

Deskstudie GEWIS

Welke rol spelen verdamping, fotodegradatie en hygroscopische eigenschappen bij de toepassing van gewasbeschermingsmiddelen?

Auteur(s): J.G.N. Wander

© 2004 Wageningen, Praktijkonderzoek Plant & Omgeving B.V.

Alle rechten voorbehouden. Niets uit deze uitgave mag worden vervoelvoudigd, opgeslagen in een geautomatiseerd gegevensbestand, of openbaar gemaakt, in enige vorm of op enige wijze, hetzij elektronisch, mechanisch, door fotokopieën, opnamen of enige andere manier zonder voorafgaande schriftelijke toestemming van Praktijkonderzoek Plant & Omgeving.

Praktijkonderzoek Plant & Omgeving B.V. is niet aansprakelijk voor eventuele schadelijke gevolgen die kunnen ontstaan bij gebruik van gegevens uit deze uitgave.

Dit is een vertrouwelijk document, uitsluitend bedoeld voor intern gebruik binnen PPO dan wel met toestemming door derden. Niets uit dit document mag worden gebruikt, vermenigvuldigd of verspreid voor extern gebruik.

Dit onderzoek is financieel mogelijk gemaakt door:



Hoofdproductschap Akkerbouw

Hoofdproductschap Akkerbouw

Postbus 29739

2502 LS Den Haag

Productschap  **Tuinbouw**

Productschap Tuinbouw

Postbus 280

2700 AG Zoetermeer

Projectnummer: 5234300

Praktijkonderzoek Plant & Omgeving B.V.

Business-unit Akkerbouw, Groene Ruimte en Vollegrondsgroente

Adres : Edelhertweg 1, Lelystad
: Postbus 430, 8200 AK Lelystad
Tel. : 0320 - 291111
Fax : 0320 - 230479
E-mail : info.ppo@wur.nl
Internet : www.ppo.wur.nl

Inhoudsopgave

pagina

SAMENVATTING EN CONCLUSIES.....	4
1 INLEIDING	5
2 RESULTATEN	6
2.1 Verdamping.....	6
2.2 Degradatie door zonlicht of UV-straling	8
2.3 Hygroscopische eigenschappen.....	10
2.4 Discussie	10
3 LITERATUUR.....	11
BIJLAGE 1. LIJST MET ONDERZOEKEN GESCHIKT VOOR GEWIS.....	13
BIJLAGE 2. VERKLARENDE WOORDENLIJST VOLGENS PESTICIDES MANUAL	14

Samenvatting en conclusies

Er is veel literatuur beschikbaar over verdamping en afbraak van gewasbeschermingsmiddelen. Het beschreven onderzoek is echter vooral gericht op de ontstane metabolieten, voedselveiligheid/residuen, effecten op het milieu. Onderzoeksresultaten over effect van verdamping of afbraak onder invloed van zonlicht op de effectiviteit van gewasbeschermingsmiddelen zijn niet gevonden.

Meer verdamping als gevolg van verdampingsgunstige omstandigheden of meer afbraak als gevolg van fotodegradatie-gunstige omstandigheden hoeft niet te leiden tot vermindering van de effectiviteit.

Een advies voor een verlaagde dosering kan terecht zijn als de omstandigheden ongunstig zijn voor verdamping of fotodegradatie.

Op basis van de bestudeerde literatuur is het niet mogelijk om van verdamping of van fotodegradatie een nieuw GEWIS-proces te maken. Uitvoering van onderzoek hieromtrent is wenselijk.

De in dit rapport gepresenteerde resultaten geven voorts aan dat:

Verdamping

- De mate van verdamping van een werkzame stof wordt vooral bepaald door de dampspanning.
- De verdamping vanuit een geformuleerd product verloopt vaak langzamer dan de verdamping van de pure werkzame stof.
- De windsnelheid en de temperatuur hebben een duidelijke invloed op de verdampingssnelheid.
- Middelen die op de bodem gespoten zijn verdampen sneller bij een hoger bodemvochtgehalte.
- Het type bodem heeft invloed op de verdampingssnelheid.
- Middelen lijken vanaf planten sneller te verdampen dan vanaf de bodem.
- Andere factoren die invloed hebben op de verdamping zijn: oplosbaarheid, druppelgrootte en volume spuitvloeistof.
- Een uitvloeier kan een versterkend en een vertragend effect hebben op de verdamping.
- Bij Shirlan (fluazinam) kan de effectiviteit tekort schieten als een verlaagde dosis is gespoten en de temperatuur na het spuiten enkele dagen lang hoog is.

