LOQ (ng/ml)
Hydroxyl-Imidacloprid	1.25
N-desnitro-Imidacloprid	1.25

Nitenpyram (0.5)	LOQ (ng/ml)
N-desmethyl-Nitenpyram	0.5
CPMA	0.5
CPMF	0.05
CPF	0.05

Thiacloprid (0.05)	LOQ (ng/ml)
Thiacloprid-amide	0.05
N-Descyano-Dehydro-Thiacloprid	0.05

Thiamethoxam (0.125)	LOQ (ng/ml)
N-desmethyl-Thiamethoxam	0.5

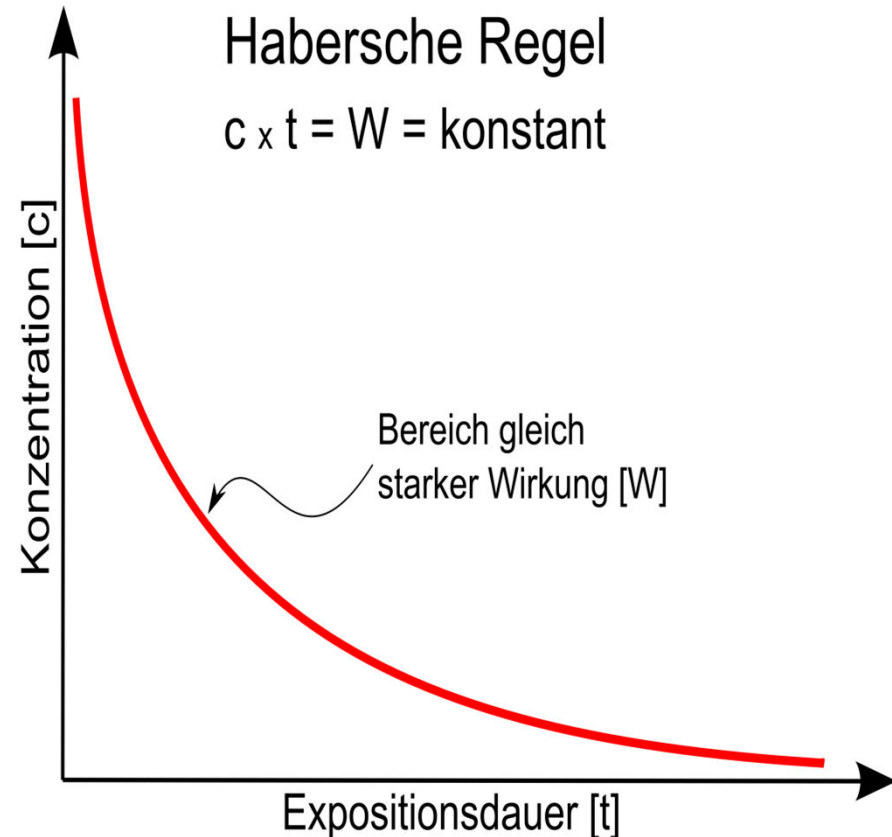
LOQ=Level of Quantification = Bestimmungsgrenze (menschl, Urin)

Die Habersche Regel

(Folie von Henk Tennekes, NL)

Fritz Haber: Zur Geschichte des Gaskrieges. In fünf Vorträge aus den Jahren 1920-1923. Julius Springer, Berlin

- ▶ Die Habersche Regel besagt, dass das Produkt aus Konzentration (c) und Expositionsdauer (t) einer konstanten biologischen Wirkung entspricht
- ▶ Mit anderen Worten "besagt die Habersche Regel, dass identische Produkte von Konzentration und Dauer der Verabreichung dazu führen, dass die gleiche Wirkung eintritt. Das heißt, dass **bei ständiger Zufuhr einer unterschwellig toxischen Dosis die Giftigkeit mit der Zeit ansteigt**
- ▶ **c.t-Gifte** sind interessanterweise dadurch ausgezeichnet, dass sie **irreversible Bindungen mit Zellbestandteilen eingehen oder irreversible Funktions- oder Zustandsänderungen an diesen erzeugen"**



