

Biologische Bundesanstalt für Land- und Forstwirtschaft, Institut für Ökotoxikologie und Ökochemie im Pflanzenschutz, Berlin

Chemische Untersuchungen zur Aufklärung von Schäden an Honigbienen durch Pflanzenschutzmittel*)

Chemical detection of damage to honey bees caused by pesticides

Frank Seefeld

Zusammenfassung

Entsprechend § 33, Absatz 2, Punkt 8 des Pflanzenschutzgesetzes werden in der Biologischen Bundesanstalt für Land- und Forstwirtschaft Untersuchungen zu Schäden an Bienen durch Pflanzenschutzmittel durchgeführt, die sich in einen biologischen und einen chemischen Teil gliedern. Bei dem Nachweis einer Kontaktgiftwirkung mittels des Aedes-Tests erfolgt eine chemische Untersuchung der Bienen und der begleitenden Pflanzenproben mittels der Gerätekopplung Gaschromatographie/Massenspektrometrie mit unterschiedlichen Ionisierungsarten.

Im Untersuchungszeitraum der letzten 20 Jahre wurden insgesamt 238 Wirkstoffe und Metabolite ermittelt. Zu den am häufigsten in Bienen bestimmten Wirkstoffen gehörten im Jahre 2004 Schwefel (69 %), Coumaphos (56 %), Fenoxycarb und Fluvalinat (36 %), Benzyl-benzoat (33 %), lambda-Cyhalothrin (22 %), Difenconazol, Lindan und Chlorpyrifos (17 %), Brompropylat, Azoxystrobin und Vinclozolin (11 %) sowie Epoxiconazol und Fluazinam (6 %). Imidacloprid konnte in keiner der untersuchten Pflanzen- und Bienenproben nachgewiesen werden. Die durchschnittlichen Anzahlen der ermittelten Wirkstoffe und Metaboliten in einer Probe verminderten sich im Zeitraum der letzten 20 Jahre bei Bienen von 8 auf 5 und bei Pflanzen von 5 auf 3 Substanzen. Zusammenfassend kann eingeschätzt werden, dass die Bienenschäden, die als Folge von Pflanzenschutzanwendungen entstehen, in den letzten zwanzig Jahren deutlich abgenommen haben (Ausnahme 2003).

Stichwörter: Honigbiene, Pflanzen, Pflanzenschutzmittel-Rückstände

Abstract

According § 33, subsection 2, point 8 of the German Plant Protection Act in the Federal Biological Research Centre for Agriculture and Forestry carries out investigations into the damage of pesticide to honey bees separated in a biological and a chemical part. First, the biological Aedes test is carried out for contact toxication. When it comes out positive, the pesticide residues in the honey bees and accompanying plant material are chemically identified by combined gas chromatography/mass spectrometry with different kinds of ionization.

In the past 20 years 238 active ingredients and metabolites were detected. In 2004 the contaminants most frequently detect-

ed in honey bees were sulphur (69 %), coumaphos (56 %), fenoxycarb and fluvalinate (36 %), benzyl benzoate (33 %), lambda-cyhalothrin (22 %), difenconazole, lindane and chlorpyrifos (17 %), brompropylate, azoxystrobin and vinclozolin (11 %) and epoxyconazole and fluazinam (6 %). Imidacloprid was not found in any honey bee or plant sample. In the period from 1985 to 2004 the average number of pesticide per sample in the substrates decreased from 8 to 5 for bees and from 5 to 3 for plants. It can be summarized that the damage to honey bees as a consequence of pesticide application has been clearly declining in the past 20 years (except for 2003).

Key words: Honey bee, plants, pesticide residues

1 Einleitung

In der Bundesrepublik Deutschland gibt es derzeit etwa 82 000 Imker, die etwa 750 000 Bienenvölker betreuen. Die Honigbiene erfährt in Deutschland seit langem wegen ihrer zentralen ökologischen und ökonomischen Bedeutung einen besonderen Schutz im Rahmen der Pflanzenschutz-Gesetzgebung. Bei der Zulassung von Pflanzenschutzmitteln sind gemäß Pflanzenschutzmittelverordnung (ANONYM, 1987) alle Pflanzenschutzmittel hinsichtlich ihrer Auswirkung auf die Honigbiene zu prüfen. Im Pflanzenschutzmittelverzeichnis des Bundesamtes für Verbraucherschutz und Lebensmittelsicherheit (BVL, 2005) sind alle Pflanzenschutzmittel nach ihren Auswirkungen auf die Honigbiene eingestuft. Fast 5 % aller Präparate, insbesondere Insektizide, sind derzeit als „bienengefährlich“ eingestuft. Die Anwendung bienengefährlicher Pflanzenschutzmittel wird durch die Bienenschutzverordnung (ANONYM, 1992) geregelt.

Obwohl Verstöße gegen die Vorschriften der Bienenschutzverordnung als Ordnungswidrigkeiten – teilweise mit hohen Bußgeldern – geahndet werden können, kommt es immer wieder zu Vergiftungen von Bienenvölkern durch Pflanzenschutzmittel. Diese Vergiftungen entstehen aus dem Konflikt, Schadorganismen auch während der Blüte bekämpfen zu müssen, d. h. zu einem Zeitpunkt, zu dem die Kulturen intensiv von Bienen befliegen werden. Diese Konfliktpunkte treten in erster Linie bei Raps, Obst und Leguminosen und daneben in weiteren Kulturen (Sonnenblumen, Spargel, Getreide, Mais) auf.

Die Biologische Bundesanstalt für Land- und Forstwirtschaft (BBA) ist nach § 33, Absatz 2, Punkt 8 des Pflanzenschutzgesetz-

*) Herrn Direktor und Professor Prof. Dr. agr. Dr. habil. W. PESTEMER zum 65. Geburtstag gewidmet.

zes vom 14. 5. 1998 verpflichtet, Bienen auf Schäden durch zugelassene Pflanzenschutzmittel zu untersuchen. Diese werden in der Untersuchungsstelle für Bienenvergiftungen bei der Biologischen Bundesanstalt für Land- und Forstwirtschaft in Braunschweig und Berlin bearbeitet. Ein Bienenschaden wird in der Regel vom Imker festgestellt. Er kann die Untersuchung des Schadens bei der BBA beantragen, wobei nach den „Richtlinien für die Entnahme von Bienen- und Pflanzenproben bei Verdacht der Vergiftung von Bienen durch Pflanzenschutzmittel“ verfahren werden muss (ANONYM, 1979).

