(19) österreichisches patentamt

(10) **AT 515551 B1 2015-10-15**

(12) # Patentschrift

(21) Anmeldenummer: A 50517/2014
(22) Anmeldetag: 24.07.2014
(45) Veröffentlicht am: 15.10.2015

(51) Int. Cl.: ***A01N 59/02*** (2006.01)
A01N 59/06 (2006.01)
C02F 1/461 (2006.01)

(56) Entgegenhaltungen:
WO 2013166614 A2
JP H07313983 A
EP 2592053 A2
EP 2592052 A1
WO 2009040407 A1

(73) Patentinhaber:
pro aqua Diamantelektroden Produktion GmbH & Co KG
8712 Niklasdorf (AT)

(72) Erfinder:
Wesner Wolfgang Dipl.Ing. Mag.
1220 Wien (AT)
Schelch Michael Dr.
8600 Oberaich (AT)
Staber Wolfgang Dr.
8600 Bruck an der Mur (AT)
Hermann Robert
8600 Oberaich (AT)

(74) Vertreter:
Redl Gerda Dr.
1220 Wien (AT)

(54) **Verfahren zur Herstellung eines auf das Bakterium Erwinia amylovora bakterizid wirkenden Pflanzenschutzmittels**

(57) Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung eines auf das Bakterium Erwinia amylovora bakterizid wirkenden Pflanzenschutzmittels auf der Basis einer Kaliumaluminiumsulfat enthaltenden wässrigen Lösung.

Die Kaliumaluminiumsulfat enthaltende wässrige Lösung wird in einer einkammrigen Elektrolysezelle, die als Elektrode zumindest eine Diamantelektrode enthält, elektrolytisch behandelt, wobei die elektrolysierte Lösung als Pflanzenschutzmittel eingesetzt wird.

AT 515551 B1 2015-10-15

Beschreibung

VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG EINES AUF DAS BAKTERIUM ERWINIA AMYLOVORA BAKTERIZID WIRKENDEN PFLANZENSCHUTZMITTELS

[0001] Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung eines auf das Bakterium Erwinia amylovora bakterizid wirkenden Pflanzenschutzmittels auf der Basis einer Kaliumaluminiumsulfat enthaltenden wässrigen Lösung.

[0002] Die Feuerbrandkrankheit, welche durch das Bakterium Erwinia amylovora verursacht wird, ist ein weltweites Problem an Rosengewächsen, insbesondere an Kernobst, wie Äpfeln und Birnen. Die Feuerbrandkrankheit führt jährlich zu erheblichen finanziellen Schäden. Der Einsatz bestimmter Pflanzenschutzmittel, der Rückschnitt befallener Triebe bis tief ins gesunde Holz oder die komplette Sanierung von Obstanlagen durch Rodung sind weltweit nach wie vor die gängigsten Bekämpfungsmaßnahmen.

[0003] Aus der WO 2013166614 A2 ist ein Verfahren zur Kontrolle und Elimination von pathogenem Pilz-, Hefen-, Bakterien- oder Virusbefall von Pflanzen mittels in mineralsalzhaltigem Wasser elektrolytisch erzeugten oxidativen Radikalen bekannt. Das Elektrolysewasser wird in einer Elektrolysezelle, welche Diamantelektroden enthält, hergestellt, wobei Kaliumchlorid und Kaliumsulfat zugesetzt werden können. Die JP H07313983 A offenbart die Verwendung von Elektrolysewasser aus Natriumchlorid und Alaun haltigem Wasser zur Behandlung von rauer und trockener Haut. Die EP 2592053 A2 beschreibt ein Diaphragmalyse-Verfahren zur Herstellung eines Katholyts. Der Elektrolysezelle wird eine Alkalichlorid-Lösung zugeführt, welcher ein Mittel zur Stabilisierung des Katholyts und ein Salz eines Übergangsmetalles zugesetzt ist. Der derart hergestellte Katholyt soll zur Verwendung in der Kosmetik und in der Human- und Veterinärmedizin zur Behandlung bei Schimmel- und Pilzbefall der Haut und zur Fußpilzprophylaxe verwendet werden. Aus der EP 2592052 A1 ist ein Diaphragmalyse-Verfahren zur Herstellung eines Anolyts aus einer Alkalichlorid und/oder Erdalkalichlorid und/oder Alaun haltigen Lösung bekannt. Zur Verwendung in der Human- und Veterinärmedizin, zur Behandlung bei Schimmel- und Pilzbefall der Haut und zur Fußpilzprophylaxe weist der Anolyt einen pH-Wert von 1 bis 8 auf. Die WO 2009040407 A1 offenbart die Verwendung von Elektrolysewasser aus Natriumchlorid oder Kaliumchlorid haltigem Wasser als Pflanzenschutzmittel zur Bekämpfung von Erwinia amylovora.