Systemische Pestizide greifen massiv in die **Genregulation** ein

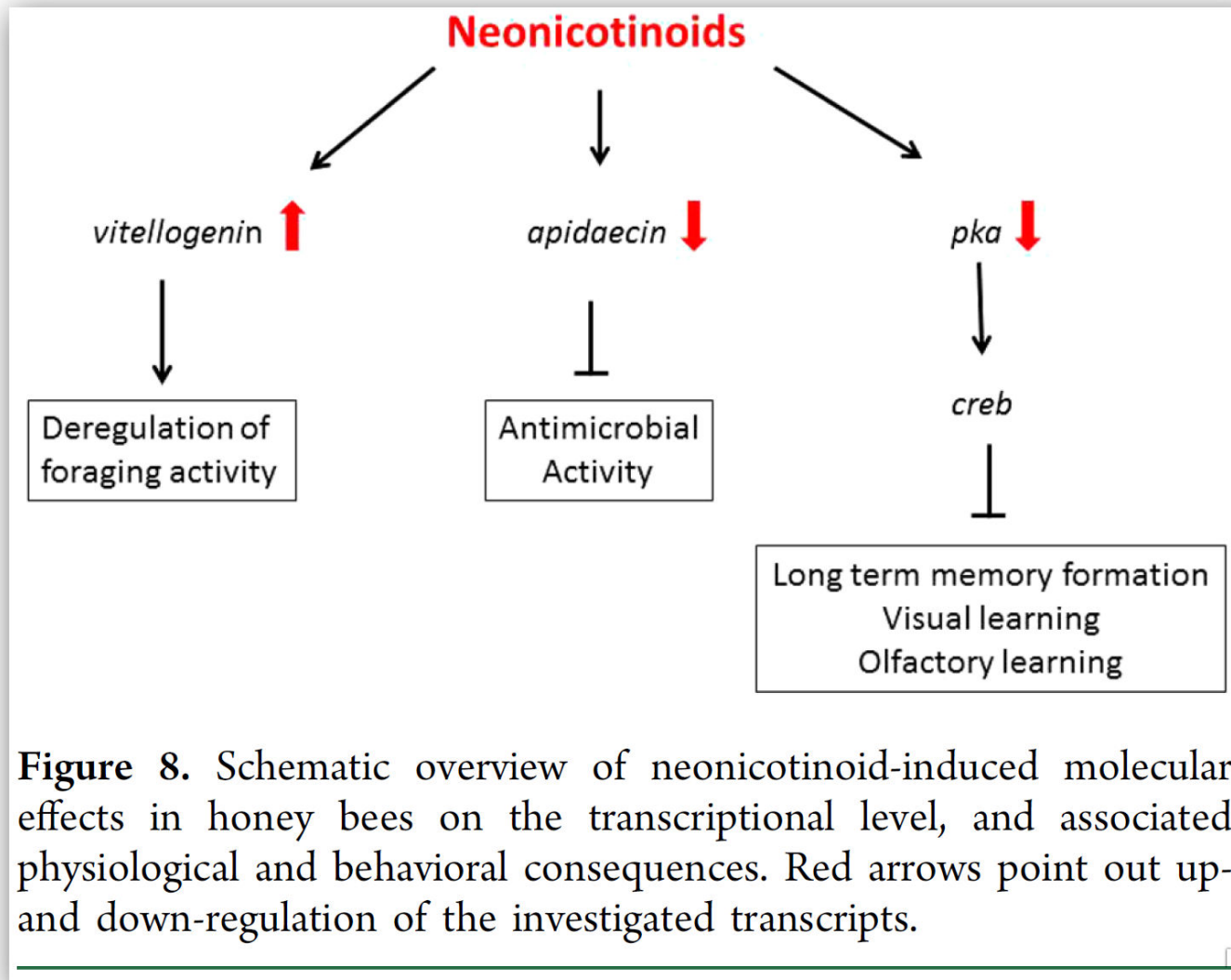
- Experiment von Christen et al 2016 DOI 10.1021/acs.est.6b00678 Environ. Sci. Technol. 2016, 50, 4071–4081
- 5 NNs mit Feld-realistischen Konzentrationen bis << LD50
- Jeweils 10 erwachsene Arbeitsbienen zufällig ausgewählt wurden in Inkubator Röhrrchen plaziert und mit Zuckerwasser bis zur Sättigung gefüttert; Prozess wiederholt nach 24, 48, 72 Std,
- Gehirn und Abdomen von je 3 schockgefrorenen Bienen wurden freipräpariert, gepoolt und 1000 ng RNA aufbereitete und mittels qPCR Analyse auf Genexpression untersucht. Veränderungen wurden immer gegen die Lösungsmittelkontrolle (DMSO) untersucht.

Table 1. Concentration of Nicotine and the Four Neonicotinoids Used in the Present Study

compound	concentration (ng/bee)	concentration (ng/mL sucrose solution)
nicotine	486, 4860, and 48 600	4860, 48 600, and 486 000
acetamiprid	8, 80, 800, and 8000	80, 800, 8000, and 80000
clothianidin	0.03, 0.3, 1.5, and 3	0.3; 3; 15, and 30
imidacloprid	0.3, 3, and 30	3, 30, and 300
thiamethoxam	0.01, 0.05, 0.1, and 1	0.1, 0.5, 1, and 10

Systemische Pestizide greifen massiv in die Genregulation ein - Ergebnis

Christen et al 2016 DOI: 10.1021/acs.est.6b00678



Beispiel Gedächtnisverlust durch Calypso® (Thiacloprid)

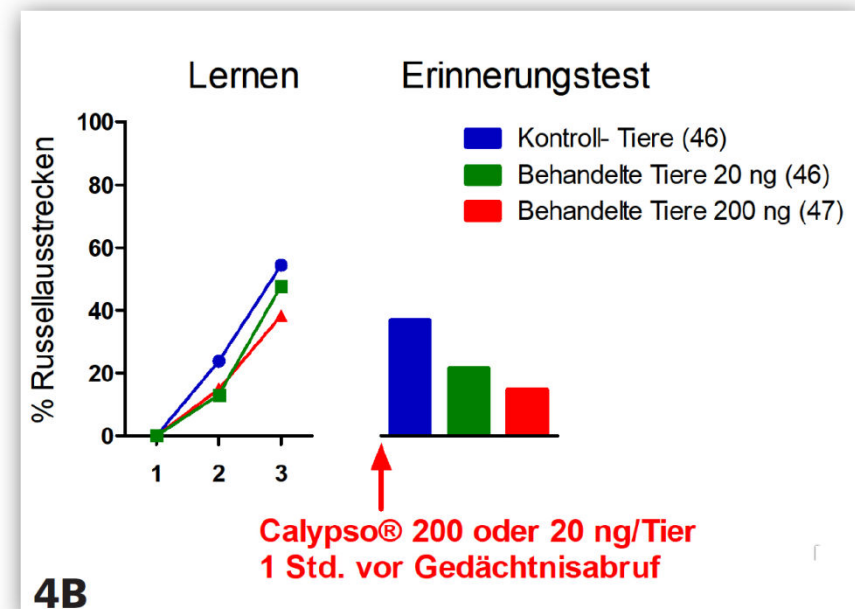
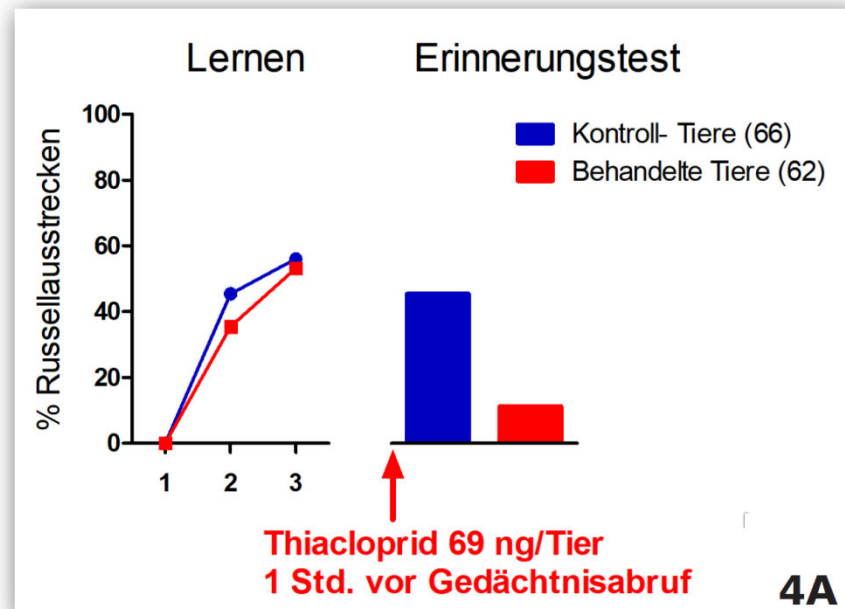
Lernexperiment von P...



