

Biologische Bundesanstalt für Land- und Forstwirtschaft, Fachgruppe Chemische Mittelprüfung, Braunschweig

Rückstandsanalytik neuer Pflanzenschutzmittelwirkstoffe

4. Mitteilung: Dimethenamid, Flufenacet, Flurtamone, Primisulfuron-methyl, Tebufenozid*)

Residue analysis of active substances from new plant protection products – 4th Communication: dimethenamide, flufenacet, flurtamone, primisulfuron, tebufenozide

Von Ralf Fischer, Ralf Hänel und Johannes Siebers

Zusammenfassung

Es werden neue Wirkstoffe vorgestellt, die in Pflanzenschutzmitteln enthalten sind, welche zwischen August 1997 und März 1998 in Deutschland erstmalig zugelassen wurden. Neben ausgewählten physikalisch-chemischen Daten werden rückstandsanalytische Methoden zur Bestimmung der Wirkstoffe Dimethenamid, Flufenacet, Flurtamone, Primisulfuron-methyl und Tebufenozid in Erntegütern, Lebensmitteln pflanzlichen und tierischen Ursprungs, Boden, Wasser sowie Luft einschließlich Bestimmungsgrenzen und Wiederfindungsraten aus Zusatzversuchen im Überblick dargestellt. Für die gaschromatographische Bestimmung werden zudem relative Retentionszeiten sowie massenspektrometrische Daten angegeben.

Stichwörter: Rückstandsanalytik, Pflanzenschutzmittel, Dimethenamid, Flufenacet, Flurtamone, Primisulfuron-methyl, Tebufenozid, Erntegüter, Lebensmittel, Boden, Wasser, Luft

Abstract

New active substances are presented which are contained in plant protection products authorized in Germany between August 1997 and March 1998 for the first time. A review is given of selected physical-chemical data and residue analytical methods for the determination of dimethenamide, flufenacet, flurtamone, primisulfuron-methyl and tebufenozide in crops, food of plant and animal origin, soil, water and air including limits of quantification and recoveries obtained in fortification experiments. Moreover, relative retention times and mass spectrometric data are presented for gas chromatographic determination.

Key words: Residue analysis, plant protection products, dimethenamide, flufenacet, flurtamone, primisulfuron-methyl, tebufenozide, crops, food, soil, water, air

Einleitung

Nach dem Pflanzenschutzgesetz müssen im Rahmen des Zulassungsverfahrens Analysenmethoden zur Bestimmung von Pflanzenschutzmittelrückständen eingereicht werden. Im allgemeinen sind Methoden zur Bestimmung von Rückständen in Erntegütern, Lebensmitteln pflanzlicher und tierischer Herkunft sowie in

Boden, Wasser und Luft vorzulegen. Für die Überwachung von Höchstmengen und des Trinkwassergrenzwertes sowie für Monitoringzwecke sollen diese Methoden auch öffentlichen Einrichtungen und der betroffenen Wirtschaft zur Verfügung stehen.

Für Wirkstoffe, die schon seit langem zum Einsatz kommen, sind Methoden zur Bestimmung von Rückständen in Lebensmitteln in der Regel bekannt (DFG, 1991; GENERAL INSPECTORATE FOR HEALTH PROTECTION, 1996). Im Bereich der Umweltanalytik stehen für eine Reihe von Wirkstoffen die VDLUFA-Methode zur Bodenanalytik (VDLUFA, 1996), DIN-Methoden zur Wasseranalytik (DIN, 1997) sowie Methodenhandbücher der amerikanischen Arbeitssicherheitsbehörden (OSHA; NIOSH) für die Luftanalytik zur Verfügung. Außerdem kann für die Umweltkompartimente Wasser und Luft auf Methodensammlungen der BBA zurückgegriffen werden, die in Kurzform die im Zulassungsverfahren eingereichten Methoden darstellen (FISCHER et al., 1997; RÖDEL und SIEBERS, 1998). Eine entsprechende Zusammenstellung zur Rückstandsanalytik in Boden ist in Vorbereitung. Einen Überblick über die Wirkstoffe in zugelassenen Mitteln und deren Rückstandsanalytik wird von der BBA im Internet unter <http://www.bba.de/analytik.htm> gegeben.