[0004] In einer Vielzahl von Ländern ist der Einsatz von Streptomycin enthaltenden Pflanzenschutzmitteln nach wie vor gestattet. Streptomycin ist ein Antibiotikum, das bakterizid wirkt und im Obstanbau als Pestizid gegen den Feuerbranderreger vorwiegend bei Apfel- und Birnenbäumen eingesetzt wird. Streptomycinhaltige Pflanzenschutzmittel weisen einen hohen Wirkungsgrad auf und gelten somit als wirksamstes Mittel gegen Blüteninfektionen. Darüber hinaus kann Streptomycin mit anderen Pestiziden vermengt werden, es gibt eine langjährige Erfahrung im Umgang mit streptomycinhaltigen Pflanzenschutzmitteln und sie führen auch zu keiner Mehrberostung der Früchte. Rückstände des Mittels sind vor allem im Honig nachweisbar, weshalb dieser meist entsorgt werden muss. Geringe Rückstände sind auch in den Früchten, wie Äpfeln, feststellbar. Dass dieses Antibiotikum allerdings langfristig keine Lösung ist, zeigt sich unter anderem in den U.S.A., wo bereits resistente Feuerbranderreger aufgetreten sind, die immer schwieriger in den Griff zu bekommen sind. Die bereits erwähnten Rückstände im Honig und in Äpfeln, die Furcht vor der Ausbildung von resistenten humanpathogenen Bakterien sowie der bestehende Aufwärtstrend im Bio-Anbau sind Argumente, umweltfreundlichere alternative Lösungen zu suchen. Darüber hinaus wird voraussichtlich spätestens im Jahr 2018 die Verwendung von Streptomycin gegen Feuerbrand in Österreich verboten werden.

[0005] Seit 2013 ist in Österreich und in Deutschland das Pflanzenschutzmittel LMA (registriertes Warenzeichen der Firma Dr. Schrag GmbH), ein geruchloses weißlich-gelbliches Pulver, hergestellt von der Firma CHEVITA Tierarzneimittel GmbH, welches laut Herstellerin als Wirkstoff zu 80 % Kaliumaluminiumsulfat enthält, zugelassen. LMA wird mit gewöhnlichem Lei-

tungswasser aus der kommunalen Wasserversorgung vermengt. LMA „muss“ aufgerührt werden, da es eine schlechte Löslichkeit aufweist. Die bisherige Verwendung von LMA in der Praxis hat ergeben, dass LMA einen um etwa 10 % bis 15 % geringeren Wirkungsgrad als Streptomycin aufweist und ferner, dass seine Verwendung analog zu Streptomycin-Präparaten keine Berostung an den Früchten erkennen lässt. Bislang konnte auch keine Resistenzbildung festgestellt werden. Es sind zwar Rückstände von Aluminium in Früchten und im Honig feststellbar, jedoch in geringem Ausmaß.

[0006] Das Ansetzen der LMA-Spritzbrühe und auch das Ausbringen erfordern umfassende Schutzmaßnahmen, wie die Verwendung von Schutzhandschuhen, Schutzbrillen und Schutzanzügen. Auch bei Nachfolgearbeiten in den behandelten Kulturen sollten einige Zeit nach Ausbringung des Mittels Schutzhandschuhe und Schutzanzüge getragen werden.

[0007] Es besteht daher nach wie vor der dringende Wunsch, ein umweltfreundlicheres, für den Anwender weniger gefährliches alternatives Pflanzenschutzmittel zur Bekämpfung des Bakteriums Erwinia amylovora und damit zur Verhinderung des Entstehens der Feuerbrandkrankheit zur Verfügung zu stellen. Dies ist auch die Aufgabe der gegenständlichen Erfindung.

[0008] Gelöst wird die gestellte Aufgabe erfindungsgemäß dadurch, dass die Kaliumaluminiumsulfat enthaltende wässrige Lösung in einer einkammrigen Elektrolysezelle, die als Elektrode zumindest eine Diamantelektrode enthält, elektrolytisch behandelt wird, wobei die elektrolysierte Lösung als Pflanzenschutzmittel eingesetzt wird.