Wasser (Duft+Futter)

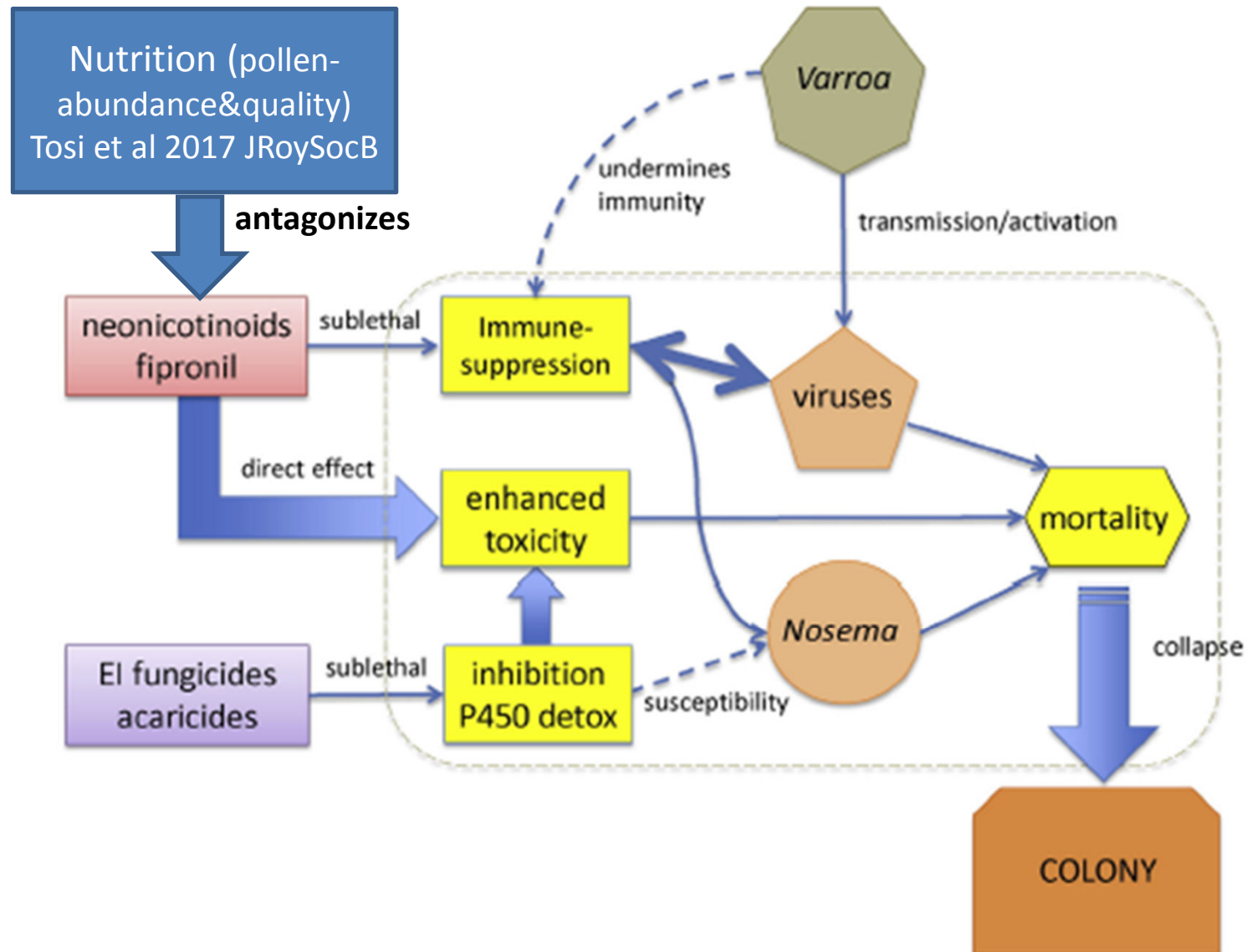
Anteil der Bienen auf
Zuckerwasser.

Fütterung mit Zucker
(**Lerneffekt**)
Fütterung mit Zuckerwasser
(**Erinnerungsverlust**)



Bienenverluste durch Krankheiten und Pestizide ?

