

Zustand zerkleinert und gemischt, um zwei homogene Analysenproben für eine Doppelbestimmung entnehmen zu können. Unmittelbar nach der Entnahme der Analysenproben wurde die Restmenge der zerkleinerten und gemischten Probe weiterhin bei einer Temperatur von ≤ 18 °C aufbewahrt.

Nach der Zugabe des Surrogats wurden der Analyt und das Surrogat (Imidacloprid) mit einem Lösungsmittelgemisch aus Aceton/Wasser extrahiert. Nachfolgend wurde die Probe filtriert und ein Aliquot des Extraktes entnommen, der bis zum wässrigen Rest eingeengt wurde. Die verbliebenen Rückstände wurden mit Wasser definiert aufgefüllt. Es folgte eine Festphasenverteilung auf einer Chem Elut-Säule mit Essigsäureethylester. Nach der Zugabe des internen Standards Imidacloprid D4 (ISTD) wurde die Bestimmung der Rückstände mittels HPLC und MS/MS-Detektion durchgeführt. Die Methode wurde durch Zusatzversuche und die Berechnung von Wiederfindungsraten und relativen Standardabweichungen bzw. Variationskoeffizienten für jedes Zusatzniveau validiert. Die mittleren Wiederfindungsraten sollen bei jedem Zusatzniveau im Bereich von 70 % bis 110 % mit einer relativen Standardabweichung ≤ 20 % liegen und die Forderung „Bestimmungsgrenze \geq Nachweisgrenze“ erfüllen.

Die statistische Beurteilung des Analysenverfahrens nach der DFG-Methodensammlung (DFG, 1987) ergab für den Analyten über alle Pflanzenmatrices betrachtet eine Bestimmungsgrenze von 0,010 mg/kg mit mittleren Wiederfindungsraten im Bereich von 66 % bis 102 % und aus allen Zusatzversuchen berechnete Nachweisgrenzen von 0,002 mg/kg bis 0,005 mg/kg. Das Surrogat wurde in den Zusatzversuchen und zu den Analysenproben in einer Konzentration von 0,10 mg/kg dotiert. Die Wiederfindungsraten des Imidacloprid in ca. 30 Proben je Pflanzenmatrix aus den Zusatzversuchen und dem jeweiligen Praxisversuch lagen zwischen 81 % und 112 % (Einzelmessungen). In den Analysen jeder einzelnen Probe wurde das vor der Aufarbeitung zugesetzte Surrogat als „interner Qualitätsstandard“ aufgefasst, d. h., die Wiederfindungsrate des Surrogats entschied darüber, ob das Analyseergebnis zu quantifizieren war.

Die Ergebnisse der Zusatzversuche für jede Pflanzenmatrix zeigen, dass die verwendete Analysenmethode für den Analyten als geeignet eingeschätzt werden kann.

Literatur

Schöning, R., Placke, F.-J., 2001: Residue analytical method for the determination of residues of YRC 2894 in/on plant materials by HPLC with electro-spray ionization and MS/MS-detection. Pflanzenschutz-Nachrichten Bayer 54, 261-

280.SUR, R., ZIMMER, D., 2006: HPLC-MS/MS in der Rückstandsanalytik von Pflanzenschutzmitteln. UWSF-Z Umweltchem. Ökotox. 18 (1) 21-26.DFG, 1987: DFG-Methodensammlung zur Rückstands.

223-Stähler, M.¹⁾; Gündel, L.²⁾; Schenke, D.¹⁾

¹⁾ Julius Kühn-Institut, Institut für ökologische Chemie, Pflanzenanalytik und Vorratsschutz

²⁾ DLR Rheinpfalz, Phytomedizin-Gartenbau

Vergleich von Pflanzenschutzmittel-Rückständen in Gemüse

Comparison of plant protection product residues in vegetables

Das Ziel dieses ersten Screenings war der Vergleich des Abbaus der Insektizide Acetamiprid bzw. Chlorpyrifos-methyl in Porree und Bundzwiebel sowie der Vergleich des Rückstandsverhaltens von Difenconazol in Spinat, Blatt- und Stielmangold. Dazu wurden die Rückstände der Wirkstoffe nach der Behandlung mit dem entsprechenden Pflanzenschutzmittel (PSM) im Freiland bestimmt.