2 Material und Methoden

Die Untersuchungen gliedern sich in einen biologischen (Institut für Pflanzenschutz im Ackerbau und Grünland, Braunschweig) und einen chemischen Teil (Institut für Ökotoxikologie und Ökonomie im Pflanzenschutz, Berlin). Der biologische Teil der Prüfung umfasst den Biotest mit den Larven der Gelbfiebermücke (*Aedes aegypti* L.), eine Analyse der im Haarkleid anhaftenden Pollen und eine Untersuchung der Bienen auf Befall durch Nosemose und Parasiten.

Bei dem Nachweis einer Kontaktgiftwirkung mittels des Aedes-Tests bei Bienen und Pflanzen erfolgt eine chemische Untersuchung. Dazu müssen einerseits die Bienenproben und andererseits die dazugehörigen Pflanzen-, Wachs-, Honig- und sonstigen Proben massenspektrometrisch auf Rückstände von Pflanzenschutzmitteln überprüft werden. Ziel der Untersuchungen ist es festzustellen, ob ein stofflich-ursächlicher Zusammenhang zwischen einem bestimmten Bienenschaden und einer Pflanzenschutzmaßnahme hergestellt werden kann. Da bei den Pflanzenschutzmaßnahmen gleichzeitig mehrere und keinesfalls nur bienengefährliche Wirkstoffe ausgebracht werden, muss bei der Bestimmung die gesamte Wirkstoffpalette erfasst werden, wenn treffsicher über die in den Proben gefundenen Wirkstoffe und Metaboliten auf die vorausgegangenen Pflanzenschutzmaßnahmen geschlossen werden soll. Dabei besteht die Notwendigkeit, für gegenwärtig 444 Wirkstoffe und Metaboliten mit stark unterschiedlicher Flüchtigkeit und Polarität einen empfindlichen und selektiven Nachweis zu führen. Die chemischen Untersuchungen (SEEFELD, 2005) erfolgen chromatographisch-massenspektrometrisch, vorwiegend mit der Gerätekopplung Gaschromatograph HP 5890 II/Triple Stage Massenspektrometer TSQ 700, und gliedern sich in folgende Schritte:

- Extraktion der Wirkstoffe aus den Substraten Bienen, Pflanzen, Honig, Wachs, Wasser,
- Bestimmung der Rückstände mittels der Gerätekopplung Gaschromatographie/Massenspektrometrie in den Ionisationsarten Negative Chemische Ionisation, Positive Chemische Ionisation und Elektronenstoß-Ionisation,
- Auswertung der Spektren mittels Spektrenbibliotheken und Referenzsubstanzen,
- Erstellung von Untersuchungsbefunden.

Für zahlreiche Proben sind Sonderuntersuchungen erforderlich. Dazu gehört der Nachweis von Wirkstoffen und Metaboliten, die aus verschiedenen Gründen der gaschromatographischen Untersuchungstechnik nicht zugänglich sind und daher zunächst in entsprechende Derivate überführt werden müssen. Obligatorisch für alle Proben ist die Trifluoracetylierung mit Trifluoressigsäureanhydrid, mit der zahlreiche insektizide und herbizide Carbamate und Harnstoffe in die N-Trifluoracetyl-derivate überführt werden und somit mit chemisch negativer Ionisation empfindlich massenspektrometrisch detektiert werden können.

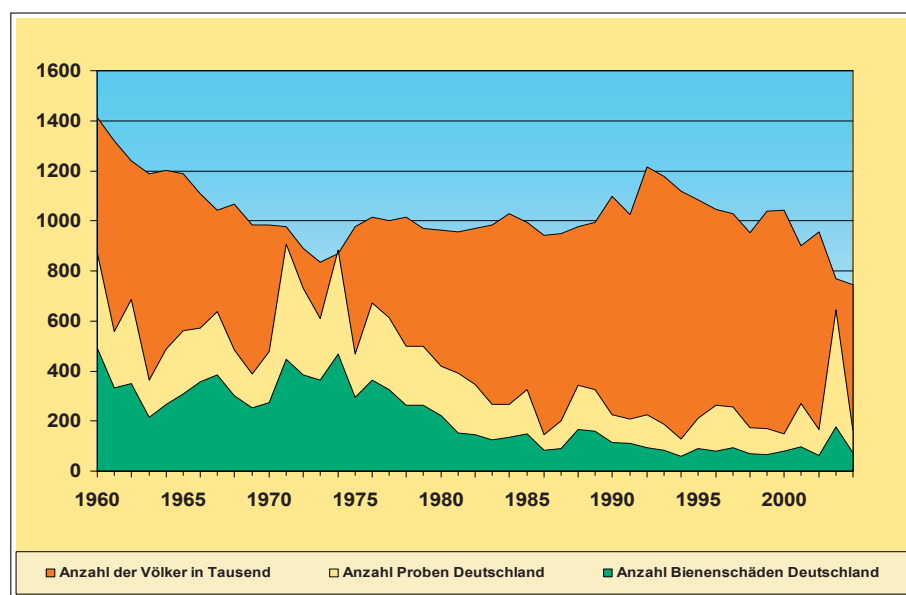
Neben der GC/MS-Methode wird bei einigen thermisch instabilen und polaren Wirkstoffen auch die HPLC-MS/MS zur Bestimmung eingesetzt. Dies erfolgt insbesondere bei dem insektiziden Wirkstoff Imidacloprid. Das systemisch wirkende Insektizid wird seit einigen Jahren zum Schutz gegen bodenbürtige Schädlinge bei Saat- und Pflanzgut eingesetzt. In allen Proben wird generell auf Imidacloprid nach Trifluoracetylierung mittels einer GC/MS-Methode geprüft. Zusätzlich werden seit 2000 alle Proben mit Verdacht einer Imidacloprid-Kontamination (Raps und Sonnenblumen) mittels einer von SCHÖNING und SCHMUCK (2003) entwickelten HPLC-MS/MS-Bestimmungsmethode auf die Rückstände des Wirkstoffes überprüft.

3 Ergebnisse

In Deutschland werden Schäden an Bienenvölkern, die auf die Anwendung von Pflanzenschutzmitteln (PSM) zurückgeführt werden können, seit vielen Jahren routinemäßig untersucht.