F. Sánchez-Bayo et al. / Environment International 89-90 (2016) 7-11



- Sánchez-Bayo & Goulson (2016) *Environment International* 89-90, 7-11

Argument: Dosierung ZR ist „sehr gering“

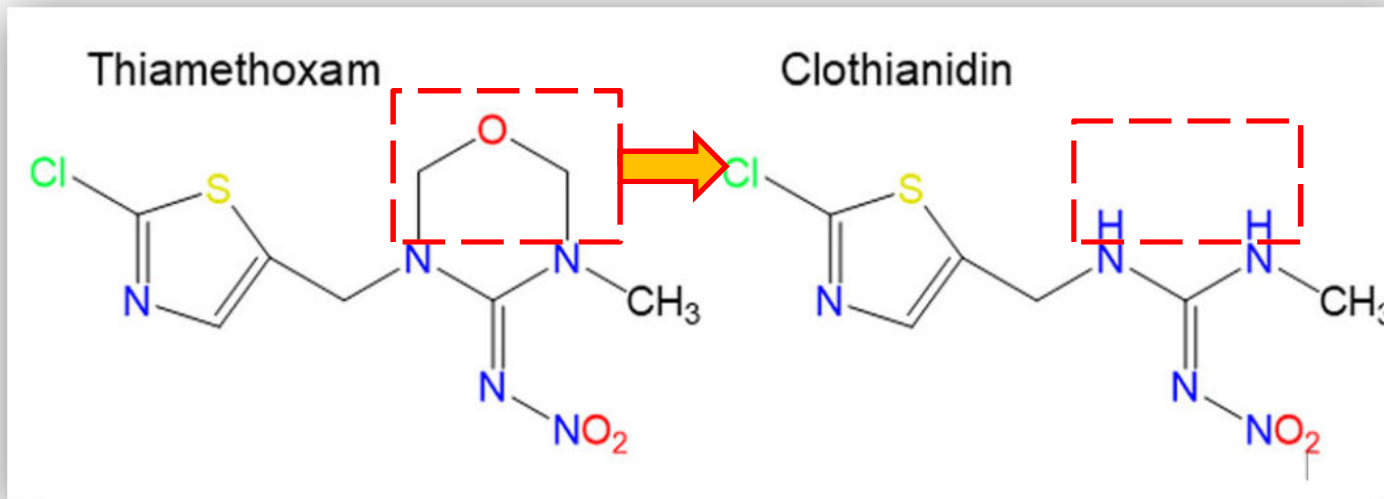
Schlussfolgerung = unschädlich ??

		Saatgutbehandlung Zuckerrübe		
Wirkstoff	Bezeichnung	Thiametoxam	(Clothianidin)	Imidacloprid
Wirkstoffmenge auf Fläche	[g/ha]	36	12.96	50
Wirkstoffmenge auf Fläche	[ng/ha]	36,000,000,000	12,960,000,000	50,000,000,000
Reihenabstand	[cm]	50	50	50
Abstand in der Reihe	[cm]	18	18	18
Samen	[Anzahl / ha]	111,111	111,111	111,111
Wirkstoffmenge	[ng/Same]	324,000	116,640	450,000
Leaching max. conc. (Wettstein)	[ng/L]	2,830		1,290
Leaching Range (Wettstein)	[ng/L]	7-292	3-11	6-174
LD ₅₀ Kontakt	[ng / Biene]	24	44	81
LD ₅₀ Oral	[ng / Biene]	5	4	5

NN

MOBILITÄT UND PERSISTENZ

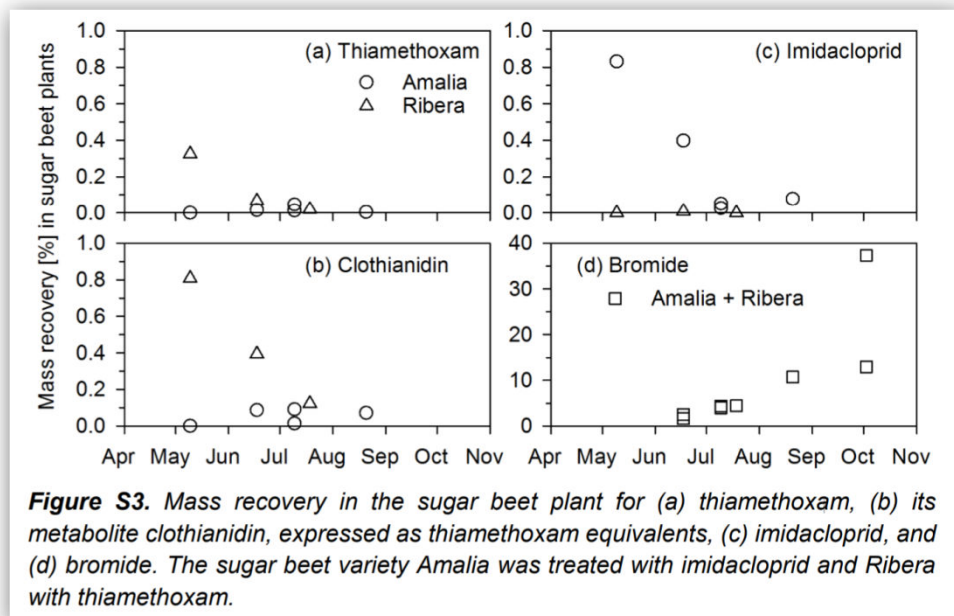
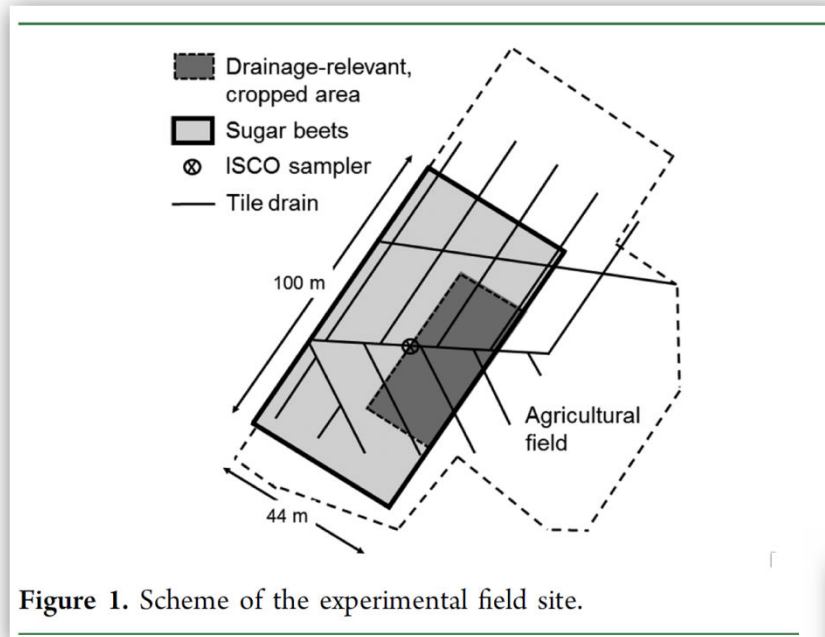
Thiamethoxam -> Clothianidin