[0009] Durch das erfindungsgemäße Verfahren kann ein Pflanzenschutzmittel hergestellt werden, welches eine wesentlich geringere Menge an Kaliumaluminiumsulfat benötigt, um einen zu LMA-Lösungen vergleichbaren Wirkungsgrad zu erzielen. Erprobungen der erfindungsgemäß elektrolysierten Kaliumaluminiumsulfat-Lösung in einer Anzahl von Freilandversuchen haben ergeben, dass ein erfindungsgemäßes Pflanzenschutzmittel, welches mit etwa einem Drittel der üblichen Menge an Kaliumaluminiumsulfat im Vergleich zu LMA-Lösungen hergestellt wird, einen gleich guten Wirkungsgrad aufweist wie die LMA-Lösungen. Die Elektrolyse gestattet es daher, den Wirkstoff Kaliumaluminiumsulfat auf zumindest ein Drittel gegenüber der herkömmlichen Anwendung zu reduzieren. Dies dürfte darauf zurückzuführen sein, dass die sich bei der Elektrolyse aus dem Sulfat bildenden Oxidationsmittel, insbesondere Peroxodisulfate, eine besondere Wirkungssteigerung gegen den Feuerbranderreger verursachen. Die Versuche haben ferner ergeben, dass die Früchte keine Berostung aufwiesen und dass bislang keine Resistenzbildung erfolgte. Die Rückstände von Aluminium in den Früchten, im Honig sowie im Boden sind ausgesprochen gering und geringer als bei der Verwendung von der herkömmlichen bzw. als Pflanzenschutzmittel zugelassenen LMA-Lösung.

[0010] Bei einer möglichen Ausführungsform der Erfindung wird die elektrolysierte Lösung mit Wasser zum gebrauchsfertigen Pflanzenschutzmittel verdünnt. In diesem Fall wird die Ausgangslösung mit einer größeren Menge an Kaliumaluminiumsulfat angesetzt, um auf besonders effektive Weise in einer entsprechend ausgelegten Elektrolysezelle die elektrolysierte Lösung herzustellen. Durch die nachfolgende Verdünnung lassen sich größere Mengen an gebrauchsfertigem Pflanzenschutzmittel herstellen.

[0011] Bei dieser Ausführungsvariante wird der zur Elektrolyse vorgesehenen wässrigen Lösung Kaliumaluminiumsulfat in einer Menge von 40 g/l bis 100 g/l, insbesondere 60 g/l bis 80 g/l, zugesetzt.

[0012] Bei einer weiteren Ausführungsvariante des Verfahrens ist keine weitere Verdünnung der elektrolysierten Lösung notwendig, diese wird bereits als gebrauchsfertiges Pflanzenschutzmittel hergestellt. Dabei wird in diesem Fall der zur Elektrolyse vorgesehenen wässrigen Lösung Kaliumaluminiumsulfat in einer Menge von 5 g/l bis 40 g/l, insbesondere 10 g/l bis 25 g/l, zugesetzt.

[0013] Die die Wirkungsweise des erfindungsgemäßen Pflanzenschutzmittels begründenden Oxidationsmittel lassen sich in einer besonders effektiven Konzentration und auf rationelle Weise durch Elektrolyse in einer Durchflusszelle herstellen, die zumindest eine bipolare, insbe-

sondere Bor-dotierte Diamantpartikelelektrode enthält. Die als Durchflusszelle konzipierte Elektrolysezelle kann vorteilhafterweise auch derart ausgeführt sein, dass zumindest eine ihrer Kontaktelektroden eine Diamantelektrode, insbesondere ebenfalls eine Diamantpartikelelektrode, ist.

[0014] Vorteilhafterweise eignet sich zur Verwendung im erfindungsgemäßen Verfahren als Kaliumaluminiumsulfat-Präparat das als Pflanzenschutzmittel zugelassene und unter der markenrechtlich geschützten Bezeichnung LMA erhältliche Produkt.

[0015] Weitere Merkmale, Vorteile und Einzelheiten der Erfindung ergeben sich aus der nachfolgenden Beschreibung.

