

220-Morgenstern, M.<sup>1)</sup>; Mathan, G.<sup>1)</sup>; Süß, A.<sup>2)</sup>

<sup>1)</sup> Landesamt für Verbraucherschutz, Landwirtschaft und Flurneuordnung

<sup>2)</sup> Julius Kühn - Institut, Institut für ökologische Chemie, Pflanzenanalytik und Vorratsschutz

### **Pflanzenschutzprojekt Spreewald Teil 1: Entwicklung und Einführung des Verfahrens**

Plant Protection Projekt Spreewald Part I: development and introduction of the procedure

Nach der Einrichtung des Pflanzenschutz-Sondergebietes „Altes Land“ ab 2000 bzw. 2002 in den Ländern Niedersachsen bzw. Hamburg startete nach 3jähriger Vorarbeit durch den Erlass einer Allgemeinverfügung im Jahre 2004 das Pflanzenschutzprojekt Spreewald im Land Brandenburg. Dadurch wird nach einem Antrags- und Genehmigungsverfahren abweichend von den bundeseinheitlichen Vorschriften die Applikation von Pflanzenschutzmitteln mit reduzierten Abständen zu angrenzenden Gewässern ermöglicht. Im Gegensatz zum Obstbau an der Niederelbe wird im Spreewald Gemüse auf wechselnden Flächen angebaut. Das Poster stellt die wichtigsten Punkte der Vorbereitung und Durchführung des Pflanzenschutzprojektes aus der Sicht des Pflanzenschutzdienstes dar. Zur Übersicht wird die naturräumliche Situation im Spreewald grafisch aufbereitet. Die Entscheidungsprozesse vor dem Start des Pflanzenschutzprojektes einschließlich der Varianten für die räumliche Abgrenzung sowie für die Durchführung eines Monitoringprogramms sind in Übersichten zusammengestellt. Die Besonderheiten des Antrags- sowie Genehmigungsverfahrens sind dargestellt. Eine Besonderheit stellt die spezifische Antragsfähigkeit von Feldblöcken in Abhängigkeit der Gewässernachbarschaften innerhalb des Wirtschaftsraumes Spreewald dar. Die bisherigen Erfahrungen mit dem Pflanzenschutzprojekt Spreewald aus der Sicht des Pflanzenschutzdienstes und Reflektionen von Gartenbaubetrieben im Spreewald werden vorgestellt. Bezüglich des durchgeführten chemischen Monitoring für die Kontrolle der Einhaltung des Gewässerschutzes wird auf das Poster „Pflanzenschutzprojekt Spreewald. Teil 2: Gewässermonitoring in den Jahren 2004 bis 2006“ verwiesen.

Ein begleitendes biologisches Monitoring erwies sich aufgrund der örtlichen und verfahrensspezifischen Gegebenheiten im Spreewald als nicht sinnvoll. Eine während der Verfahrensentwicklung vorgenommene Überblicksbeprobung im Jahre 2003 an 11 unterschiedlich bewirtschafteten Standorten (6 integriert, 1 ökologisch, 5 Grünland) ermöglichte jedoch eine grobe Charakterisierung typischer Parzellengraben im Wirtschaftsraum.

221-Süß, A.; Bischoff, G.

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

### **Pflanzenschutzprojekt Spreewald. Teil 2: Gewässermonitoring in den Jahren 2004 - 2006**

Plant protection project Spreewald. Part 2: Water monitoring in the years 2004 - 2006

Das Wirtschaftsgebiet Spreewald wurde aufgrund einer hohen Gewässerdichte inmitten von Gemüse- und Feldbauflächen bezüglich der Gewässergefährdung durch Pflanzenschutzmittel (PSM) als ein „hot spot“ betrachtet. Da die oft kleinen Flächen teilweise oder vollständig von Gewässern umgeben sind, stand die Einhaltung der geforderten Mindestabstände zu Gewässern von bis zu 20 m einer effektiven Schaderregerbekämpfung gegenüber. Aus biologischem und chemischen Monitoring im Obstanbaugebiet „Altes Land“ war bekannt, dass unter solchen Umständen häufig die für Wasserorganismen unbedenklichen Konzentrationen überschritten werden und insbesondere bei sehr geringen Abständen zwischen Obstanlage und Graben Unterschiede in den Lebensgemeinschaften auftraten (Süß et al., 2006, Schäfers et al., 2006).

Seit Mai 2004 ist durch Erlass einer Allgemeinverfügung zum Pflanzenschutz im Feldgemüsebau des Spreewalds nach einem Antrags- und Genehmigungsverfahren die Applikation ausgewählter PSM abweichend von den bundeseinheitlichen Vorschriften mit verringerten Sicherheitsabständen (minimal 3 m) zu angrenzenden Gewässern möglich. Durch abdriftreduzierende Technik und Einbeziehung weiterer risikomindernder Umstände war dabei gleichwohl der Schutz der aquatischen Lebensgemeinschaften sicherzustellen. Zur Kontrolle der Einhaltung dieses Schutzziels wurde ein chemisches Monitoring konzipiert, das in den Jahren 2004 bis 2006 von der damaligen Biologischen Bundesanstalt für Land- und Forstwirtschaft in Zusammenarbeit mit dem Landesamt für Verbraucherschutz und Landwirtschaft Brandenburg durchgeführt wurde.