In Abbildung 1 ist die Anzahl der Bienenvölker, die Anzahl der eingesandten Proben und die Anzahl der Bienenschäden in Deutschland für den Zeitraum von 1960 bis 2004 dargestellt (BRASSE, 2005). Es ist zu erkennen, dass die Anzahl dieser Schäden seit den 80er Jahren kontinuierlich zurückgegangen ist und seit 1992 konstant unter 100 liegt (Ausnahme 2003).

Abb. 1. Schäden an Bienenvölkern in Deutschland im Zeitraum von 1960 bis 2004.



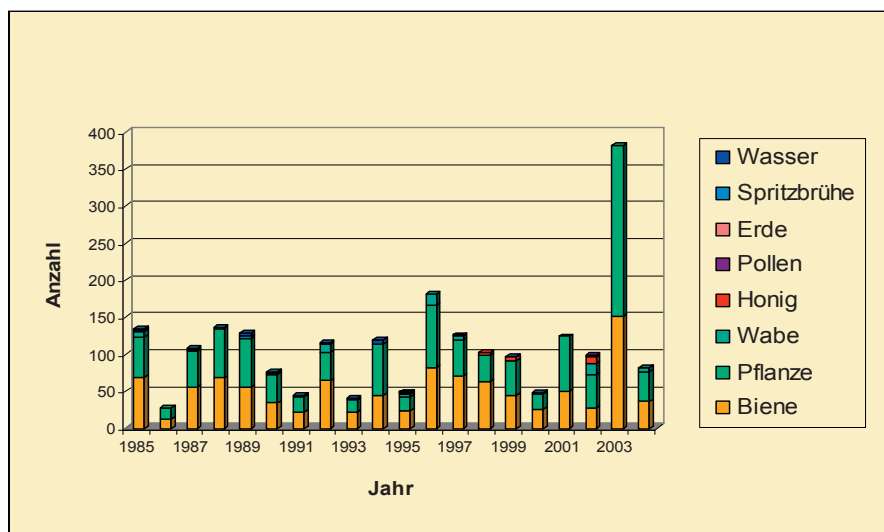


Abb. 2. Anzahl der chemisch untersuchten Proben verschiedener Substrate in den Jahren 1985 bis 2004.

In Abbildung 2 ist die Anzahl der chemisch untersuchten Proben verschiedener Substrate in den Jahren 1985 bis 2004 dargestellt. In diesem Zeitraum wurden jährlich bis zu 382 Proben auf Rückstände von PSM und deren Metabolite untersucht, wobei insgesamt 238 Wirkstoffe und Metabolite ermittelt wurden. Die durchschnittliche Anzahl der in den Proben bestimmten Wirkstoffe verminderte sich in diesem Zeitraum bei Bienen von 8 auf 5 und bei Pflanzen von 5 auf 3 (Abb. 3).

3.1 Ergebnisse des Jahres 2003

Im Jahr 2003 gingen in der Bienenuntersuchungsstelle 217 Einsendungen zu 178 Schäden von 222 betroffenen Imkern mit insgesamt 645 Proben ein. Davon wurden 382 Proben, die im Biotest einen positiven Befund aufwiesen, chemisch untersucht. In den geprüften 151 Bienen- und 231 Pflanzenproben wurden insgesamt 64 Wirkstoffe und Metabolite festgestellt. Die durchschnittliche Anzahl der Wirkstoffe pro Einzelprobe betrug bei Bienen 5,2 und bei Pflanzen 3,7.

In Abbildung 4 sind die im Jahre 2003 am häufigsten in Bienen und Pflanzen ermittelten Wirkstoffe dargestellt. Als Hauptkontaminanten in Bienen wurden folgende Wirkstoffe ermittelt: Fluazinam in 72 %, Dimethoat und Schwefel in 60 %, Alkylen-bis-dithiocarbamate in 56 %, Dimethoat und Benzoesäure in 47 %, Cypermethrin in 46 %, lambda-Cyhalothrin und Benzylbenzoat in 25 %, Coumaphos in 23 %, Methamidophos in 15 %, Lindan in 11 % der untersuchten Proben.

Tab. 1. Vorkommen der am häufigsten ermittelten Wirkstoffe bei Schadensfällen mit Kartoffeln in Niedersachsen im Jahre 2003 (334 Proben von insgesamt 382 chemisch zu untersuchenden Proben, davon 132 Bienenproben und 202 Pflanzenproben)

Wirkstoff	Bienen-gefährdung ¹⁾	Bienen	Kartoffelkraut	Summe
Fluazinam	B4	107	137	244
Alkylen-bis-dithiocarbamate	B4	80	142	222
Cypermethrin	B1, B2	68	146	214
Schwefel	B4	75	113	188
Dimethoat	B1	85	54	139
lambda-Cyhalothrin	B2, B3, B4	33	52	85
Methamidophos	B1	22	29	51
Coumaphos		32	0	32
Dimethomorph	B4	3	15	18
Lindan	B1	15	1	16
Fluvalinat	B4	8	2	10
Chlorpyrifos	B3	7	1	8
alpha-Cypermethrin	B4	2	6	8
Epoxiconazol	B4	2	6	8
Oxydemeton-methyl	B1	3	3	6
Vinclozolin	B4	2	4	6
Demeton-S-methyl-sulfon		2	3	5
Parathion-methyl	B1	1	3	4
Esfenvalerat	B2	0	4	4
Propiconazol	B4	4	0	4

¹⁾ Bienengefährdung der Wirkstoffe abgeleitet von den Auswirkungen der zugehörigen Pflanzenschutzmittel auf Bienen