Da die Rückstandsanalytik neuer Wirkstoffe im allgemeinen nicht bekannt ist, soll der vorliegende Beitrag einen Überblick über Methoden zur Bestimmung derartiger Wirkstoffe geben. Er setzt eine Publikationsreihe fort, deren dritte Mitteilung Wirkstoffe zum Thema hatte, die in Pflanzenschutzmitteln enthalten sind, welche in Deutschland im Zeitraum von März bis Juli 1997 erstmalig zugelassen wurden.

In der ersten Veröffentlichung (FISCHER und SIEBERS, 1997) wurden auch allgemeine Fragen zu den im Zulassungsverfahren eingereichten Methoden diskutiert. Nach der Umsetzung der EU-Richtlinie 91/414/EWG in nationales Recht gelten für die bei Antragstellung einzureichenden Analysenmethoden die in den Anhängen IIA und IIIA festgelegten Kriterien. Nähere Einzelheiten sind in der Leitlinie „Rückstandsanalytischen Methoden für die Überwachung“ beschrieben (HÄNEL und SIEBERS, 1998).

Wirkstoffdaten

Zwischen dem 1. August 1997 und dem 10. März 1998 wurden in der Bundesrepublik Deutschland Pflanzenschutzmittel erstmalig zugelassen, welche die in Tabelle 1 mit den entsprechenden Wirkungs- und Anwendungsbereichen genannten neuen Wirkstoffe enthalten. Für den Wirkstoff Flufenacet waren zuvor die Benennungen Thiafluamid und Fluthiamid vorgeschlagen

*) 3. Mitteilung: Nachrichtenbl. Deut. Pflanzenschutzdz. 50 (5), 1998, 118–126.

Tab. 1. Neue Wirkstoffe in erstmalig zugelassenen Pflanzenschutzmitteln (August 1997–März 1998)

| Wirkstoff | BBA-Nr. | CAS-Nr. | Wirkungsbereich | Anwendungsbereich | Mittel | Zulassungsinhaber |
|-----------------------|---------|-------------|-----------------|---------------------|---------------|--------------------------------------|
| Coniothyrium minitans | 0916 | – | Fungizid | Gartenbau | Contans WG | PROPHYTA Biologischer Pflanzenschutz |
| Dimethenamid | 0906 | 87674-68-8 | Herbizid | Ackerbau (Mais) | FRONTIER | BASF |
| Flufenacet | 0922 | 142459-58-3 | Herbizid | Ackerbau (Mais) | Terano* | Bayer Vital |
| Flurtamone | 0913 | 96525-23-4 | Herbizid | Ackerbau (Getreide) | Bacara** | Rhône-Poulenc Agro |
| Haloxyfop-R-methyl | 0911 | 072619-32-0 | Herbizid | Ackerbau (Rüben) | Gallant Super | Dow AgroSciences |
| Primisulfuron-methyl | 0848 | 86209-51-0 | Herbizid | Ackerbau (Mais) | Herkules E*** | Novartis Agro |
| Tebufenozid | 0905 | 112410-23-8 | Insektizid | Obstbau, Weinbau | Mimic | Rohm and Haas Deutschland |

* enthält auch Metosulam; ** enthält auch Diflufenican; *** enthält auch Bromoxynil

worden. Die Strukturformeln der Wirkstoffe können der Abbildung 1 entnommen werden. Weitergehende Informationen über die Zulassung, Anwendung und Auflagen werden in den Pflanzenschutzmittelverzeichnissen veröffentlicht (BIOLOGISCHE BUNDESANSTALT, 1998), die auch über das Internet zugänglich sind (<http://www.bba.de>). Darüber hinaus erscheinen in dieser Zeitschrift in loser Folge Wirkstoffprofile für neuere Wirkstoffe, die wichtige Daten zu physikalisch-chemischen Eigenschaften, zur Wirkung und Anwendung, zum Verbleib und zu Auswirkungen im Naturhaushalt enthalten.