DT50	32 (7-109)	->	156 (13.3 – 305)
Abbau auf ca 1/8	96	->	468 Tage (ca 1,5 Jahre!)
Imidacloprid	71 (27-180)	->	213 Tage

Es entstehen zahlreiche Metabolite, auch deren Um/Abbau ist abhängig von Umgebungs-Bedingungen, Niederschlägen, Temperatur, Grundwasser und Bodenleben !

Drainageversuch ZR Wettstein



Aufnahme NN in der Zuckerrübe

Table S6. Mass recoveries with standard error of the mean where applicable for the different substance applied to the experimental fields in 2014 relative to the applied mass on the drainage-relevant, cropped area.

		Mass recoveries [%] for each sampling date in 2014					
		May 9	June 17	July 9	July 18	Aug 20	Oct 2
Imidacloprid (Amalia)	Plant	0.831	0.380	–	n.a.	–	n.a.
	Leaves	–	–	0.019±0.008	n.a.	0.030	n.a.
	Tuber	–	–	0.020±0.005	n.a.	0.048	n.a.
Thiamethoxam (Ribera)	Plant	0.326	0.067	n.a.	–	n.a.	n.a.
	Leaves	–	–	n.a.	0.010	n.a.	n.a.
	Tuber	–	–	n.a.	0.010	n.a.	n.a.
Clothianidin (Ribera)	Plant	0.809	0.394	n.a.	–	n.a.	n.a.
	Leaves	–	–	n.a.	0.096	n.a.	n.a.
	Tuber	–	–	n.a.	0.028	n.a.	n.a.
Bromide	Leaves	n.a.	1.80±0.34	4.10±0.27	4.4	10.7	24.2±11.2
	Tuber	n.a.	0.35±0.12	0.08±0.08	< 0.27 ^b	< 0.77 ^b	1.0±1.0

^a n.a. = not analysed;
^b Bromide concentration in the extract was below the limit of detection.