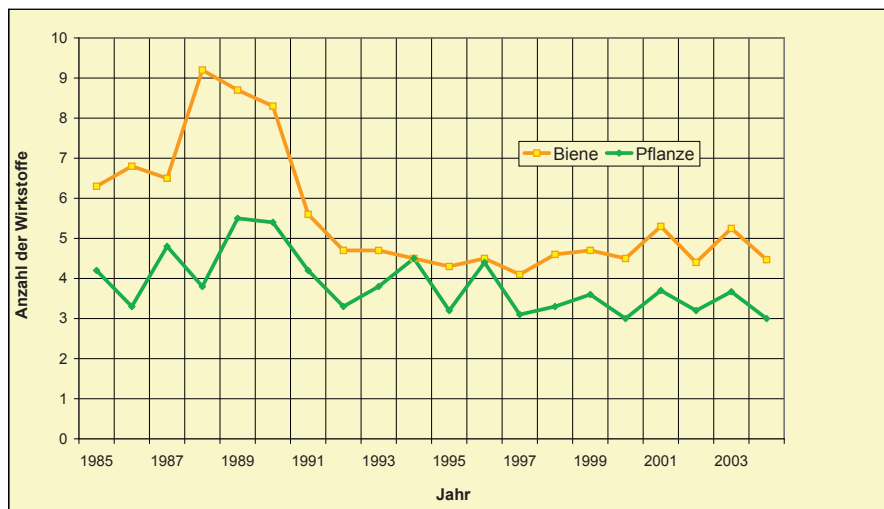


Abb. 3. Durchschnittliche Anzahl der Wirkstoffe in den Einzelproben in Bienen und Pflanzen in den Jahren 1985 bis 2004.

Abb. 4. Zusammenstellung der im Jahre 2003 in Bienen und Pflanzen hauptsächlich ermittelten Pflanzenschutzmittel-Wirkstoffe.

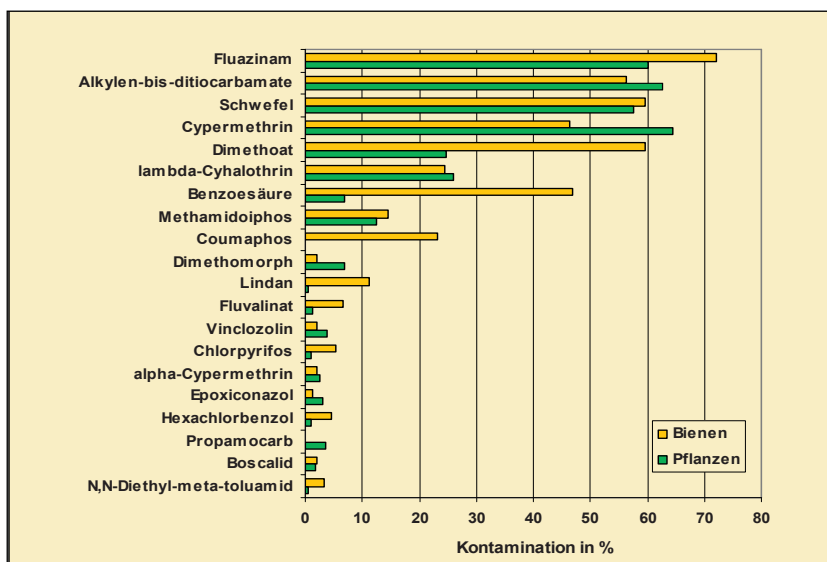


Abb. 5. Zusammenstellung der im Jahre 2004 in Bienen und Pflanzen hauptsächlich ermittelten Pflanzenschutzmittel-Wirkstoffe.

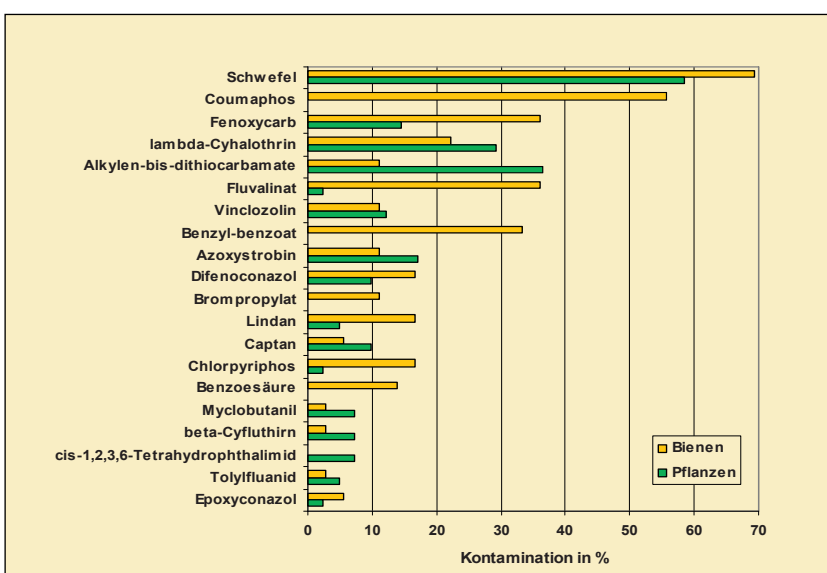
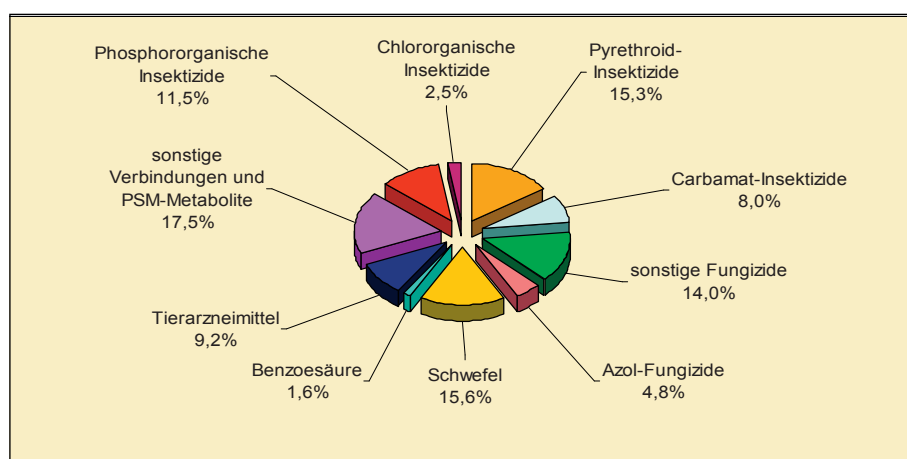


Abb. 6. Zusammenstellung der im Jahre 2004 in Bienen ermittelten Substanzen verschiedener Wirkstoffgruppen.



In den Pflanzen wurden als Hauptkontaminanten folgende Wirkstoffe festgestellt: Cypermethrin in 65 %, Alkylen-bis-dithiocarbamate in 63 %, Fluazinam in 60 %, Schwefel in 58 %, lambda-Cyhalothrin in 26 %, Dimethoat in 25 %, Methamidophos in 13 % und Benzoessäure sowie Dimethomorph in 7 % der untersuchten Proben.