Bei dem Wirkstoff *Coniothyrium minitans* handelt es sich um einen Pilz, der im Gartenbau unter Glas zur Bekämpfung der pilzlichen Schaderreger *Sclerotinia sclerotiorum* und *Sclerotinia minor* in Kopfsalat eingesetzt wird. Als Mikroorganismus ist er naturgemäß der chemischen Rückstandsanalytik nicht zugänglich. Eine Höchstmenge für Lebensmittel ist nicht vorgesehen, ebenso ist der Grenzwert der Trinkwasserverordnung für Pflanzenschutzmittel nicht anwendbar, so daß Methoden für Überwachungszwecke nicht benötigt werden.

Haloxyfop-R (Methylester) ist ein herbizider Wirkstoff zur Bekämpfung von einkeimblättrigen Unkräutern in Zucker- und Futterrüben. Der Unterschied zum bekannten Wirkstoff Haloxyfop (Ethoxyethylester) besteht darin, daß die nach Hydrolyse entstehende, eigentlich wirksame Carbonsäure als reines R-Stereoisomer vorliegt. Unter dem Gesichtspunkt der Rückstandsanalytik ist Haloxyfop-R daher nicht als neuer Wirkstoff anzusehen. Die bereits vorliegenden Methoden zur Bestimmung von Haloxyfop können auch für Haloxyfop-R angewendet wer-

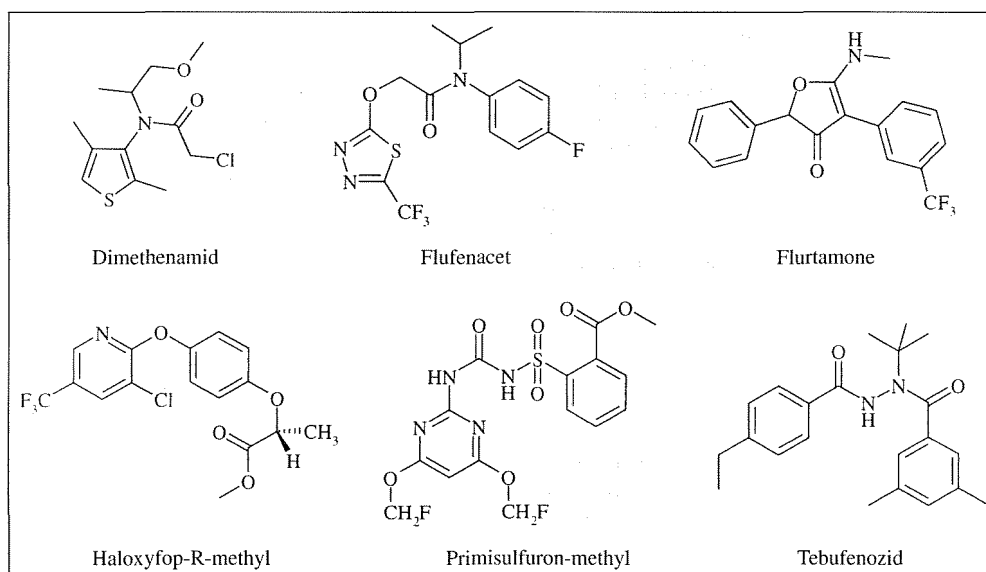
den, für beide Wirkstoffe wurden gemeinsame Rückstandshöchstmengen festgelegt.

In Tabelle 2 sind physikalisch-chemische Daten der Wirkstoffe zur Löslichkeit in Wasser, dem Octanol-Wasser-Verteilungskoeffizienten, Dampfdruck und Hydrolyse neben Summenformel und Molmasse zusammengestellt. Zusätzlich sind als Anhaltspunkt für eine toxikologische Einschätzung die vom Bundesinstitut für gesundheitlichen Verbraucherschutz und Veterinärmedizin (BgVV) festgelegten Werte für die duldbare tägliche Aufnahme (DTA) angegeben. Die in Tabelle 2 aufgeführten Wirkstoffe sind in wäßriger Lösung photostabil, d. h. der DT_{50} -Wert für die direkte Photolyse (nach SETAC; LYNCH, 1995) ist größer als 4 Tage (BINNER et al., 1998). Dimethenamid, Flurtamone und Tebufenozid zeichnen sich durch gute Löslichkeit (> 10 g/l) in organischen Lösemitteln wie Aceton, Dichlormethan, Ethylacetat, Methanol und Toluol (Flurtamone 5 g/l, Tebufenozid 3,2 g/l) aus. Flufenacet ist gut löslich in Dichlormethan, Toluol und i-Propanol. Gut löslich in Aceton ist Primisulfuron-methyl, dessen Löslichkeit in Toluol (0,57 g/l) und Hexan (0,002 g/l) deutlich geringer ist (DOBRAT, 1998).