IMI 1.21%

THX 0.39%

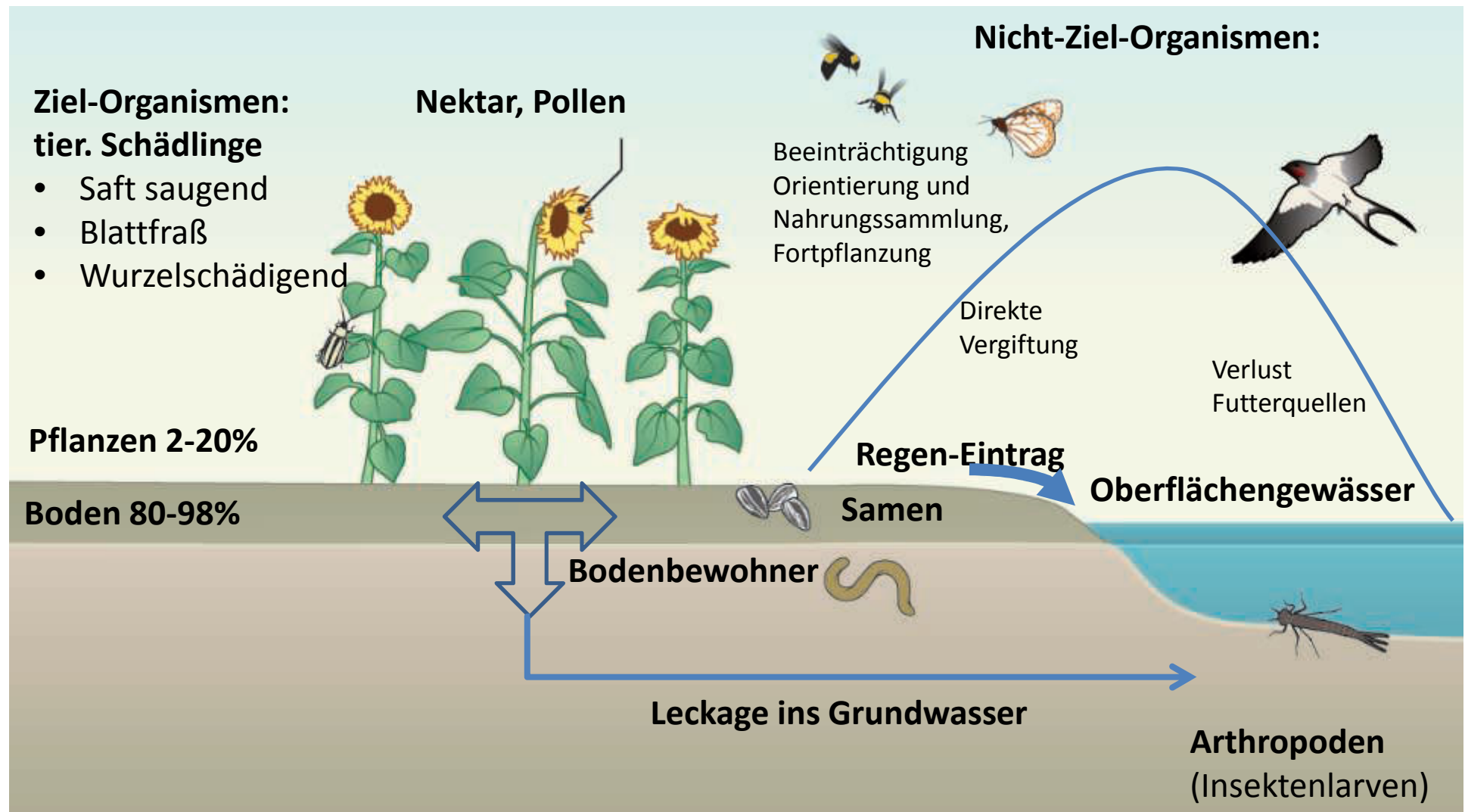
CLO 1.20%

~99% -> Boden

NN

UMWELT-KONTAMINATION

Ausbreitung der Neonikotinoide in der Umwelt



Quelle: Sanchez-Bayo (2014). Science **346**: 806-807.

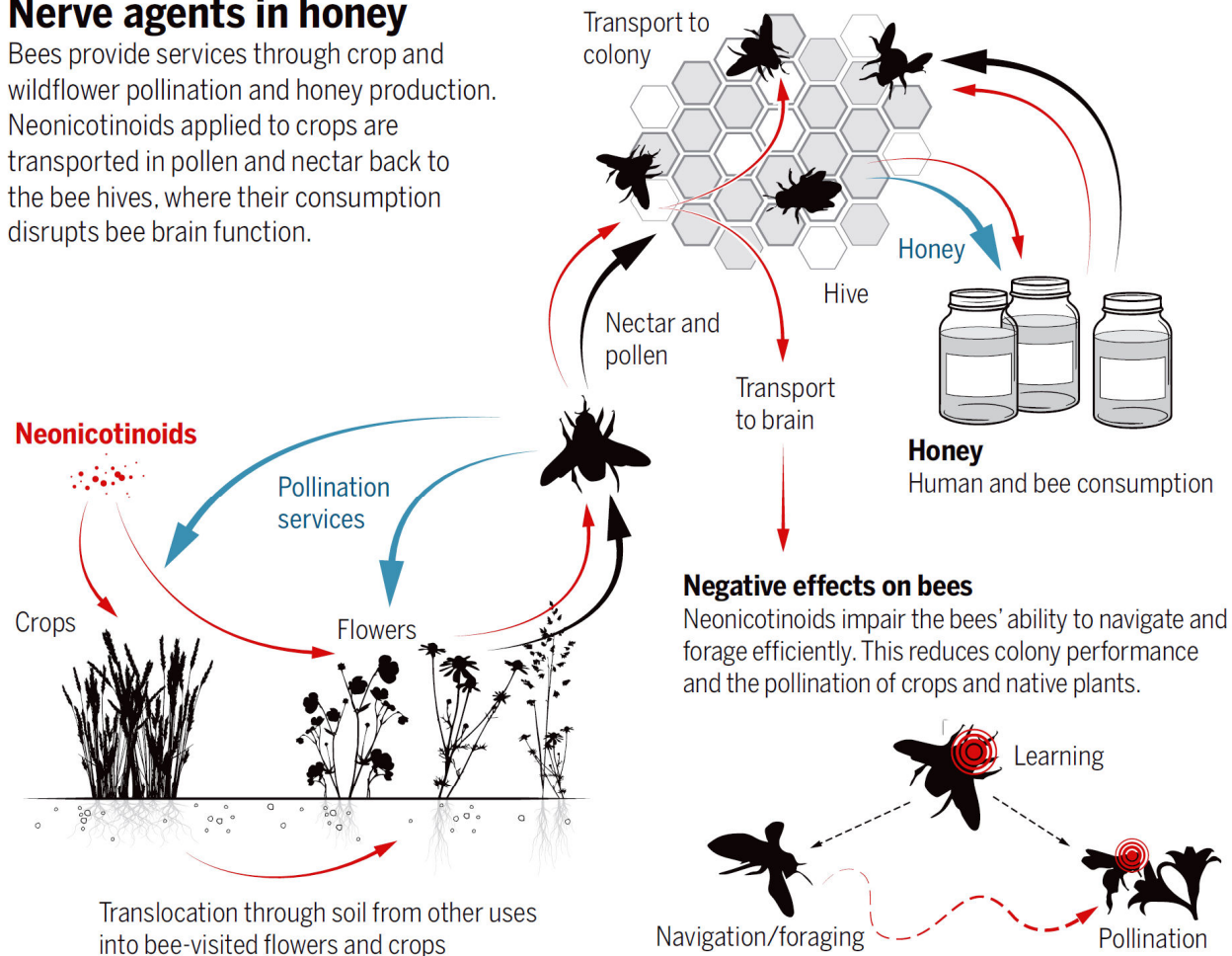
Die Folge sind steigende Konzentrationen in Böden & Gewässern

PESTIZIDE ALS RÜCKSTAND IN NAHRUNGSMITTELN!

Nervengifte im Honig

Nerve agents in honey

Bees provide services through crop and wildflower pollination and honey production. Neonicotinoids applied to crops are transported in pollen and nectar back to the bee hives, where their consumption disrupts bee brain function.