Im Vergleich zu den übrigen Jahren wurde im Jahr 2003 eine deutlich größere Zahl von Schäden an Bienen beobachtet, die hauptsächlich auf die Anwendung von bienengefährlichen Pflanzenschutzmitteln in Speisekartoffeln zurückzuführen ist. Wegen der hohen Temperaturen kam es in den norddeutschen Anbaubieten von Speisekartoffeln zu einer starken Vermehrung der

Blattläuse, die große Mengen an Honigtau produzierten. Aufgrund der extremen Trockenheit und des dadurch bedingten starken Ausfalls von Trachtpflanzen mussten insbesondere in Niedersachsen die Bienen im verstärkten Maß auf Kartoffelfelder ausweichen, um dort den von den Blattläusen in großen Mengen erzeugten Honigtau als Hauptnahrungsquelle zu nutzen. Da zur Bekämpfung der Blattläuse keine als nicht bienengefährlich eingestuft Insektizide zur Verfügung standen, wurden von mehreren Anwendern nicht zugelassene bienengefährliche Insektizide eingesetzt, die zu einer Kontamination des Honigtaus führten und somit die umfangreichsten Vergiftungen der Bienen in den letzten 20 Jahren hervorriefen. Aus Tabelle 1, in der die im Jahre 2003 in Niedersachsen am häufigsten ermittelten Wirk-

stoffe in Bienen und Kartoffelkraut dargestellt sind, kann entnommen werden, dass die Vergiftungen der Bienen vorwiegend auf die Pyrethroid-Insektizide Cypermethrin, lambda-Cyhalothrin und alpha-Cypermethrin sowie die Phosphorsäureester-Insektizide Dimethoat, Methamidophos und Chlorpyrifos zurückzuführen sind.

3.2 Ergebnisse des Jahres 2004

Nach den erheblichen Bienenschäden des Jahres 2003 sind die Schäden im Jahre 2004 wieder auf ein niedriges Niveau zurückgegangen. Der Bienenuntersuchungsstelle gingen im Jahr 2004 74 Einsendungen zu 67 Schäden mit insgesamt 158 Proben ein. Davon wurden 82 Proben, die im Biotest einen positiven

Tab. 2. Vorkommen der am häufigsten in Bienen, Pflanzen und anderen Substraten ermittelten Wirkstoffe im Zeitraum von 1985 bis 2004

Wirkstoffgruppe	Wirkstoff	Bienen-gefährdung ¹⁾	Rang	1985 bis 2004	1985 bis 1989	1990 bis 1994	1995 bis 1999	2000 bis 2004
Phosphororganische Insektizide	Parathion	B1	5	341	194	61	78	8
	Dimethoat	B1	7	307	33	25	52	197
	Parathion-methyl	B1	10	286	65	113	83	25
	Phosalon	B4	13	256	51	88	105	12
	Chlorpyrifos	B3	28	91	28	15	23	25
	Azniphos-methyl	B1	36	64	50	11	3	0
	Methamidophos	B1	39	56	0	0	0	56
	Methidathion	B1	57	27	15	10	2	0
	Dichlorvos	B3	74	20	8	2	8	2
	Oxydemeton-methyl	B1	88	14	8	0	0	6
Chlororganische Insektizide	Lindan	B1	2	580	318	107	59	96
	Pentachlorphenol		22	159	102	26	27	4
	Endosulfan	B4	25	111	49	38	20	4
Pyrethroid-Insektizide	Cypermethrin	B1, B2	12	278	17	8	12	241
	Fluvalinat	B4	20	169	3	33	66	67
	alpha-Cypermethrin	B2	27	102	0	0	63	39
	lambda-Cyhalothrin	B2, B3, B4	21	168	0	1	12	155
	Deltamethrin	B2	38	58	24	16	13	5
	Fenvalerat	B2	46	39	10	10	8	11
	Tetramethrin	B1, B3	100	11	2	3	6	0
Carbamat-Insektizide	Fenoxycarb	B1	23	152	1	21	95	35
	Pirimicarb	B4	48	37	17	2	10	8
Dicarboximid-Fungizide	Vinclozolin	B4	3	473	153	119	108	93
	Iprodion	B4	33	72	10	3	34	25
Phthalimid-Fungizide	Captan	B4	16	208	127	37	34	12
	Folpet	B4	31	80	60	12	3	5
Azol-Fungizide	Procloraz	B4	34	70	22	14	26	8
	Tebuconazol	B4	37	64	0	0	42	22
	Epoxiconazol	B4	40	48	0	0	27	21
	Penconazol	B4	41	47	1	29	16	1
	Propiconazol	B4	50	33	8	5	10	10
	Difenoconazol	B4	56	28	0	0	3	25
	Fluquinconazol	B4	95	12	0	0	8	4
	Metconazol	B4	112	9	–	–	–	9
weitere Fungizide	Schwefel	B4	1	1488	417	269	336	466
	Fluazinam	B4	6	308	–	–	20	288
	Dichlofluanid	B4	15	209	62	66	68	13
	Triadimefon	B4	30	83	49	29	4	1
	Chlorthalonil	B4	32	32	15	12	4	1
	Fenarimol	B4	52	32	14	4	4	10
	Dimethomorph	B4	55	29	0	0	8	21
	Azoxystrobin	B4	59	26	0	0	7	19
	Tolyfluanid	B4	60	26	2	4	2	18
	Fenpropimorph	B4	64	24	6	3	2	13
	Pyrazophos	B3	81	16	9	3	4	0
Tierarzneimittel	Coumaphos		4	382	68	98	126	90
	Brompropylat	B4	11	284	117	77	53	37
	Benzybenzoat		24	129	8	3	28	90

¹⁾ Bienengefährdung der Wirkstoffe abgeleitet von den Auswirkungen der zugehörigen Pflanzenschutzmittel auf Bienen.

Befund aufwies, chemisch untersucht. In den geprüften 36 Bienen- und 41 Pflanzen- und 5 Wabenproben wurden insgesamt 60 Wirkstoffe und Metabolite festgestellt. Die durchschnittliche Anzahl der Wirkstoffe pro Einzelprobe betrug bei Bienen 4,4, bei Pflanzen 3,0 und bei Waben 6,0.