Allgemeines zu den Analysenmethoden

Für die Wirkstoffe Dimethenamid, Flurtamone und Tebufenozid wurden Kenndaten der gaschromatographischen Bestimmung mit verschiedenen Kapillarsäulen und Detektoren ermittelt. In Tabelle 3 sind die relativen Retentionszeiten und die Detektorsignale, jeweils bezogen auf die Referenzsubstanz Parathion, zu-

Abb. 1. Strukturformeln neuer Wirkstoffe in erstmalig zugelassenen Pflanzenschutzmitteln (August 1997–März 1998).



Tab. 2. Daten zu den neuen Wirkstoffen (DOBRA, 1998; BINNER et al., 1998)

| Wirkstoff | Summenformel Molmasse (g/mol) | DTA (mg/kg KG) | Wasser- löslichkeit bei 25 °C (mg/l) | log P _{ow} | Hydrolyse Halbwertszeit pH 5–9, 20 °C | Dampfdruck bei 25 °C (Pa) |
|----------------------|---|-------------------|--|---------------------|--|--------------------------------|
| Dimethenamid | C ₁₂ H ₁₈ ClNO ₂ S 275,8 | 0,04 | 1,22 | 2,15 | > 30 d | 3,7 · 10 ⁻² |
| Flufenacet | C ₁₄ H ₁₃ F ₄ N ₃ O ₂ S 363,3 | 0,004 | 56 (20 °C) | 3,20 | > 30 d | 9 · 10 ⁻⁵ (20 °C) |
| Flurtamone | C ₁₈ H ₁₄ F ₃ NO ₂ 333,3 | 0,03 | 11 | 3,24 | > 30 d | 1 · 10 ⁻⁶ |
| Haloxyfop-R-methyl | C ₁₆ H ₁₃ ClF ₃ NO ₄ 375,8 | 0,00065 | 7,8 (pH 7) | 4,05 | > 30 d (pH 5) 16 d (pH 7) < 1 d (pH 9) | 2,6 · 10 ⁻⁵ (20 °C) |
| Primisulfuron-methyl | C ₁₅ H ₁₂ F ₄ N ₄ O ₇ S 468,3 | 0,13 | 3 (pH 5) 243 (pH 7) 5280 (pH 9) | 0,06 | > 30 d | < 5 · 10 ⁻⁶ |
| Tebufenozid | C ₂₂ H ₂₈ N ₂ O ₂ 352,5 | 0,02 | 0,8 | 4,25 | > 30 d (25 °C) | 3 · 10 ⁻⁶ |

DTA: duldbare tägliche Aufnahme gemäß BgVV

Tab. 3. Gaschromatographische Daten zu den neuen Wirkstoffen (DEMIRBAS und SIEBERS, 1998a)

| Wirkstoff | relative Retentionszeiten (Referenz: Parathion) | | | Eignung von GC-Detektoren | |
|--------------|---|----------|---------|---------------------------|-----|
| | DB 1 | OPTIMA 5 | HP 1701 | PND | ECD |
| Dimethenamid | 0,91 | 0,93 | 0,87 | ++ | ++ |
| Flurtamone | 1,39 | 1,63 | 2,50 | ++ | +++ |
| Tebufenozid | 1,44 | 1,78 | | + | ++ |