Behandlungs- und Probenahmedaten der Freilandversuche auf dem Versuchsfeld des JKI in Berlin.

Mittel Wirkstoff	Vergleich der Kulturen	Aufwandmenge, Anwendung	Probenahme [d]
Score Difenconazol	Spinat/Blatt-/Stielmangold	3 * 0,4 l/ha, Abstand 7 Tage, 600 l	0, 7, 10, 14, 21, 28
Mospilan Acetamiprid	Porree/Bundzwiebel	2 * 0,5 kg/ha, Abstand 7 Tage, 600 l	0, 7, 10, 14, 21, 28
Reldan 22 Chlorpyrifos-methyl	Porree/Bundzwiebel	2 * 4,35 l/ha, Abstand 7 Tage, 600 l	0, 7, 10, 14, 21, 28

PSM-Anwendungen: Die Applikationen der PSM auf die zu vergleichenden Kulturen wurden unmittelbar hintereinander durchgeführt. Die Probenahmetermine nach der letzten Behandlung vor der Ernte wurden so gewählt, dass die Abnahme der Wirkstoffkonzentration in den Kulturen vom Zeitpunkt der Applikation (1 h nach Anwendung) bis zum 28. Tag nach der Behandlung beschrieben werden kann. Probenahme: Aus den

Feldproben von ca. 1 kg (Porree > 1 kg) wurden nach Zerkleinern und Mischen repräsentative Laborproben hergestellt, die bis zur Analyse bei einer Temperatur von unter 18 °C eingelagert wurden.

Analysenmethoden: Die Analysenmethoden mussten für jede der komplexen Pflanzenmatrices neu erarbeitet werden. Nach der Extraktion der Analysenprobe und Reinigung des Extraktes erfolgte der Nachweis von Acetamidrid und Difenconazol mittels der Kopplung von Hochleistungsflüssigkeitschromatographie mit der Tandem-Massenspektrometrie (HPLC-MS/MS) bzw. der Nachweis von Chlorpyrifos-methyl mittels Gaschromatographie-Massenspektrometrie (GC-MS/MS) unter Nutzung der entsprechenden internen Standards (Surrogat und interner Kalibrierstandard).

Ergebnisse: Die Eignung der Analysenmethoden wurde durch Zusatzversuche mit Wirkstoffkonzentrationen von die 0,01 mg/kg bis maximal 10 mg/kg überprüft. Die berechneten Bestimmungsgrenzen liegen in den entsprechenden Kulturen für Acetamidrid bei 0,01 mg/kg, für Chlorpyrifos-methyl bei 0,04 mg/kg und für Difenconazol bei 0,05 mg/kg.

Die ermittelten Werte des Screenings zeigen für Acetamidrid und Chlorpyrifos-methyl höhere Anfangskonzentrationen (1 h nach der Applikation) in Bundzwiebeln und einen langsameren Abbau der Rückstände im Vergleich zum Porree. In einem weiteren Feldversuch konnten Unterschiede im Abbauverhalten der PSM-Wirkstoffe zwischen den Bundzwiebelsorten Silverstone und Totem ermittelt werden.

Höhere Anfangskonzentrationen (1 h nach der Applikation) und ein langsamerer Abbau der Difenconazol-Rückstände wurden im Spinat im Vergleich zum Mangold gemessen. In den Sorten Lukullus (Blattmangold) und White silver (Stielmangold) wurden vergleichbare Rückstände ermittelt.

Bedanken möchten wir uns beim Versuchsfeldleiter Herrn Roland Buchhorn und seinem Team in Berlin-Dahlem für die Anlage und Betreuung der Feldversuche.