Im Jahre 2004 wurden als Hauptkontaminanten in Bienen Schwefel in 69 %, Coumaphos in 56 %, Fenoxycarb und Fluvalinat in 36 %, Benzyl-benzoat in 33 %, lambda-Cyhalothrin in 22 %, Difenconazol, Chlorpyrifos und Lindan in 17 %, Azoxystrobin, Brompropylat, Vinclozolin und Alkylen-bis-dithiocarbamate in 11 % und Dimethoat in 6 % der untersuchten Proben nachgewiesen (Abb. 5).

In den Pflanzen wurden als Hauptkontaminanten Schwefel in 59 %, Alkylen-bis-dithiocarbamate in 37 %, lambda-Cyhalothrin in 29 %, Azoxystrobin in 17 %, Fenoxycarb in 14 %, Vinclozolin in 12 %, Difenconazol und Captan in 10 %, Myclobutanil und beta-Cyfluthrin in 7 % der untersuchten Proben festgestellt.

Aus Abbildung 6, in der die in den Proben ermittelten Substanzen nach Wirkstoffgruppen zusammengefasst sind, geht hervor, dass Pyrethroid- und Phosphororganische Insektizide die Hauptkontaminanten bei den Schadensfällen mit Bienen darstellen.

3.3 Häufigkeit des Auftretens von Pflanzenschutzmittel-Wirkstoffen in Pflanzen und Bienen von 1985 bis 2004

Im Untersuchungszeitraum der letzten 20 Jahre wurden insgesamt 238 Pflanzenschutzmittel-Wirkstoffe, Metabolite und Tierarzneimittel festgestellt. In Tabelle 2 sind die am häufigsten in Bienen, Pflanzen und anderen Substraten ermittelten Wirkstoffe eingeteilt nach Wirkstoffgruppen, die Auswirkungen der zugehörigen Pflanzenschutzmittel auf Bienen sowie der Rang und die Anzahlen der Wirkstoffe im Untersuchungszeitraum von 1985 bis 2004 dargestellt. Zu den häufigsten Wirkstoffen gehören Schwefel, Lindan, Vinclozolin, Coumaphos, Parathion, Fluazinam, Dimethoat, Hexachlorbenzol, Parathion-methyl, Cypermethrin, Brompropylat, Phosalon, Dichlofluanid, Captan, Fluvalinat, alpha-Cypermethrin, lambda-Cyhalothrin und Fenoxycarb. Als bienengefährlich sind von diesen Substanzen die phosphororganischen Insektizide Dimethoat, Parathion, Parathion-methyl und Chlorpyrifos sowie die Pyrethroid-Insektizide Cypermethrin, alpha-Cypermethrin, lambda-Cyhalothrin eingestuft. Die Azol-Fungizide Propiconazol, Metconazol, Difenconazol und Tebuconazol aus der Gruppe der Ergosterol-Synthesemmer sind als einzeln ausgebrachte Wirkstoffe nicht bienengefährlich. In der Kombination mit Pyrethroid-Insektiziden bewirken sie eine Verlängerung der Wirkungsdauer der Pyrethroide und steigern somit deren Toxizität gegenüber Bienen (THOMPSON und WILKINS, 2003). Die weiteren Fungizide sind als nicht bienengefährlich eingestuft. Die hohen Anteile von Schwefel in Bienen und Pflanzen sind bei den Bienen auf das Schwefeln der Waben und bei den Pflanzen auf den breiten Einsatz von Schwefelpräparaten in der Landwirtschaft sowie auch auf den natürlichen Schwefel-Gehalt der Substrate zurückzuführen.

4 Trends in der Kontamination bei ausgewählten Pflanzenschutzmittel-Wirkstoffen im Zeitraum von 1985 bis 2004

In Tabelle 2 ist neben der Anzahl der Wirkstoffe im Zeitraum von 1985 bis 2004 zusätzlich der zeitliche Verlauf in Gruppen von je 5 Jahren dargestellt. Der Tabelle ist zu entnehmen, dass im Untersuchungszeitraum der letzten 20 Jahre die Wirkstoffe Dimethoat, Methamidophos, Cypermethrin, Fluvalinat, alpha-Cy-

permethrin, lambda-Cyhalothrin eine steigende Tendenz aufweisen, während die Wirkstoffe Parathion, Azinphos-methyl, Methidathion, Lindan, Hexachlorbenzol, Pentachlorbenzol und Endosulfan einen fallenden Trend zeigen. In Abbildung 7 sind exemplarisch für einige Wirkstoffgruppen die in den letzten 20 Jahren in Bienen und Pflanzen am häufigsten ermittelten Pflanzenschutzmittel-Wirkstoffe dargestellt. Der Kontaminationsgrad und dessen zeitlicher Verlauf zeigen bei den einzelnen Wirkstoffen im Untersuchungszeitraum von 1985 bis 2004 erhebliche Unterschiede.

Aus der Wirkstoffgruppe der Fungizide wurde der höchste Anteil an kontaminierten Proben bei Schwefel ermittelt. Der Kontaminationsgrad liegt bei Bienen im Bereich von 20 bis 96 %, bei Pflanzen im Bereich von 31 bis 92 % und ist im Zeitraum der letzten 20 Jahre konstant. Ebenfalls sehr große Kontaminationsgrade mit bis zu 41 % in Bienen wurden bei dem gegen die Varroa-Milbe eingesetzten Akarizid Brompropylat beobachtet. Bei dem Wirkstoff ist in den letzten 20 Jahren ein deutlicher Rückgang des Anteils an kontaminierten Proben zu verzeichnen.

Bei den phosphororganischen Insektiziden weist das als Varroabekämpfungsmittel verwendete Coumaphos in Bienen mit Anteilen von 16 bis 61 % den höchsten Kontaminationsgrad auf. In Pflanzenproben war der Wirkstoff nicht nachweisbar. Als stark bienengefährliche Wirkstoffe wurden Parathion-methyl im Bereich von 7 bis 50 %, Parathion im Bereich von 4 bis 25 % und Dimethoat vorwiegend in den letzten 5 Jahren mit Anteilen von 17 bis 52 % kontaminierter Proben in den vergifteten Bienen ermittelt. Von den untersuchten Wirkstoffen weist Dimethoat eine zunehmende Tendenz auf, während die Wirkstoffe Parathion, Parathion-methyl und Coumaphos einen abnehmenden Trend zeigen. Der bis 2001 zugelassene Wirkstoff Parathion war in den Jahren 2003 und 2004 in Bienen nicht mehr nachweisbar. Bei den Wirkstoffen Parathion-methyl, Dimethoat und Coumaphos wurde bei den Bienen ein höherer Anteil an kontaminierten Proben als in den Pflanzen ermittelt.