Angaben zu Säulen, Temperaturprogramm, Retentionszeiten Parathion siehe Text

Tab. 4. Massenspektrometrische und UV-spektroskopische Daten zu den neuen Wirkstoffen

| Wirkstoff | Hauptfragmente m/z (Intensitäten) | Referenz | Maxima im UV-Spektrum > 210 nm in nm (E _{max}) (DOBRA, 1998) |
|------------------------|---|---------------------------------------|---|
| Dimethenamid* | 275 (M ⁺ , 3), 230 (66), 203 (36), 154 (100), 138 (14) | GOLDMANN und SIEBERS, 1997 | 236 (8027) |
| Flurtamone* | 333 (M ⁺ , 79), 247 (15), 199 (39), 157 (29), 120 (100) | | 276 (28128) |
| Tebufenozid* | 296 (21), 134 (11), 133 (100), 105 (12) | | 233 (15154) |
| Flufenacet** | 366 (5), 365 (14), 364 (90), 235 (13), 230 (5), 195 (14), 194 (100) Daughter (364): 365 (14), 364 (77), 195 (13), 194 (100), 152 (9) | BACHLECHNER und ALLMENDINGER, 1994 | 228 sh (7569) |
| Primisulfuron-methyl** | 491 (15), 469 (100), 437 (14), 295 (14), 254 (19), 199 (14) Daughter (469): 437 (100), 254 (40), 199 (27) | SACK, 1998 | 235 |

* GC-MS, ** HPLC-MS-MS, Angaben zu den Meßbedingungen siehe Text, sh = Schulter

sammengestellt. Wenn das Detektorsignal (Peakfläche) des betreffenden Wirkstoffs bei der gleichen Konzentration 10–50 % des Parathion-Signals betrug, ist dies durch ++ gekennzeichnet. Eine höhere beziehungsweise niedrigere Signalintensität wird dementsprechend durch die Angaben +++ oder + dargestellt. Die Retentionsdaten wurden mit einem Gaschromatographen HP 5890 II unter den folgenden Bedingungen ermittelt. PND: Splitless-Injektion, Kapillarsäule DB 1 (Fa. J&W, Länge 15 m, innerer Durchmesser 0,32 mm, Filmdicke 0,25 µm), Temperaturprogramm: 60 °C (1 min), 10 °C/min, 220 °C (5 min). ECD: Splitless-Injektion, Kapillarsäule OPTIMA 5 (Fa. Macherey-Nagel, Länge 30 m, innerer Durchmesser 0,32 mm, Filmdicke 0,25 µm), Temperaturprogramm 60 °C (1 min), 10 °C/min, 220 °C (17 min). ECD und PND (Simultan-Splitter): Gerstel Kaltaufgabesystem, Kapillarsäule HP 1701 (Fa. Hewlett-Packard, Länge

30 m, innerer Durchmesser 0,25 mm, Filmdicke 0,25 µm), Temperaturprogramm: 60 °C, 10 °C/min, 220 °C (23 min), 3 °C/min, 270 °C (5 min). Die Retentionszeiten von Parathion betragen 11,97 min (DB 1), 16,85 min (OPTIMA 5) beziehungsweise 22,21 min (HP 1701).

In Tabelle 4 sind massenspektrometrische Daten für Dimethenamid, Flurtamone und Tebufenozid angegeben, die bei der Absicherung positiver Befunde mit Hilfe der GC-MS-Kopplung Verwendung finden können. Die Massenspektren wurden mit einem Quadrupolgerät HP 5973 nach Elektronenstoßionisation bei 70 eV aufgenommen. Für die Wirkstoffe Flufenacet und Primisulfuron-methyl finden sich in Tabelle 4 Angaben zu den Massenspektren bei der HPLC-MS-MS-Kopplung (BACHLECHNER und ALLMENDINGER, 1994; SACK, 1998). Verwendet wurden: VG Quattro (Fisons Instruments) mit Elektrospray-Ionisierung (po-

sitive ions, 8 eV) für Flufenacet bzw. Finnigan LCQ ion trap MS mit Elektrospray-Ionisierung (positive mode, 4000 V) im Fall von Primisulfuron-methyl. Für Bestimmungen mit der HPLC wie in der VDLUFA-Multimethode für Boden oder der DIN-Multimethode für Trinkwasser sind UV-spektroskopische Daten von Bedeutung. UV-Maxima und der entsprechende Absorptionskoeffizient sind, soweit bekannt, in Tabelle 4 für die fünf neuen Wirkstoffe zusammengestellt. Die UV-Spektren wurden in Methanol beziehungsweise Wasser (Dimethenamid) sowie Acetonitril (Flufenacet) aufgenommen.