Degradatie

- Na fotodegradatie gevormde metabolieten kunnen ook effectief zijn tegen het te bestrijden organisme.
- Hogere concentratie kan leiden tot een snellere degradatie.
- In een kas speelt fotodegradatie minder dankzij minder UV straling.
- De triazolen in Caddy en Tilt worden minder snel afgebroken door zonlicht dan de triazolen in Topaz en Folicur/Horizon.
- Bij hoge temperatuur verloopt fotodegradatie sneller dan bij lage temperatuur.

Hygroscopische eigenschappen

- De mate van hygroscopisch zijn van een gewasbeschermingsmiddel wordt sterker bepaald door de aanwezigheid van 'humectant adjuvants' (bevochtiger) dan door eigenschappen van de werkzame stof zelf.
- De opnamesnelheid van een werkzame stof kan vertraagd worden door verhoging van de RV en door verhoging van de hoeveelheid humectant (bevochtiger), doordat de werkzame stof dan in een lagere concentratie aanwezig is.

1 Inleiding

Het programma GEWIS (**g**ewasbescherming **en** **w**eer **i**nformatie **s**ysteem) van OPTICROP B.V. is een beslissingsondersteunend systeem, dat advies geeft over het optimale moment voor een bespuiting. In het programma wordt de invloed van allerlei weersfactoren op processen die een rol spelen bij de optimale werking van de werkzame stoffen berekend. Het programma is gebaseerd op veel aannames, omdat het aantal combinaties tussen weersfactoren, processen en werkzame stoffen zeer groot is. Desondanks functioneert het programma goed in de praktijk. In de afgelopen jaren zijn met enkele fungiciden en insecticiden pottenproeven uitgevoerd om het belang van enkele aspecten te onderzoeken. Omdat op deze wijze GEWIS slechts op enkele puntjes verbeterd kan worden, is ook een literatuurstudie uitgevoerd. Deze studie werd gericht op:

- het effect van dampspanning van werkzame stoffen op de mate van verdamping;
- het effect van zonlicht op de afbraak van werkzame stoffen;
- het effect van de mate van hygroscopisch zijn op de opname van werkzame stoffen.

Bij het zoeken naar literatuur werd gebruik gemaakt van het literatuurzoeksysteem WebSPIRS en er werd gezocht met behulp van de zoekmachine op www.scirus.com. Hierbij werden vele honderden titels gescoord, werden abstracts doorgenomen, waarna slechts enkele tientallen artikelen overbleven die min of meer geschikt waren voor deze studie.

Tevens werd nagegaan of in het verleden door PPO uitgevoerd onderzoek betreffende de effectiviteit van fungiciden informatie kon opleveren die bruikbaar is om GEWIS te verbeteren. Een overzicht is weergegeven in bijlage 1. In dit rapport wordt hierop niet verder ingegaan. Het betreffende onderzoek was niet aangelegd om informatie voor GEWIS op te leveren en het bleek dat de resultaten hiertoe niet bruikbaar waren.

In bijlage 2 is een verklarende woordenlijst opgenomen.

2 Resultaten

2.1 Verdamping

Als maat voor verdamping van een werkzame stof kan de dampspanning (Vapour pressure, zie bijlage 2) of 'Henry's constant' (zie bijlage 2) gebruikt worden. In de BlootstellingRisico Index (BRI) werd op basis van een studie van TNO (Van Asperen, pers. med.) gebruik gemaakt van de VP (beschikbaar in een xls-file). Hierbij werd geen rekening gehouden met de formulering van een product. Inmiddels is overgestapt op een berekening gemaakt door Alterra welke globaal wordt beschreven door Rob Smidt in (Venderbosch et al., 2004). Er wordt hierin zowel een formule voor de invloed van de temperatuur op de VP gegeven, als invloed van de VP op de cumulatieve verdamping vanaf gewas in 7 dagen. De invloed van tijd op de verdamping is niet aangegeven, maar daarmee moet de formule uit te breiden zijn.