Für die chlororganischen Insektizide Lindan und Endosulfan wurde im Untersuchungszeitraum eine abnehmende Tendenz festgestellt (Ausnahme Lindan, 2000, 2001). Der höchste Kontaminationsgrad wurde bei Lindan in Bienen 1986 mit einem Anteil von 92 % ermittelt. Endosulfan wurde in Bienen mit Anteilen bis zu 11 % bestimmt und konnte seit 2000 nicht mehr nachgewiesen werden. In den Pflanzenproben wurde bei Endosulfan generell ein höherer Kontaminationsgrad als in den Bienenproben ermittelt.

Im Falle der Pyrethroid-Insektizide wurden bei Cypermethrin im Jahre 2003 Maxima von 46 % in Bienen und 66 % in Pflanzen festgestellt. lambda-Cyhalothrin wurde seit 1998 in Bienen und Pflanzen mit steigender Tendenz beobachtet und zeigte im Jahre 2003 bei Bienen ein Maximum mit einem Anteil von 25 %.

Der in der Diskussion um die Bienenverluste von Seiten der Imkerschaft vor allem genannte Pflanzenschutzmittelwirkstoff Imidacloprid, der als insektizider Wirkstoff in einer Reihe von Pflanzenschutzmitteln enthalten ist, die zur Saatgutbehandlung und Spritzanwendung zugelassen sind, war bei einer Nachweisgrenze von 0,003 mg/kg in keiner der untersuchten Bienen- und Pflanzenproben nachweisbar.

5 Diskussion

Um dem Verdacht der Schädigung von Bienen durch Pflanzenschutzmittel nachzugehen, werden seit vielen Jahren in der Untersuchungsstelle für Bienenvergiftungen der Biologischen Bundesanstalt Untersuchungen durchgeführt, die sich in einen biologischen und einen chemischen Teil gliedern. Die gemeinsame

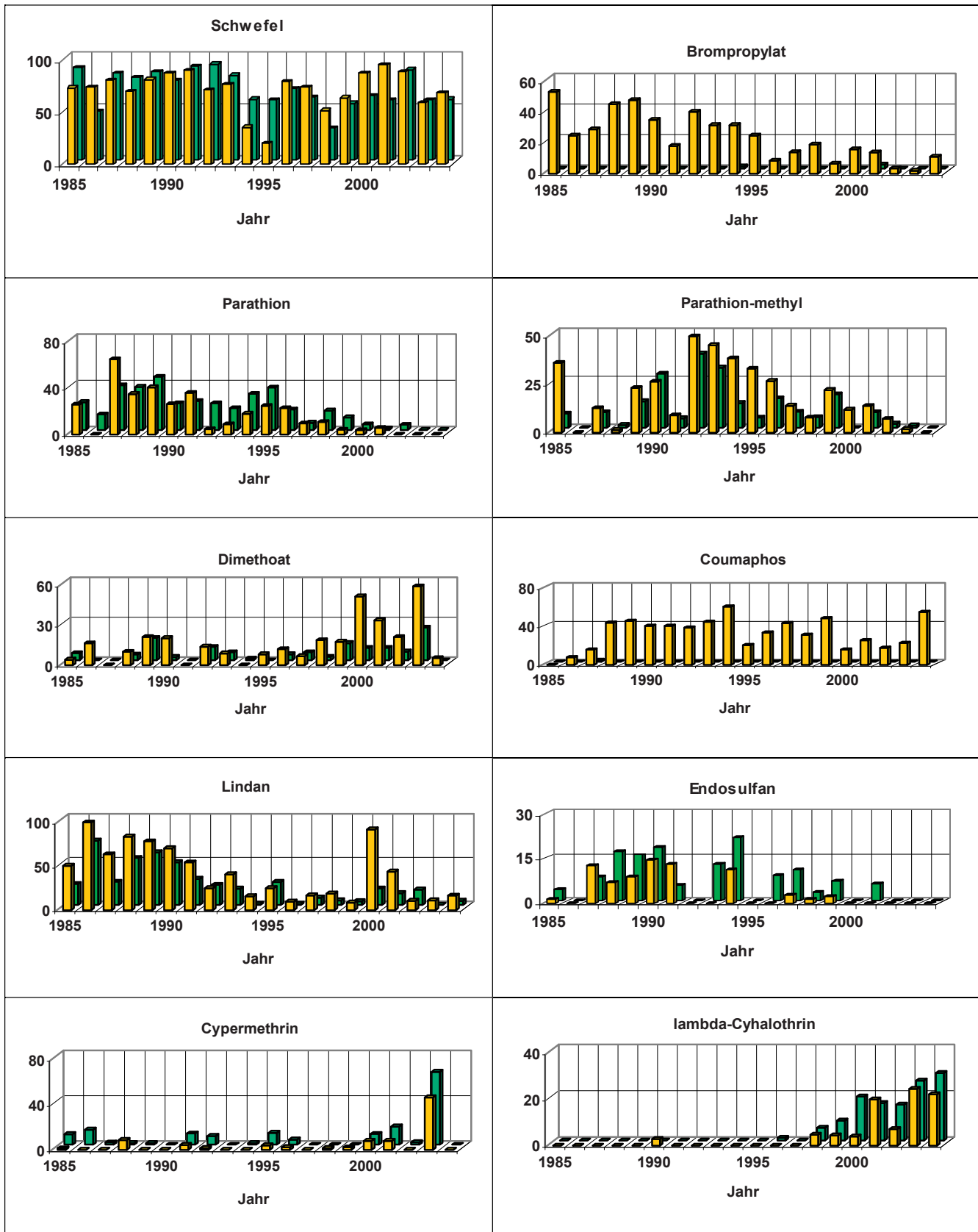


Abb. 7. Anteil kontaminierter Proben für ausgewählte Pflanzenschutzmittel-Wirkstoffe sowie zwei in der Imkerei verwendete Produkte.