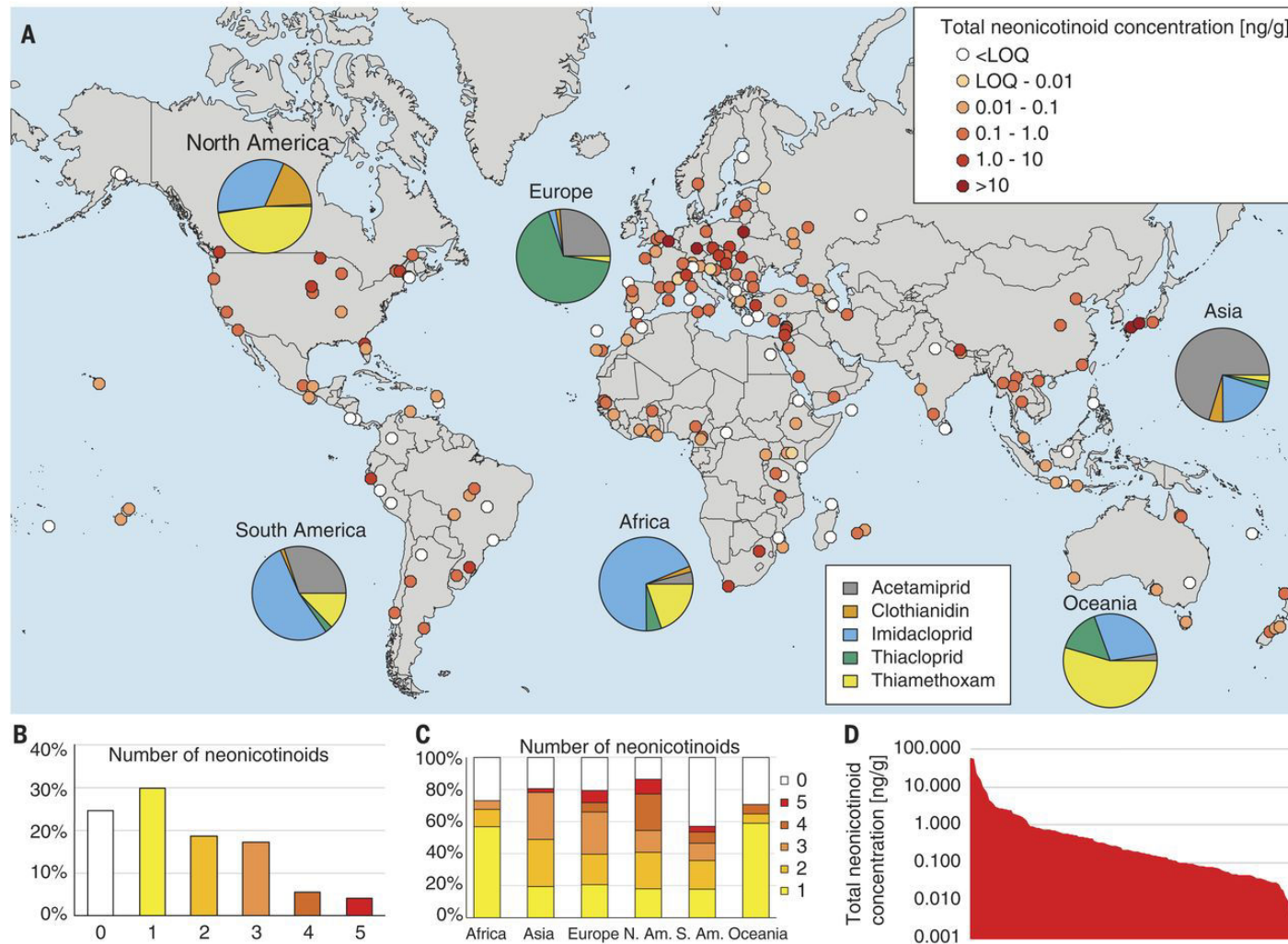


“Honeys from around the world contain pesticide traces at amounts that can harm bees.”

„Honige aus der ganzen Welt enthalten Spuren von Pestiziden in solchen Mengen, die Bienen schädigen können.“

Science-Editorial von C.N. Connolly

Fig. 1 Worldwide contamination of honey by neonicotinoids.



E. A. D. Mitchell et al. Science 2017;358:109-111

Rückstände in Britischem Honig:

Was hat das Teilverbot der NN bewirkt?

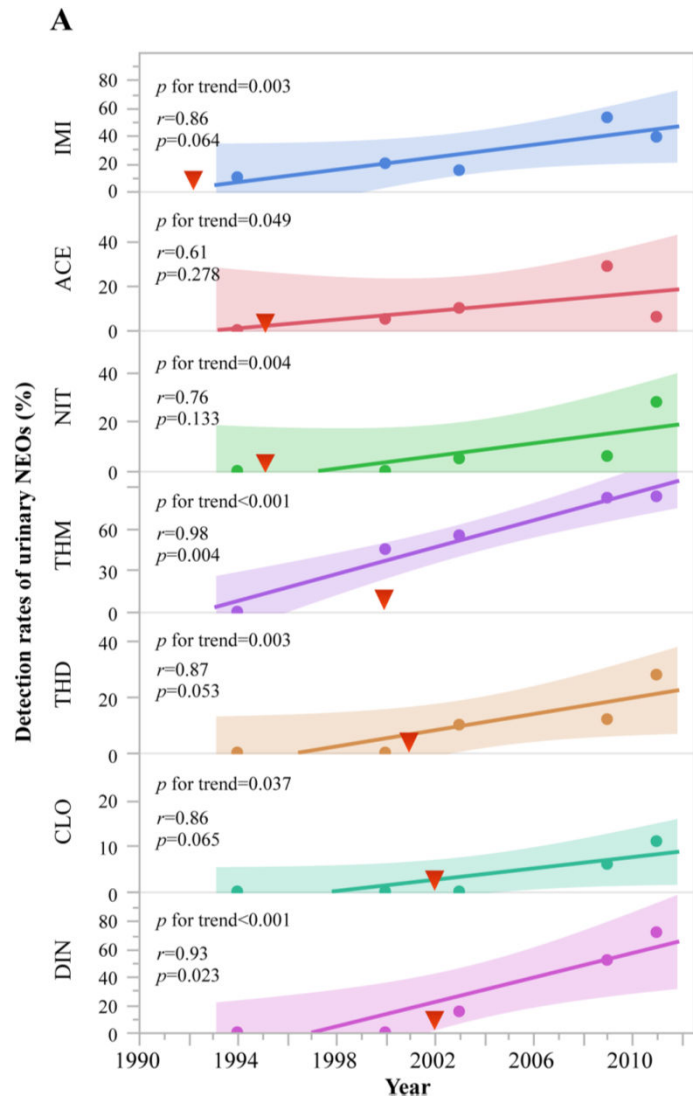
Table 1. Summary of neonicotinoids residues found in honey pre- and post the EU moratorium.