Volgens Smidt moet ook rekening gehouden worden met 'dissociation' (uit elkaar vallen) van stoffen met zure of basische eigenschappen. Afhankelijk van de pH zijn deze stoffen in bepaalde mate in een andere vorm aanwezig, waarmee de mate van verdamping sterk beïnvloed wordt. Voor gewasbespuitingen kan de pH op 7 gesteld worden. De mate van 'undissociation' kan berekend worden met de pKa. De pKa wordt in de PM van slechts een beperkt aantal middelen gegeven (zie xls-file), maar zal voor de meeste middelen waarbij niets genoemd wordt gesteld kunnen worden op 20. Daarbij treedt geen dissociation op.

Volgens (Hawkett, 1997) kan de formulering van een product de verdamping duidelijk verminderen. Een EC formulering van triallaat + trifluralin gaf minder verdamping dan de standaard.

(Wolters et al., 2003)

Ten behoeve van milieustudies zijn modellen ontwikkeld (PEARL = pesticide emission assesment at regional and local scales; PELMO = pesticide leaching model; MACRO = ? soil). Door de auteurs in onderzoek gedaan naar hoe deze modellen uitgebreid kunnen worden met verdamping.

(Baumeister et al., 2002)

In een kas geeft verdamping van vinchlozolin na aandrogen op slapplanten bij een RV van 50% een 'besmetting' van gras- en spinazieplanten. Bij 25 °C lag de besmetting op een iets hoger niveau dan bij 20 °C. Door Baumeister wordt (Bacci et al., 1992) aangehaald waarin gesteld wordt dat significante verdamping optreedt als de dampspanning hoger is dan 10^{-3} mPa. De meeste werkzame stoffen voldoen aan dit criterium.

(Woodrow et al., 1997)

Op basis van literatuur werd een model berekend voor verdamping tussen 12 en 24 uur na toepassing vanaf grond en vanaf plant waarbij de R^2 in beide gevallen zeer hoog was, ondanks dat windsnelheid en temperatuur niet in de formule zijn opgenomen (tabel 1).

Tabel 1. **Model voor verdamping vanaf de bodem en vanaf planten volgens (Woodrow et al., 1997).**

	Ln flux ($\mu\text{g}/\text{m}^2/\text{h}$) =	R^2
Bodem	$28,355 + 1,6158 \text{ Ln } (VP/(K_{oc} \times Sw))$	0,988
Bodem + dosering	$19,35 + 1,0533 \text{ Ln } ((VP \times AR)/(K_{oc} \times Sw))$	0,93
Plant	$11,779 + 0,85543 \text{ Ln } (VP)$	0,989

VP = vapour pressure (Pa)

K_{oc} = partitie coëfficiënt bodem-C (ml/g); ((Smit et al., 1998): $\log(K_{oc}) = 1,029 \log(K_{ow}) - 0,18$)

Sw = wateroplosbaarheid (mg/l)

AR = toegepaste dosering (kg/ha)

(Bedos et al., 2002)

Bij chloorthalonil is de verdamping (0,62 g/ha/h direct na toepassing en 0,41 g/ha/h 7 dagen na toepassing) ongeveer een factor 10 hoger dan volgens de formule van Woodrow.

K_{oc} speelt ook een rol bij verdamping vanaf plant.

Er is weinig bekend over effect formulering product op VP, Sw, K.

Een temperatuursverhoging van 10 °C leidt tot een 3- tot 4-voudige toename van de VP.

Ook wind heeft effect op de verdamping van een stof.

Straling verhoogt verdamping vanaf de plant.

(Capri et al., 2001)

In deze studie werden enkele middelen in herfst, winter of voorjaar gespoten op de bodem, waarna de verdamping werd gemeten. De eerste dagen had de temperatuursvariatie binnen een etmaal sterke invloed op de verdamping: bij hoge temperatuur meer verdamping. Met temperatuur kon ook het verschil in verdamping tussen de seizoenen verklaard worden. Er werd een duidelijke correlatie gevonden tussen dampspanning of Henry's constante en de hoeveelheid verdamping. Toename van de bodemvochtigheid verhoogde de verdamping.

(Hassink et al., 2003) abstract

Volgens deze studie met 80 verschillende middelen kan de verdamping vanaf plant en bodem voorspeld worden aan de hand van de dampspanning. Middelen met een dampspanning lager dan 10 – 3 Pa (red: moet m.i. mPa zijn) verdampen vrijwel niet vanaf de bodem en middelen met een dampspanning lager dan 10 – 4 Pa (red: moet m.i. mPa zijn) verdampen vrijwel niet vanaf de plant.

(Stevens and Bukovac, 1987) abstract

De verdamping van een werkzame stof wordt beïnvloed door uitvloeier en kan zowel meer als minder worden.