Die im folgenden aufgeführten rückstandsanalytischen Methoden für Lebensmittel, Erntegüter, Boden, Wasser und Luft werden in Tabellenform zusammengefaßt dargestellt. Grundlage der vorliegenden Daten sind die von den Antragstellern eingereichten Berichte, die im Literaturverzeichnis angegeben sind.

Zur Extraktion werden Verfahren und verwendete Lösemittel genannt, einzelne Schritte der Aufreinigung einschließlich Derivatisierung werden beschrieben. Unter Bestimmungsprinzip werden Informationen zu den Trenn- und Detektionssystemen aufgeführt. Die Wiederfindungsraten beziehen sich auf Zusatzversuche mit den angeführten Erntegütern bzw. Matrices. Dabei werden neben der mittleren Wiederfindungsrate der Variationskoeffizient (v), die Zahl der Zusatzversuche (n) sowie in eckigen Klammern der Bereich der untersuchten Dotierungskonzentrationen angegeben. Die Bestimmungsgrenze (BG) ist die niedrigste validierte Konzentration (EG, 1996).

Zu einzelnen Methoden bestehen im Rahmen der Antragsbearbeitung noch Forderungen. Im übrigen entsprechen nicht alle der hier beschriebenen Methoden den Anforderungen im Zulassungsverfahren, z. B. wenn Techniken eingesetzt werden, die nicht als allgemein verfügbar angesehen werden können. Diese Analysemethoden werden als zusätzliche Information in den Tabellen aufgeführt.

Bestimmung von Rückständen in Pflanzen und Lebensmitteln pflanzlicher Herkunft

Die rückstandsanalytischen Methoden sollen eine Überwachung der in der Rückstands-Höchstmengeverordnung festgelegten Werte ermöglichen. Die Überwachung der in der Rückstandsdefinition festgelegten Verbindungen wird, sofern möglich, sinnvollerweise mit Multimethoden durchgeführt. Für die Bestimmung von Dimethenamid, Flurtamone und Tebufenozid ist die Anwendbarkeit der dichlormethanfreien Version (SPECHT et al., 1995) der von der Deutschen Forschungsgemeinschaft (1991) veröffentlichten Methode S19 untersucht worden. In den genannten Fällen ist der unveränderte Wirkstoff als relevanter Rückstand anzusehen. In Tabelle 5 sind Angaben zu Bestimmungsgrenzen und Wiederfindungsraten sowie den untersuchten Erntegütern der Validierung der Multimethode S19 für die Bestimmung von Dimethenamid, Flurtamone und Tebufenozid zusammengestellt.

Die Endbestimmung wurde mit GC-PND (Tebufenozid in Wein und Äpfeln mit Kapillarsäule DB 1) beziehungsweise GC-MS (Dimethenamid in Mais mit Kapillarsäule HP 5 MS, SIM: m/z 154, 230) durchgeführt (SCHMIDT, 1995; TILLKES, 1995).

Außerdem wurde die dichlormethanfreie Version der S19-Methode für die Wirkstoffe Dimethenamid, Flurtamone und Tebufenozid mit Tomaten validiert (DEMIRBAS und SIEBERS, 1998b). Die Endbestimmung erfolgte mit GC-ECD (Dimethenamid und Flurtamone mit Kapillarsäule HP 1701) sowie GC-PND (Tebufenozid mit Kapillarsäule DB 1). Die Elution bei der Aufreinigung mit Mini-Kieselgelsäule ergab folgende Verteilung der Wirkstoffe: Dimethenamid Eluat 3 (82 %) und Eluat 4 (17 %),

Flurtamone Eluat 4 (83 %) und Eluat 5 (9 %), Tebufenozid Eluat 3 (61 %) und Eluat 4 (33 %).