224-Krusche, M.¹⁾; Stähler, M.²⁾; Bergmann, E.¹⁾; Schenke, D.²⁾

¹⁾ Landesanstalt für Landwirtschaft, Forsten und Gartenbau Sachsen-Anhalt, Dezernat Pflanzenschutz

²⁾ Julius Kühn-Institut, Institut für ökologische Chemie, Pflanzenanalytik und Vorratsschutz

Prüfung des Rückstandsverhaltens eines Insektizides in frischen Kräutern

Test of residue behavior of an insecticide in fresh herbs

Arznei- und Gewürzpflanzen werden in Deutschland in hoher Artenvielfalt und sehr hoher Wertschöpfung je Flächeneinheit angebaut, zurzeit auf einer Fläche von ca. 10 Tha. Bei Anbau und Ernte sind strenge Vorschriften einzuhalten, damit die aufgewachsenen Produkte den hohen Hygiene- und Qualitätsstandards gerecht werden. Beim Auftreten von Schädlingen und Pflanzenkrankheiten sichert der Einsatz von Pflanzenschutzmitteln (PSM) unter Beachtung von Umwelt-, Anwender- und Verbraucherschutz eine hohe Qualität der Ernteprodukte. Das Ziel der vorliegenden Prüfung war die Bestimmung der Rückstände eines Insektizids in/auf Thymian, Majoran, Oregano, Dill und Petersilie nach der Behandlung mit einem Pflanzenschutzmittel aus der Gruppe der Neonicotinoide unter Freilandbedingungen. Bei gleicher guter landwirtschaftlicher Praxis (GAP) ist in festgelegten Kulturgruppen (SANCO/D3/SI2.396179: Final Report, October 2005) eine Extrapolation der Rückstandsdaten möglich. Die aufgezählten Kulturen gehören zur Kulturgruppe der frischen Kräuter.

Durch die LLFG wurden im Jahr 2005 GLP-Feldversuche mit gleicher guter landwirtschaftlicher Praxis (GAP) zur Prüfung des Rückstandsverhaltens durchgeführt

Tabelle 1 GAP der Anwendung des Neonicotinoids in frischen Kräutern

Kultur / etabliert bzw. Neuansaat	Formulierung		Anwendung			Aufwandmenge pro Behandlung					
	Typ	Wirkstoff- gehalt* g/l	Anwendungstechnik	Pflanzenhöhe in cm 0 Tage bis 10 Tage n.B.	Anzahl (Abstand in Tagen)	Wirkstoff		Wasser		Präparat	
						[g as / ha]		[l / ha]		[g as / ha]	
Thymian, / etabliert	SC	492	Schachtner PSG- F006.16.0 IS 80-025 / ID 120-03	10 – 15 10 - 15	2 (7 d)	128	133	400	260	270	
Majoran/ Neuansaat	SC	492	Schachtner PSG- F006.16.0 IS 80-025 / ID 120-03	20 - 30 26 - 36	2 (7 d)	128	128	400	260	260	

Kultur / etabliert bzw. Neuansaat	Formulierung Typ	Wirk- stoff- gehalt* g/l	Anwendung Anwendungstechnik	Pflanzenhöhe in cm 0 Tage bis 10 Tage n.B.	Anzahl (Abstand in Tagen)	Aufwandmenge pro Behandlung					
						Wirkstoff		Wasser		Präparat	
						g as / ha	1	2	l / ha	1	2
Oregano etabliert	SC	492	Schachtner PSG- F006.16.0 IS 80-025 / ID 120-03	30 - 40 30 - 50	2 (7 d)	133	128	400	270	260	
Dill Neuansaat	SC	492	Schachtner PSG- F006.16.0 IS 80-025 / ID 120-03	20 - 30 35 - 60	2 (7 d)	123	123	400	250	250	
Petersilie Neuansaat	SC	492	Schachtner PSG- F006.16.0 IS 80-025 / ID 120-03	20 - 23 20 - 25	2 (7 d)	123	133	400	250	270	

*gem. Analysenzertifikat

Die Konzentrationsabnahmen der Rückstände in den frischen Kräutern (0 d = 100 %) und die Berechnung der Flächen unter den Konzentrations-Zeit-Kurven (AUC in [mg/kg*d]) nach der zweiten Behandlung sind in Tabelle 2 aufgeführt.