(Atienza et al., 2001)

De resultaten van deze studie geven aan dat de windsnelheid en grondsoort een sterke invloed hebben op de verdamping van triallaat vanaf de bodem (zie tabel 2). De maximale verdamping werd op zandgrond na 7 dagen bereikt en op leemgrond na 14 dagen. De eerste 2 (zandgrond) à 3 (leemgrond) verliep de verdamping het snelst.

Tabel 2. **Invloed windsnelheid (m/s) en grondsoort op verlies door verdamping (%) bij 2 grondsoorten.**

Windsnelheid	Leemgrond	Zandgrond
3	40	60
6	46	65
9	53	73

(Rüdel, 1997)

Uit dit onderzoek is gebleken dat de verdamping van 5 middelen vanaf de plant veel sneller verloopt dan vanaf grond (tabel 3). Vier van de vijf middelen hadden een ongeveer vergelijkbare verdamping. Trifluralin had een duidelijk hogere verdamping wat samenhangt met een zeer hoge VP van 13,7 mPa.

Tabel 3. **Verlies door verdamping (%) na 24 uur van 5 verschillende middelen vanaf zandgrond en vanaf planten (veldboon).**

Middel	grond	plant
Parathion-methyl	5	64
Endosulfuran	12	60
Fenpropimorf	6	66
Lindaan	27	55
Trifluralin	64	99

(Kromer et al., 2004)

Verdamping van grond- of plantoppervlak wordt beïnvloed door fotodegradatie. De verdamping hangt af van Henry's constant, dampspanning, oplosbaarheid in water, partitie en adsorptie coëfficiënten en het type oppervlak. Bovendien hebben lucht- en oppervlaktetemperatuur, bodemvochtigheid, waterverdamping, formulering, druppelgrootte en volume spuitvloeistof invloed. De verdamping van parathion-methyl was in het donker iets hoger dan bij belichting.

(Schepers, 2000)

In dit onderzoek werd een uitgebreid scala aan middelen vergeleken in werking tegen *Phytophthora infestans* in aardappelen. De middelen werden wekelijks gespoten in een veldproef. Voor de volgende bespuiting werd de effectiviteit getest door blaadjes in het laboratorium te infecteren. In drie gevallen volgden op de bespuiting enkele dagen met hoge maximum temperaturen. In deze situaties was de werking van een lagere dosis Shirlan minder dan de hoge dosis en minder dan de werking van de 4 andere middelen. De verminderde werking hangt mogelijk samen met de verdampingsgunstige omstandigheden. De dampspanning van Shirlab is met 1,5 mPa (bij 25°C) relatief hoog. Afbraak vanwege de hoge temperatuur lijkt geen verklaring gezien de hoge stabiliteit van fluazinam voor hitte. Het is niet bekend of UV-straling een rol gespeeld kan hebben.

(Schepers and Meier, 2003)

In dit onderzoek werd in een kleine afgesloten ruimte aangetoond dat een middel na verdamping vanaf aardappelplanten onbehandelde aardappelplanten kan beschermen tegen *Phytophthora infestans*. Doordat het middel blijkbaar na verdamping op andere planten terecht komt. Het is niet duidelijk in welke mate verdamping tot herverdeling leidt in een veldsituatie waarbij het verdampte middel niet in een afgesloten ruimte zit opgesloten. De resultaten tussen uitgevoerde experimenten waren wisselend. De samenhang tussen de verschillende effecten en de verschillende condities moeten nog bestudeerd worden. Met fluazinam werd het sterkste effect gevonden. Echter ook van mancozeb en chloorthalonil werd een effect gevonden. De dampspanning van deze middelen is respectievelijk verwaarloosbaar en met 0,076 mPa zeer klein.

2.2 Degradatie door zonlicht of UV-straling

(Schwack and Hartmann, 1994; Schwack et al., 1995b; Schwack et al., 1995a; Schwack et al., 1995c) Procymidon (Sumisclex) is een dicarboximide met contactwerking en langzame systemische activiteit. Het middel dringt langzaam door in de cuticula. Iprodion (Rovral) is een dicarboximide met contactwerking. Vinclozolin (Ronilan) is een dicarboximide met contactwerking. Penconazool (Topaz) is een triazool met systemische werking (translaminair). Volgens niet gepubliceerde data van Schwack wordt op druif slechts 25% opgenomen na 6 weken t.o.v. 50% wat terug werd gevonden op de fruit cuticula.