Neben weiteren Methoden zur Bestimmung von Flurtamone und Tebufenozid in Pflanzen und Lebensmitteln pflanzlichen Ursprungs werden in Tabelle 6 die Wirkstoffe vorgestellt, die nicht mit der Multimethode erfaßt werden. Die Rückstandsdefinition für Flufenacet umfaßt neben dem Wirkstoff auch Metabolite, welche gemeinsam nach Hydrolyse zu 4-Fluor-N-methylethylanilin und anschließender Derivatisierung als Trifluoracetamid mit GC-MS bestimmt werden. Eine vorherige Behandlung mit Kaliumpermanganat dient der Oxidation des Sulfoxid-Metaboliten zum entsprechenden Sulfon, das leichter hydrolysiert werden kann. Die in Tabelle 6 aufgeführten Wiederfindungsraten beziehen sich auf Zusatzversuche mit dem Wirkstoff. Die Bestimmung von Primisulfuron-methyl erfolgt mit HPLC-UV, da der Wirkstoff aufgrund seiner thermischen Instabilität für die Gaschromatographie ungeeignet ist.

Bestimmung von Rückständen in Lebensmitteln tierischer Herkunft

In der Richtlinie 86/363/EWG werden derzeit auch dann Höchstmengen für Lebensmittel tierischer Herkunft festgelegt, wenn Rückstände nicht nachweisbar sind. Die Höchstmengen werden in diesem Fall auf die Bestimmungsgrenze gelegt (EG, 1986). Einzelmethoden zur Rückstandsanalytik liegen für Dimethenamid, Flurtamone, Primisulfuron-methyl und Tebufenozid vor. Als relevanter Rückstand wird in diesen Fällen allein der Wirkstoff angesehen. Bei Flufenacet wird wie in pflanzlichen Lebensmitteln das Hydrolyseprodukt 4-Fluor-N-methylethylanilin bestimmt. Die hierfür angegebenen Wiederfindungsraten beziehen sich wiederum auf Zusatzversuche mit dem Wirkstoff. In Tabelle 7 sind Angaben zu Extraktion, Reinigung, Bestimmungsprinzip, untersuchter Matrix, Wiederfindungsraten und Bestimmungsgrenze der Methoden zusammengestellt. Bei den Wirkstoffen Dimethenamid, Flufenacet und Primisulfuron-methyl wurde die Methode zusätzlich zu den genannten Matrices auch

Tab. 5. Anwendbarkeit der DFG-Multimethode S19 zur Rückstandsbestimmung in Lebensmitteln

| Wirkstoff | Erntegut | Wiederfindungsraten (%) [Zusätze in mg/kg] | BG (mg/kg) |
|--|--------------|---|---------------|
| AUTOR | | | |
| Dimethenamid SCHMIDT, 1995 | Mais: Körner | 76 ($v = 5$, $n = 4$) | 0,01 |
| | Pflanze | 79 ($v = 11$, $n = 4$) [0,01 und 0,1] | 0,01 |
| DEMIRBAS und SIEBERS, 1998b | Tomaten | 101 ($v = 13$, $n = 10$) [0,05 – 0,5] | 0,05 |
| Flurtamone DEMIRBAS und SIEBERS, 1998b | Tomaten | 86 ($v = 10$, $n = 15$) [0,01 – 0,5] | 0,01 |
| Tebufenozid TILLKES, 1995 | Weintrauben | 102 ($v = 14$, $n = 4$) | 0,01 |
| | Most | 78 ($v = 13$, $n = 4$) | 0,01 |
| | Wein | 93 ($v = 8$, $n = 4$) | 0,01 |
| | Äpfel: Saft | 90 ($v = 7$, $n = 4$) | 0,01 |
| | Früchte | 97 ($v = 8$, $n = 4$) | 0,01 |
| | Mus | 95 ($v = 8$, $n = 4$) [0,01 und 0,1] | 0,01 |
| | Trester | 97 ($v = 13$, $n = 4$) [0,05 und 0,5] | 0,05 |
| DEMIRBAS und SIEBERS, 1998b | Tomaten | 91 ($v = 18$, $n = 8$) [0,05 – 0,5] | 0,05 |