Jährlich wurden von der Zulassungsbehörde aus den in der Allgemeinverfügung aufgeführten Mittel Listen mit Anwendungsbestimmung NW 604 die speziell zu überwachenden PSM festgelegt (2004: 10, 2005: 13, 2006: 23 Wirkstoffe). Die Bewirtschafter hatten eine geplante Applikation eines Mittels mit NW 604 mindestens 15 Arbeitstage vorher zu beantragen und 24 Stunden vorher beim Pflanzenschutzdienst anzuzeigen, so dass bei Monitoringpflicht eine entsprechende Beprobung organisiert werden konnte. In den drei Jahren wurden 42 Applikationen beantragt, davon aber nur 26 tatsächlich realisiert. Für 4 Behandlungen bestand keine Pflicht zum Monitoring, weitere 9 Standorte wurden wegen fehlender Wasserführung oder aufgrund von Sonn- und Feiertagen nicht beprobt. Von den überwachungsrelevanten PSM wurden im Zeitraum 2004 - 2006 insgesamt 13 Anwendungen mit 5 verschiedenen Wirkstoffen in Möhren, Kohl, Gurken, Petersilie und Erdbeeren untersucht. Aus den an die Behandlungsfläche angrenzenden Gräben wurden vor und nach der Applikation Proben aus der obersten Wasserschicht gezogen. Im Jahr 2006 wurde die Abdrift zusätzlich auf Petrischalen überprüft. Die Rückstandsanalyse erfolgte wirkstoffbezogen durch Festphasen- oder Flüssig-Flüssig-Extraktion und Messung mit GC- bzw. LC-MS mit validierten Multi- bzw. Einzelmethoden.

Auf Basis der Abdriftewerte und anhand der Angaben zur Applikation und zu den Gewässerparametern erfolgte außerdem eine Abschätzung der zu erwartenden Exposition auf der Wasseroberfläche und im Wasserkörper. Die im Wasser gemessenen Höchstkonzentrationen nach Applikation wurden mit diesen Erwartungswerten und mit der einzuhaltenden Zielvorgabe verglichen.

2004 waren an 5 Standorten bei Beprobung der obersten 20 cm Wasser im Zeitraum von 10 Minuten bis 24 Stunden nach den Behandlungen mit den Wirkstoffen Dimethoat bzw. Fosetyl-Aluminium keine Rückstände nachweisbar.

In den beiden Folgejahren erfolgte die Beprobung aus den obersten 10 cm Wasser im Zeitraum von ca. 1 Stunde nach Behandlung. 2005 ergab die Überwachung von 3 Behandlungen mit den Wirkstoffen lambda-Cyhalothrin bzw. alpha-Cypermethrin, dass in einem Fall mit 0,01 µg alpha-Cypermethrin/l das Dreifache der tolerierbaren Konzentration auftrat. Im Jahr 2006 wurden nach Applikation von Aclonifen keine Rückstände gefunden. Bei einer von 4 Behandlungen mit lambda-Cyhalothrin war ebenfalls mit 0,016 µg/l die tolerierbare Konzentration leicht überschritten.

Somit wurde bei Erfassung der Konzentration in der obersten Wasserschicht bei 15 % der Behandlungen das Schutzziel nicht erreicht. Bei Berücksichtigung einer späteren Vermischung des Wassers in der tatsächlichen Wassertiefe der entsprechenden Gräben (40 cm) wäre jedoch die Einhaltung des Schutzziels trotzdem gegeben. Die Erwartungswerte lagen teilweise über, teilweise unter den gemessenen Konzentrationen.

222-Stähler, M.

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

### **Bestimmung von Pflanzenschutzmittel-Rückständen in komplexen Matrices mittels HPLC-MS/MS**

Determination of plant protection product residues in complex sample extracts using HPLC-MS/MS

Pflanzenschutzmittel werden zum Schutz von Kulturpflanzen gegen Krankheiten und Schädlinge angewendet und können somit zu Rückständen auf den Ernteprodukten führen. Dabei ist die Bestimmung der Rückstände in Kräutern und Gemüse wegen ihres komplexen Inhaltsstoff-Spektrums stets eine Herausforderung. Unter Nutzung von zwei internen Standards wird eine von SCHÖNING und PLACKE (2001) beschriebene Methode verfeinert und eine Absicherung der Ergebnisse in jeder einzelnen Probe möglich. Mit der Kopplung der Hochleistungsflüssigkeitschromatographie (HPLC) mit der Tandem-Massenspektrometrie (MS/MS) unter Verwendung der Ionisation bei Atmosphärendruck (API) konnten auf eine aufwendige Aufreinigung der Probenextrakte verzichtet, ein hoher Probendurchsatz erreicht und auf eine selektive Nachweisempfindlichkeit zurückgegriffen werden (SUR und ZIMMER, 2006).

Verglichen werden die Ergebnisse der Methodvalidierung für die Kulturen Thymian, Majoran, Oregano, Dill, Petersilie hinsichtlich der möglichen Blindwerte, Wiederfindungsraten, ihrer Reproduzierbarkeiten im Bereich der Bestimmungsgrenze und der ermittelten Nachweisgrenzen für jedes Substrat. Von besonderer Bedeutung war der Einfluss der Matrixeffekte auf die Analysenergebnisse. Dazu wurden die Kalibrierlösungen den Probenextrakten angepasst. Der Analyt und die internen Standards wurden den Extrakten (extrahierte Matrix-Komponenten) aus zusätzlich bearbeiteten Kontrollproben (Matrixproben) zugesetzt. Somit waren die Anteile der Matrix-Komponenten, d. h., der Einfluss unbekannter Inhaltsstoffe in den Analysenproben auf die Chromatographie und Ionenausbeute mit denen in den Matrix-Kalibrierreihen vergleichbar. Die Analysenmethode umfasst die folgenden Schritte: Die Laborprobe wurde im gefrorenen