Vanwege absorptie van UV kan fotochemische afbraak van dicarboximiden verwacht worden. De degradatie werd onderzocht in isopropanol, cyclohexaan en cyclohexeen (overeenkomend met cutine polymeer en was in de cuticula) (tabel 4).

Tabel 4. **Percentage afgebroken dicarboximiden en het triazool penconazool na 5 uur bestraling met korte golflengte ($\lambda > 280$ nm) bij oplossing in isopropanol, cyclohexaan en cyclohexeen.**

	Isopropanol	cyclohexaan	cyclohexeen
Procymidon	61%	10%	6%
Iprodion	76%	16%	11%
Vinc(h)lozolin	100%	14%	22%
Penconazool	52%	42%	21%

(Schick et al., 1999)

Afbraaksnelheid vinchlozolin in methanol bij $\lambda = 290$ nm: 55% per 8 uur.

(Samanta et al., 1997)

Afbraaksnelheid chloorthalonil bij $\lambda = 236$ nm (max. UV absorptie): in ethanol 50 % in 22 uur en in methanol 50% in 30 uur. Na 40 uur was er 34% resp. 48% over. De drie gevormde metabolieten waren ook (maar minder) effectief tegen *Rhizoctonia solani* en *Sclerotinia rolfsii*.

(Santoro et al., 2000)

Hexaconazole (triazool) werd in donker niet afgebroken. Afbraak in water sneller dan in n-hexaan. Des te meer polaire oplosmiddel des te langzamer de afbraak? (n-hexaan – water – acetonitril). In n-hexaan is in 35 uur ongeveer 60% afgebroken. Bij hogere concentratie was de afbraaksnelheid relatief sneller. Het commerciële product brak langzamer af dan de pure werkzame stof. In een kas verloopt afbraaksnelheid langzamer vanwege minder UV.

(Angioni et al., 2003)

De halfwaardetijd van triazolen werd in veld op perzik en in lab bepaald. In het labexperiment werden de middelen blootgesteld aan direct zonlicht met en zonder aanwezigheid van waxes. In tabel 5 zijn de resultaten weergegeven. Door de stabiliteit van de stoffen verliep de afbraak van cyproconazool en propiconazool duidelijk trager dan van de andere triazolen.

Tabel 5. **Halwaardetijd (dagen) van 5 triazolen in veld- en labstudies.**

a.i.	Merk in NL	Veld op perzik	Zonder wax	Met wax
cyproconazool	Caddy	16	2.5	6
hexaconazool		7	2.5	14
penconazool	Topaz	7	2.5	9
propiconazool	Tilt	14	2.3	8
tebuconazool	Folicur	7	2.0	3

(Kromer et al., 2004)

Verdamping van grond- of plantoppervlak wordt beïnvloed door fotodegradatie. Voor fotodegradatie moet de stof straling absorberen met een golflengte ≥ 290 nm. ((Watkins, 1979): kortere golflengte wordt door ozonlaag geabsorbeerd).

(Lehotay and Kisova, 1993) abstract

Halfwaardetijd van mancozeb op komkommerblad was 14 dagen.

(Nasr et al., 2003) abstract

Penconazool had op druivenblad onder zonlicht een halfwaardetijd van 62 uur. De halfwaardetijd was in petrischalen onder UV licht (254 nm) met 18 uur veel langer dan 2,7 uur onder direct zonlicht. Ook de temperatuur had een sterk effect op de halfwaardetijd. In petrischalen onder UV licht (254 nm) was de halfwaardetijd 140, 38, 31 en 13 uur bij een blootstellingstemperatuur van 25, 35, 40 en 45 °C respectievelijk.

(Burrows et al., 2002)

In deze zeer uitgebreide literatuurstudie is ingedeeld per groep werkzame stoffen literatuur op een rijtje gezet over o.a. het effect van direct zonlicht op de afbraak. Gesteld wordt dat in het algemeen zonlicht geen belangrijke factor is bij de afbraak van pesticiden.

2.3 Hygroscopische eigenschappen

Over hygroscopische eigenschappen van gewasbeschermingsmiddelen is erg weinig informatie gevonden.