Date	Number of honey samples	Average combined NNI residue (ng g ⁻¹ w/w)	Maximum combined NNI residue (ng g ⁻¹ w/w)	Median combined NNI residue (ng g ⁻¹ w/w)	Proportion of honey containing neonicotinoids residues above LOD (0.38 ng g ⁻¹ w/w)			
					<i>NNI</i>	<i>TMX</i>	<i>CTD</i>	<i>IMI</i>
2014 (all)	21	0.43 (SE = 0.12)	2.00	0.38	0.52	0.14	0.38	0.10
2015 (all)	109	0.19 (SE = 0.04)	1.99	0.00	0.23	0.06	0.17	0.06
May-15	12	0.62 (SE = 0.21)	1.79	0.62	0.66	0.25	0.50	0.08
Jun-15	12	0.40 (SE = 0.19)	1.99	0.00	0.33	0.00	0.33	0.08
Jul-15	16	0.26 (SE = 0.10)	1.10	0.00	0.38	0.13	0.25	0.13
Aug-15	46	0.07 (SE = 0.03)	0.76	0.00	0.13	0.04	0.09	0.02
Sep-15	23	0.02 (SE = 0.02)	0.38	0.00	0.04	0.00	0.00	0.04

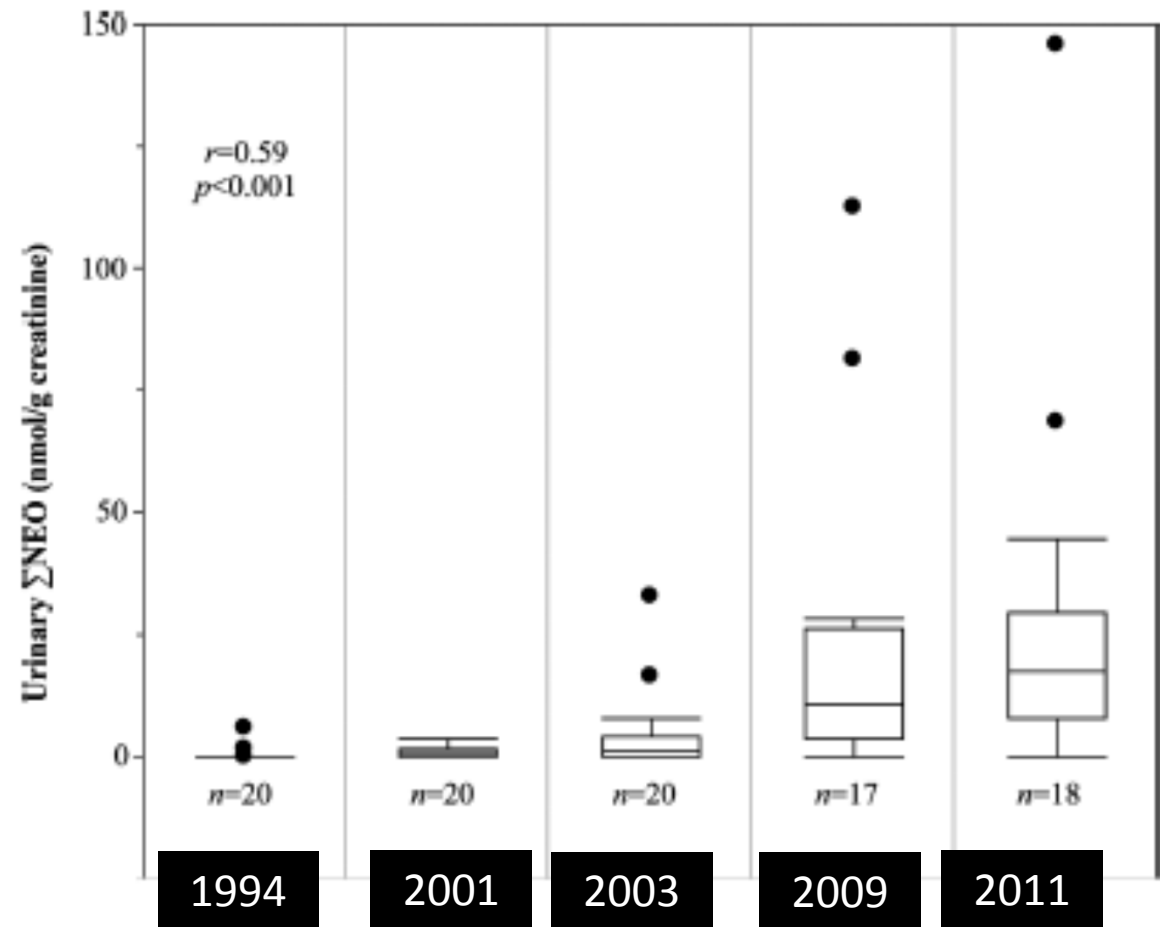
Summary statistics for the combined (NNI) residues of thiamethoxam (TMX), clothianidin (CTD) and imidacloprid found within honey pre- (2014) and post (2015) the implementation of the EU moratorium on their use in mass flowering crops. Seasonal changes in residues post moratorium are also shown. Note that residues of more than one neonicotinoid compound may be found in the same sample of honey.

Woodcock et al 2018 PLoSOne

Neonicotinoid-Rückstände im Urin von Japanern



(Ueyama et al. ES&T 2015)



www.disasterinthemaking.com

The systemic insecticides:
a disaster in the making

Author Dr. Henk Tennekes | Artwork Ami-Bernard Zillweger