[0016] Beim erfindungsgemäßen Verfahren wird Kaliumaluminiumsulfat-Pulver in Wasser angerührt und derart eine wässrige Lösung hergestellt, in der das Kaliumaluminiumsulfat zumindest teilweise gelöst ist. Das Wasser kann Leitungswasser aus der kommunalen Wasserversorgung sein. Anschließend wird die Lösung in einer als Durchflusszelle konzipierten Elektrolysezelle, vorzugsweise in einer Durchflusszelle der Firma pro aqua Diamantelektroden Produktion GmbH, elektrolytisch behandelt. Durch die Elektrolyse in der Durchflusszelle bilden sich aus dem Kaliumaluminiumsulfat Oxidationsmittel, insbesondere Peroxodisulfate.

[0017] Derartige als Durchflusszellen konzipierte Elektrolysezellen sind in unterschiedlichen Ausführungsvarianten bekannt. Üblicherweise weist eine Durchflusszelle ein mehrteiliges, flüssigkeitsdicht verschraubbares Gehäuse auf, in welchem ein Elektrodenpaket untergebracht ist und welches, abgesehen von Durchflussöffnungen - zumindest einer Zuflussöffnung und zumindest einer Abflussöffnung - flüssigkeitsdicht ist. Die Elektrolysezelle selbst umfasst Kontaktelektroden und eine oder mehrere bipolare Elektroden, insbesondere sind diese Diamantelektroden. Die Ausführung des Elektrodenpaketes mit einer entsprechenden Anzahl bipolarer Diamantelektroden richtet sich nach der Durchflussmenge. Die Diamantelektroden sind insbesondere Diamantpartikelelektroden, welche aus vorzugsweise mit Bor dotierten, synthetisch hergestellten Diamantpartikeln bestehen, welche einlagig in eine Trägerschicht aus einem elektrisch isolierenden Material, insbesondere aus einem Kunststoff, eingebettet sind, wobei die Diamantpartikel an beiden Seiten der Trägerschicht freigelegt sind. Derartige Diamantpartikelelektroden können beispielsweise gemäß dem im österreichischen Patent Nr. 503 402 beschriebenen Verfahren hergestellt sein. Als Kontaktierungselektroden kann die Elektrolysezelle handelsübliche Elektroden, insbesondere aus Iridium/Ruthenium oder platinbeschichtetem Titanblech, Graphitelektroden oder herkömmliche, beispielsweise gemäß dem CVD-Verfahren hergestellte Diamantelektroden enthalten. Zumindest eine der beiden Kontaktierungselektroden kann auch eine Diamantpartikelelektrode sein, welche einseitig mit einer Kontaktierungsschicht versehen worden ist.

[0018] Die Elektrolyse erfolgt insbesondere bei einer Stromdichte von 50mA/cm^2 bis 500mA/cm^2, vorzugsweise 100mA/cm^2 bis 200mA/ cm^2. Dabei kann die zu elektrolysierende Lösung einmal oder mehrmals (im Batchbetrieb) durch die Zelle geleitet werden.

[0019] Als Kaliumaluminiumsulfat-Präparat eignet sich beispielsweise das unter dem markenrechtlich geschützten Zeichen LMA in Österreich und Deutschland zugelassene Pflanzenschutzmittel, welches ein geruchloses gelbliches Pulver ist und von der Firma CHEVITA Tierarzneimittel GmbH hergestellt wird. LMA enthält als Wirkstoff 80 % Kaliumaluminiumsulfat.

[0020] Die zur Elektrolyse verwendete Ausgangslösung wird bei einer Ausführungsform der Erfindung aus Wasser, welchem Kaliumaluminiumsulfat in einer Menge von 40 g/l bis 80 g/l, insbesondere 60 g/l bis 70 g/l, zugesetzt wird, hergestellt. Die aus dieser Ausgangslösung hergestellte elektrolysierte Lösung wird anschließend im Verhältnis 20 : 80 bis 40 : 60, insbesondere im Verhältnis 30 : 70, mit Wasser zum gebrauchsfertigen Pflanzenschutzmittel verdünnt.

[0021] Bei einer alternativen Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens wird bereits die gebrauchsfertig verdünnte Lösung in der Durchflusszelle elektrolysiert. In diesem Fall wird Kaliumaluminiumsulfat in einer Menge von etwa 15 g/l bis 30 g/l in Wasser angerührt, die wäss-

rige Lösung anschließend elektrolysiert.

[0022] Die gebrauchsfertige elektrolysierte Lösung kann in eine herkömmliche Spritz- bzw. Sprühvorrichtung umgefüllt und aufgebracht werden.