(Baur et al., 1997)

De invloed van hygroscopische eigenschappen op de opname door de plant wordt sterk bepaald door de aanwezigheid van humectant adjuvants (bevochtigers). Het niet hygroscopisch zijn van de werkzame stof zegt dus niets. Wel speelt de RV een rol. Gebaseerd op Cook et al (1977) wordt aangegeven dat de opnamesnelheid van amitrole (hydrofiel) lager is bij toename van zowel de RV en de hoeveelheid humectant, doordat de werkzame stof dan in een lagere concentratie aanwezig is.

Propamocarb-hydrochloride is volgens <http://pmep.cce.cornell.edu/profiles/extoxnet> zeer hygroscopisch.

(Stevens and Bukovac, 1987) abstract

Hygroscopische waterretentie neemt toe met zowel oxyethyleengehalte van een surfactant als met de RV.

2.4 Discussie

In de literatuur werden diverse niet geheel met elkaar in overeenstemming zijnde gegevens gevonden over de verdamping en fotodegradatie van gewasbeschermingsmiddelen. Er werden echter vrijwel geen onderzoeksgegevens gevonden van het effect van deze factoren op de effectiviteit. In het onderzoek wat ten grondslag ligt aan de geadviseerde dosering zal er ook sprake geweest zijn van verdamping en/of fotodegradatie. Meer verdamping als gevolg van verdampingsgunstige omstandigheden of meer afbraak als gevolg van fotodegradatie-gunstige omstandigheden hoeft dus niet te leiden tot vermindering van de effectiviteit. Anderzijds zal het dus wel zo kunnen zijn dat bij omstandigheden die ongunstig zijn voor verdamping of fotodegradatie de dosering meer dan optimaal is. Een verlaagde dosering lijkt dan terecht. Hierbij moet echter wel bekend zijn in hoeverre deze ongunstige omstandigheden invloed hebben op de effectiviteit van een bespuiting. Op basis van de bestudeerde literatuur is het dus niet mogelijk om van verdamping of van fotodegradatie zomaar een nieuw GEWIS-proces te maken.

Uit oogpunt van milieu (emissie) en uit oogpunt van kostenverlaging is het interessant om betreffende deze punten onderzoek uit te voeren. Specifiek valt hierbij te denken aan de toepassing van Shirlan tegen *Phytophthora infestans* in aardappelen, omdat dit middel sterk verdampt, veel toegepast wordt en er vaak al met verlaagde dosering gewerkt wordt.