Tabelle 2 Abbau der Wirkstoffrückstände in frischen Kräutern behandelt mit gleicher GAP

Zeit [d]	Thymian	Majoran	Oregano [%]	Dill	Petersilie
0	100	100	100	100	100
3	62,2	36,8	89,5 (2 d)	76,5 (2 d)	1,1 (4 d)
7	35,1	11,8	57,0 (6 d)	13,9	0,3
10	29,7	11,6	24,4 (9 d)	10,8 (9 d)	0,1 (11 d)
AUC [mg/kg*d]	39,8	12,7	51,7	21,6	16,3

Der Abbau des eingesetzten Pflanzenschutzmittelwirkstoffs erfolgte in den einjährigen Kulturen deutlich schneller als in Kulturen im zweiten Standjahr.

Literatur

Sanco/D3/Si2.396179: The Scope For Extending Extrapolations To Reduce The Need Forplant Protection Residues Trials On Minor Crops. Final Report, October 2005

Schöning, R., Placke, F.-J., 2001: Residue analytical method for the determination of residues of YRC 2894 in/on plant materials by HPLC with electrospray ionization and MS/MS-detection. Pflanzenschutz-Nachrichten Bayer 54, 261-280.

225-Strumpf, T.

Julius Kühn-Institut - Bundesforschungsinstitut für Kulturpflanzen, Institut für ökologische Chemie,

Risikobewertung von Schadelementen (Schwermetallen) im System Boden - Pflanze

In ruralen Gebieten führt der Anteil pflanzenverfügbarer Schadelementgehalte i.d.R. nicht zu Risiken bei der Erzeugung von Ernteprodukten (~ 97 v.H. der landwirtschaftlich und gärtnerisch genutzten Gesamtfläche). In Ballungsgebieten und auf Flächen mit Historie können bei Punktbelastungen deutliche Überschreitungen der Vorsorgewerte für Böden auftreten (~ 3 v.H. der insbesondere gärtnerisch genutzten Gesamtfläche). Hier sind Risikoabschätzungen erforderlich. Auf der Grundlage von Versuchsbefunden der letzten 15 Jahre wurden Richtwerte für tolerable Bodengesamtgehalte von relevanten Schadelementen [As, Pb, Cd, Cr, Co, Cu, Ni, Hg, Tl und Zn] für unterschiedliche gärtnerische Kulturen (Blatt-, Spross-, Frucht- und Wurzelgemüse, Küchenkräuter sowie Obst) abgeleitet. Ziel der Risikobewertung war eine einfache Ersteinschätzung der Belastungssituation am konkreten Standort. Relativ komplizierte bodenschutzrechtlichen Vorgaben (unterschiedliche Bodenarten, geogen bedingte Hintergrundsituationen, Gesamt- und pflanzenverfügbare Gehalte; Berücksichtigung des pH-Wertes bei einzelnen Elementen, Frachtenregelung) erschweren fallkonkrete Risikoabschätzungen. Als Bewertungsgrundlagen dienten die Bodengesamtgehalte, die unterschiedlichen Aufnahme- und Verteilungsmuster in Pflanzen, die Elementeigenschaften und die unterschiedliche Toxizität der einzelnen Schadelemente gegenüber dem Konsumenten (incl. 'daily intake values'). Zur Gewährung der Lebensmittelsicherheit wurden solch hohe Sicherheitsfaktoren verwendet, mit denen die Bodeneigenschaften und geogen bedingte Hintergrundsituationen unberücksichtigt bleiben können.