[0023] Es ist jedoch auch möglich, die Spritzvorrichtung selbst mit einem Vorratstank für die Kaliumaluminiumsulfat enthaltende wässrige Lösung zu versehen, eine Durchflusszelle an- oder einzubauen und in situ die elektrolysierte Lösung herzustellen. Eine derartige Spritzvorrichtung kann als größere Spritzanlage oder als Handsprühgerät konzipiert sein.

[0024] Die elektrolysierte, gebrauchsfertige Lösung wird zur Abtötung des Feuerbranderregers, des Bakteriums Erwinia amylovora, auf die zu behandelnden Obstbäume vorbeugend, und zwar direkt vor einer möglichen Infektion, spätestens am Infektionstag, aufgebracht. Die Wirkung beruht auf einer Abtötung der Bakterien bevor diese in die Pflanzen eindringen, einerseits durch das in der Lösung nach wie vor vorhandene Kaliumaluminiumsulfat und andererseits durch die durch die Elektrolyse gebildeten Peroxodisulfate.

[0025] Es wurden Freilandversuche mit einer elektrolysierten Kaliumaluminiumsulfat-Lösung durchgeführt, bei welchen LMA in einer Konzentration von 80 g/l in Wasser angerührt wurde und in einer Durchflusszelle der Firma pro aqua Diamantelektroden Produktion GmbH elektrolytisch behandelt wurde. Die elektrolysierte Lösung wurde im Verhältnis 30 : 70 mit Wasser verdünnt und in analoger Weise wie unbehandeltes LMA ausgebracht. Der in den Versuchen festgestellte Wirkungsgrad war gleich gut zu jenem einer nicht elektrolysierten üblichen LMA-Lösung. Dabei erlaubt die Erfindung eine Reduktion des Wirkstoffes Kaliumaluminiumsulfat auf zumindest 30 %. In den durchgeführten Freilandversuchen war ferner keine Berostung an Äpfeln feststellbar, somit blieb eine gegenüber LMA gleich gute Wirkungsweise erhalten. Die Aluminiumrückstände in Äpfeln, Honig sowie im Boden waren wesentlich geringer als beim üblichen Einsatz von LMA.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung eines auf das Bakterium Erwinia amylovora bakterizid wirkenden Pflanzenschutzmittels auf der Basis einer Kaliumaluminiumsulfat enthaltenden wässrigen Lösung,
dadurch gekennzeichnet,
dass die Kaliumaluminiumsulfat enthaltende wässrige Lösung in einer einkammrigen Elektrolysezelle, die als Elektrode zumindest eine Diamantelektrode enthält, elektrolytisch behandelt wird, wobei die elektrolysierte Lösung als Pflanzenschutzmittel eingesetzt wird.

2. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, dass die elektrolysierte Lösung mit Wasser zum gebrauchsfertigen Pflanzenschutzmittel verdünnt wird.

3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, **dadurch gekennzeichnet**, dass der zur Elektrolyse vorgesehenen wässrigen Lösung Kaliumaluminiumsulfat in einer Menge von 40 g/l bis 100 g/l, insbesondere 60 g/l bis 80 g/l, zugesetzt wird.

4. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, dass die elektrolysierte Lösung als gebrauchsfertiges Pflanzenschutzmittel hergestellt wird.

5. Verfahren nach Anspruch 1 oder 4, **dadurch gekennzeichnet**, dass der zur Elektrolyse vorgesehenen wässrigen Lösung Kaliumaluminiumsulfat in einer Menge von 5 g/l bis 40 g/l, insbesondere 10 g/l bis 25 g/l, zugesetzt wird.

6. Verfahren nach einer der Ansprüche 1 bis 5, **dadurch gekennzeichnet**, dass die mit Kaliumaluminiumsulfat verrührte wässrige Lösung in einer Durchflusszelle elektrolysiert wird, die zumindest eine bipolare, insbesondere Bor-dotierte Diamantpartikelelektrode enthält.

7. Verfahren nach einer der Ansprüche 1 bis 6, **dadurch gekennzeichnet**, dass die mit Kaliumaluminiumsulfat verrührte wässrige Lösung in einer Durchflusszelle elektrolysiert wird, die zumindest eine Diamantelektrode, insbesondere eine Diamantpartikelelektrode, als Kontaktelektrode enthält.

8. Verfahren nach einer der Ansprüche 1 bis 7, **dadurch gekennzeichnet**, dass das gebrauchsfertige Pflanzenschutzmittel mittels einer herkömmlichen Sprühvorrichtung aufgebracht wird.

Hierzu keine Zeichnungen