3 Literatuur

- Angioni A, Aguilera del Real A, Russo M, Melis M, Cabitza F, Cabras P and del Real AA (2003) Triazole fungicide degradation in peaches in the field and in model systems. *Food Additives and Contaminants* 20: 368-374
- Atienza J, Taberner MT, Alvarez Benedi J and Sanz M (2001) Volatilisation of triallate as affected by soil texture and air velocity. *Chemosphere* 2001; 42: 257-261
- Bacci E, Cerejeira MJ, Gaggi C, Chemello G, Calamari D and Vighi M (1992) Chlorinated dioxins: volatilization from soils and bioconcentration in plant leaves. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology* 1992; 48: 401-408
- Baumeister M, Steep M, Dieckmann S, Melzer O, Kloppel H, Jurling H and Bender L (2002) Transfer of the fungicide vinclozolin from treated to untreated plants via volatilization. *Chemosphere* 48: 75-82
- Baur P, Marzouk H, Schoenherr J and Grayson BT (1997) Partition coefficients of active ingredients between plant cuticle and adjuvants as related to rates of foliar uptake. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 45: 3659-3665
- Bedos C, Cellier P, Calvet R, Barriuso E and Gabrielle B (2002) Mass transfer of pesticides into the atmosphere by volatilization from soils and plants: overview. *Agronomie* 22: 21-33
- Burrows HD, Canle L M, Santaballa JA and Steenken S (2002) Reaction pathways and mechanisms of photodegradation of pesticides. *Journal of Photochemistry and Photobiology B, Biology* 2002; 67: 71-108
- Capri E, Nicelli M, Trevisan M and Larsson M (2001) Volatilisation: an important route reducing pesticide leaching and persistence in soil. Pesticide behaviour in soils and water Proceedings of a Symposium organized by the British Crop Protection Council, Brighton, UK, 13-15-November-2001: 259-264
- Hassink J, Guth JA, Reischmann FJ, Allen R, Arnold D, Leake CR, Skidmore M, Reeves GL, Del Re AAM and Capri E (2003) Vapour pressure and volatile losses of plant protection products from plants and soils. Padovani L and Trevisan M. La Goliardica Pavese s.r.l.; Pavia; Italy
- Hawkett B (1997) Developing co-formulations of herbicides to prevent resistance. <http://www.rirdc.gov.au/pub/97comp/pesthtml>
- Kromer T, Ophoff H, Stork A and Fuhr F (2004) Photodegradation and volatility of pesticides: chamber experiments. *Environmental Science and Pollution Research* 11: 107-120
- Lehotay J and Kisova D (1993) HPLC study of mancozeb degradation on leaves. *Journal of Liquid Chromatography* 16: 1015-1022
- Nasr IN, Ahmed NS and Al Maz MM (2003) Effect of boiling and some environmental factors on residues behaviour of penconazole fungicide on vine leaves. *Annals of Agricultural Science Cairo* 48: 365-372
- Rüdel H (1997) Volatilisation of pesticides from soil and plant surfaces. *Chemosphere* 35: 143-152
- Samanta S, Kole RK, Ganguly LK and Chowdhury A (1997) Photochemical transformation of the fungicide chlorothalonil by ultra violet radiation. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology* 59: 367-374
- Santoro A, Scopa A, Bufo SA, Mansour M and Mountacer H (2000) Photodegradation of the triazole fungicide hexaconazole. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology* 64: 475-480
- Schepers HTAM (2000) Persistence of the protectant efficacy of potato late blight fungicides. *Med. Fac. Landbouww. Univ. Gent*, 65/2b: 789-798
- Schepers HTAM and Meier R (2003) Vapour activity of late blight fungicides. In: Westerdijk, CE and HTAM Schepers (eds) Proceedings of the Seventh Workshop of an European network for development of an integrated control strategy of potato late blight Poznan, Poland, 2 - 6 October 2002 PPO-Special Report no 9: 245 - 248
- Schick B, Moza PN, Hustert K and Kettrup A (1999) Photochemistry of vinclozolin in water and methanol-water solution. *Pesticide Science* 55: 1116-1122
- Schwack W, Bourgeois B and Walker F (1995a) Fungicides and photochemistry photodegradation of the dicarboximide fungicide iprodione. *Chemosphere* 31: 2993-3000

- Schwack W, Bourgeois B and Walker F (1995b) Fungicides and photochemistry photodegradation of the dicarboximide fungicide procymidone. *Chemosphere* 31: 4033-4040
- Schwack W and Hartmann M (1994) Fungicides and photochemistry: photodegradation of the azole fungicide penconazole. *Zeitschrift für Lebensmittel Untersuchung und Forschung* 198: 11-14
- Schwack W, Walker F and Bourgeois B (1995c) Fungicides and photochemistry: photodegradation of the dicarboximide fungicide vinclozolin. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 43: 3088-3092
- Smit AAMFR, Leistra M and Berg Fvd (1998) Estimation method for the volatilization of pesticides from plants
- Stevens PJG and Bukovac MJ (1987) Studies on octylphenoxy surfactants part 1. effects of oxyethylene content on properties of potential relevance to foliar absorption. *Pesticide Science* 1987; 20: 19-36.
- Venderbosch P, Versluis HP and Asperen P (2004) *Gewasbescherming 2004. Achtergronden, beleid en indicatoren op een rij*. PPO publicatienr 331: 69 pp.
- Watkins DAM (1979) Photochemical studies on pesticides. *Pesticide Science* 10: 181-182
- Wolters A, Leistra M, Linnemann V, Smelt JH, Berg Fvd, Klein M, Jarvis N, Boesten J, Vereecken H, den Berg Fv, van den Berg F, Del Re AAM and Capri E (2003) Pesticide volatilisation from plants: improvement of the PEARL, PELMO, and MACRO models. Padovani L and Trevisan M. *Proceedings of the XII-Symposium-Pesticide-Chemistry, Piacenza, Italy, 4-6 June 2003*: 985-994. La Goliardica Pavese s.r.l.; Pavia; Italy
- Woodrow JE, Seiber JN and Baker LW (1997) Correlation techniques for estimating pesticide volatilization flux and downwind concentrations. *Environmental Science and Technology* 31: 523-529

Reference in (Schwack and Hartmann, 1994):

Walton TJ (1990). Waxes, cutin and suberin. // Harwood JL, Bowyer JR, eds, *Methods in Plant Biochemistry: Lipids, Membranes and Aspects of Photobiology*. Academic Press, San Diego, CA, pp 105–158

Reference in (Baur et al., 1997):

Cook, G.T., Babiker, A., Duncan, H.J., 1977. Penetration of bean leaves by aminotriazole as influenced by adjuvants and humidity. *Pesticide Science*, 8, p. 137-146.