Analyse der biologischen und chemischen Befunde liefert einen wichtigen Beitrag zur Feststellung von Schäden an Bienen durch Pflanzenschutzmittel. Es kann eingeschätzt werden, dass die An-

zahl der Schäden, die auf die Anwendung von Pflanzenschutzmitteln zurückzuführen ist, seit 1980 kontinuierlich zurückgegangen ist (Ausnahme 2003).

Die chemische Untersuchung von Pflanzenschutzmittel-Rückständen in Honigbienen mittels moderner chromatographisch-massenspektrometrischer Methoden ermöglicht in der Mehrzahl der Schadensfälle die Feststellung des Wirkstoffes, der für das Bienensterben verantwortlich ist. Darüber hinaus liefert die Methode auch Daten für die Bestimmung des Grades der Umweltkontamination von Bienen und Pflanzen durch Pflanzenschutzmittel-Rückstände.

Honigbienen werden wegen ihrer morphologischen und ethologischen Besonderheiten (großer Flugradius, intensive Nahrungssuche) als gut geeignete Bioindikatoren angesehen und als solche in einzelnen Ländern, z. B. in Italien (CELLI und MACCAGNANI, 2003; PORRINI u. a., 2003), bereits genutzt. Bienen fungieren als Detektor auf Umweltbelastungen entweder durch hohe Mortalitätsraten bei toxischen Wirkstoffen oder über die Rückstände in Bienen, Honig, Pollen und Larven bei nicht bienengefährlichen Wirkstoffen (z. B. Fungiziden und Herbiziden). Die Funktion der Biene als Bioindikator zeigt sich deutlich bei unseren Untersuchungen anhand der durchschnittlichen Anzahl der Wirkstoffe pro Einzelprobe in Bienen und Pflanzen. Aus Abbildung 3 ist ersichtlich, dass im Untersuchungszeitraum der letzten 20 Jahre bis auf 2 Ausnahmen in den Jahren 1994 und 1996 generell bei Bienen 1 bis 5 Wirkstoffe mehr detektiert wurden als in Pflanzen.

Für die Zukunft gilt es, die Eigenschaften des Bioindikators Biene verstärkt zu nutzen und dabei nicht nur die beim biologischen Test positiv befundenen Proben chemisch zu untersuchen, sondern weitestgehend im Rahmen der analytischen Kapazität alle Proben von Schadensfällen mit Bienen chemisch zu analysieren, um Aussagen zur Umweltbelastung durch Pflanzenschutzmittel zu erhalten.

Danksagung

Mein Dank gilt meinen Mitarbeitern Frau JÄNICKE und Herrn TUNKEL für die gewissenhafte Durchführung der Untersuchungen. Ebenso danke ich Herrn Dr. KOSSMANN, der mit großem Arbeitsinsatz die Grundlagen für eine empfindliche GC/MS-Methode für die Bestimmung von Pflanzenschutzmittel-Rückständen in Bienen aufbaute und bis 1998 die Untersuchungen durchführte.

Literatur

- ANONYM, 1979: Richtlinien für die Entnahme von Bienen- und Pflanzenproben bei Verdacht der Vergiftung von Bienen durch Pflanzenschutzmittel. Amtl. Pflanzenschutzbestimmungen (Berlin-Dahlem), NF. **36**, 5, 179–182.
- ANONYM, 1987: Verordnung über Pflanzenschutzmittel und Pflanzenschutzgeräte (Pflanzenschutzmittelverordnung) vom 28. 7. 1987, BGBl. I, 1754.
- ANONYM, 1992: Verordnung über die Anwendung bienengefährlicher Pflanzenschutzmittel (Bienenschutzverordnung) vom 22. 7. 1992, BGBl. I-Nr. 27, 1410.
- ANONYM, 1998: Gesetz zum Schutz der Kulturpflanzen (Pflanzenschutzgesetz – PflSchG) in der Fassung der Bekanntmachung vom 14. 5. 1998, BGBl. I, 971.
- BRASSE, D., 2005: Bienen und Pflanzenschutz – eine Beschreibung der derzeitigen Situation. In: Fachgespräch, Das Bienensterben im Winter 2002/2003 in Deutschland – zum Stand der wissenschaftlichen Erkenntnisse. R. FORSTER, E. BODE, D. BRASSE, Bundesamt für Verbraucherschutz und Lebensmittelsicherheit, 113–121 (in Vorbereitung).
- BUNDESAMT FÜR VERBRAUCHERSCHUTZ UND LEBENSMITTELSICHERHEIT (BVL), 2005: Pflanzenschutzmittelverzeichnis Teil 1–7, 53. Aufl., Ribbesbüttel, Saphir Verlag.
- CELLI, G., B. MACCAGNANI, 2003: Honey bees as bioindicators of environmental pollution. *Bull. of Insectology* **56**, 137–139.
- PORRINI, C., A. G. SABATINI, S. GIROTTI, F. FINI, L. MONACO, G. CELLE, L. BORTIOTTI, S. GHINI, 2003: The death of honey bees and environmental pollution by pesticides: the honey bees as biological indicators. *Bull. of Insectology* **56**, 147–152.
- SCHÖNING, R., R. SCHMUCK, 2003: Analytical determination of imidacloprid an relevant metabolite residues by LC MS/MS *Bull. of Insectology*, **56**, 41–50.
- SEEFELD, F., 2005: Chemische Untersuchung von Schäden an Bienen durch Pflanzenschutzmittel, 2006 In: Fachgespräch, Das Bienensterben im Winter 2002/2003 in Deutschland – zum Stand der wissenschaftlichen Erkenntnisse. FORSTER R., E. BODE, D. BRASSE, Bundesamt für Verbraucherschutz und Lebensmittelsicherheit, 98–112 (in Vorbereitung).
- THOMPSON, H., S. WILKINS, 2003: Assessment of the synergy and repellency of pyrethroid/fungicide mixtures, *Bull. of Insectology*, **56**, 131–134.

Zur Veröffentlichung angenommen: Oktober 2005

Kontaktanschrift: Dr. Frank Seefeld, Biologische Bundesanstalt für Land- und Forstwirtschaft, Institut für Ökotoxikologie und Ökochemie im Pflanzenschutz, Königin-Luise-Str. 19, 14195 Berlin, Deutschland, E-Mail: f.seefeld@bba.de