Reference in (Baumeister et al., 2002):

Bacci E, Cerejeira MJ, Gaggi C, Chemello G, Calamari D and Vighi M (1992) Chlorinated dioxins: volatilization from soils and bioconcentration in plant leaves. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology* 1992; 48: 401-408

Bijlage 1. Lijst met onderzoeken geschikt voor GEWIS

Doel: Van een aantal onderzoeken waarin 1, 2 of 3 bespuitingen zijn uitgevoerd nagaan hoe GEWIS over de betreffende spuittijdstippen geadviseerd zou hebben en dit vergelijken met de verkregen effectiviteit. Het gaat om bespuitingen met (systemische) fungiciden.

Lijst:

1. **Bestrijding Fusarium tarwe:** 2 tot 3 bespuitingen
2. **Effect fungiciden op *P. infestans* (Masterplan):** 1 bespuiting begin augustus
3. **Efficacy evaluation of tuber protection of UNIKAT PRO and other fungicides (*P. infestans*):** 2 bespuitingen 2001 (Vertrouwelijk!!!!)
4. **Efficacy evaluation of tuber protection of RH-117281 (*P. infestans*):** 2 bespuitingen 2002 (Vertrouwelijk!!!!)
5. **Efficacy evaluation of tuber protection of XR-539, X10078384 and other fungicides (*P. infestans*):** 2 bespuitingen 2003 (Vertrouwelijk!!!!)
6. **Efficacy evaluation of tuber protection Ranman (*P. infestans*):** 2 bespuitingen 2001 (Vertrouwelijk!!!!)
7. **Control of tuber blight in potatoes; Efficacy of KIF-230:** 2 bespuitingen 1999 (Vertrouwelijk!!!!)
8. **Onderdrukking van *P. infestans* vanuit (latent) geïnfectedeerde knollen in blok 1 + 2:** 3 bespuitingen 2002 (deels vertrouwelijk)
9. **Onderdrukking van *P. infestans* vanuit (latent) geïnfectedeerde knollen in blok 1 + 2:** 3 bespuitingen 2003 (deels vertrouwelijk)
10. **Onderdrukking van *P. infestans* vanuit (latent) geïnfectedeerde knollen in blok 1 + 2:** 3 bespuitingen 2004 (deels vertrouwelijk)
11. **Efficacy of fungicides on *P. infestans* on the new growth of potato plants:** 1 bespuiting 2004.
12. **4 jaar BOS-en** (1999, 2001, 2002, 2003)
13. **Effect va fungiciden op *P. infestans*.** 1 bespuiting 2001
14. **Bescherming nieuwe groei van aardappelplanten tegen *P. infestans*.** 3 bespuitingen 2000
15. **Bescherming nieuwe groei van aardappelplanten tegen *P. infestans*.** 3 bespuitingen 2001

Bijlage 2. Verklarende woordenlijst volgens Pesticides Manual

- Vapour Pressure (dampspanning): Values quoted in alternative sources can differ by several order of magnitude; factors affecting determined vapour pressure include temperature, purity and method of determination. Where differing values were supplied, the lowest figure has normally been chosen. In general, vapour pressures which were known to be those of technical material have not been quoted. In those few cases where a value without a temperature was supplied, it is left to the reader to decide whether or not to assume the determination was at room temperature. Manufacturers were also asked to supply the method of determination; where given, this is appended in parenthesis. Most values have been converted to milliPascals (mPa). 1 mPa is equivalent to c. 7.50 (10⁻⁶ mmHg or torr, 10⁻⁸ bar or 9.87 (10⁻⁹ atm.
- Henry's constant: The tendency of a material to volatilise from aqueous solution to air. Sometimes measured, more usually calculated as the ratio of vapour pressure (in Pascals) (molecular weight / solubility (mg/l). Some values given are supplied by manufacturers; where the temperatures of the solubility and vapour pressure determinations coincide, others have been calculated using the indicated data.
- pKa: acid dissociation constant. Strengths of acids and bases are indicated on a common scale. Where no pKa value is given, it may indicate that no significant dissociation occurs in the environmental range; values of pKa < 4 for bases and pKa > 8 for acids are not relevant in an environmental context.