BG: Bestimmungsgrenze, v : Variationskoeffizient (%), n : Zahl der Zusatzversuche

Tab. 6. Bestimmung von Rückständen in Pflanzen und Lebensmitteln pflanzlichen Ursprungs

| Wirkstoff | Extraktion/Reinigung | Bestimmungsprinzip | Erntegut | Wiederfindungsraten (%) [Zusätze in mg/kg] | BG (mg/kg) |
|---|--|---|---|--|---|
| AUTOR | | | | | |
| Flufenacet SEYM, 1995a GOULD und LEMKE, 1995 Totalmethode inklusive Metabolite nach Hydrolyse zum 4-Fluor- N-methylethyl- anilin | Nach Einweichen mit Wasser und Zugabe von 1 M H ₂ SO ₄ Oxidation mit KMnO ₄ , nach Zugabe von NaHSO ₃ und konz. H ₂ SO ₄ 24 h refluxieren, nach Zugabe von Wasser und 50 % NaOH-Lösung (pH ≥ 12) Wasserdampfdestillation in verd. HCl (pH ≤ 2), Waschen mit DCM, nach Einstellen auf pH ≥ 10 mit 50 % NaOH-Lösung Verteilung in DCM, Derivatisierung mit Dimethylaminopyridin/Pyridin/Trifluoracetylanhydrid, nach Zugabe von Wasser C18 SPE-Kartusche, Eluent: Methyl- <i>t</i> -butylether | GC-MS, Kapillarsäule Methylsilikon, SIM: m/z 138, 207, 249 | Mais: Körner Pflanze Sojabohnen Sonnenblumenkerne Weizenkörner Gerstenkörner Roggenkörner Weizenstroh Gerstenstroh Roggenstroh | 87 (v = 9, n = 7) 93 (v = 7, n = 9) 95 (v = 7, n = 6) 86 (v = 14, n = 6) 86 (v = 8, n = 6) 88 (v = 9, n = 4) 87 (v = 13, n = 4) [0,05–0,5] 81 (v = 10, n = 6) 79 (v = 9, n = 4) 89 (v = 4, n = 4) [0,1 und 1,0] | 0,05 0,05 0,05 0,05 0,05 0,05 0,05 0,1 0,1 0,1 |
| Flurtamone GUILLET und SIMONIN, 1992 | Homogenisieren mit Wasser und Aceton (50 + 200) sowie mit Aceton, C18 SPE-Kartusche, Eluent: Wasser/AcCN (20:80), Aminopropyl SPE-Kartusche, Eluent: DCM/Toluol (50:50) | GC-ECD, Kapillarsäule SPB 608, septum programmable injector | Weizen: Körner Stroh Pflanzen | 104 (v = 9, n = 7) [0,01–0,1] 106 (v = 10, n = 7) 104 (v = 7, n = 7) [0,05–0,5] | 0,01 0,05 0,05 |
| FISCHER, 1996 | Samen, Preßrückstände: Homogenisieren und Schütteln mit Aceton, nach Umlösen in Hexan Verteilung in AcCN Öl: Verteilung Hexan/AcCN; Alle Proben: C18 SPE-Kartusche, Eluent: AcCN | GC-MS, Kapillarsäule DB 1701, Splitless- Injektion, SIM: m/z 333 | Sonnenblume: Öl Kerne Preßrückstände | 98 (v = 2, n = 12) 97 (v = 3, n = 12) [0,01–0,1] 90 (v = 8, n = 9) [0,05–0,2] | 0,01 0,01 0,05 |
| Primisulfuron-methyl FORRER, 1990 | Schütteln mit Methanol/Phosphatpuffer pH 7 (60:40), nach Verdünnen mit 0,05 mM Phosphorsäure Chem Elut Partition Column, Eluent: DCM/Hexan (35:65) | HPLC-UVD (234 nm), Säulenschaltung: 1. PRP-1, Phosphatpuffer pH 7/AcCN (54:46); 2. Inertsil ODS, Phosphatpuffer pH 2,3/AcCN (52,5:47,5); 3. Inertsil Phenyl, Phosphatpuffer pH 2,3/AcCN (47,5:52,5) | Mais Körner Pflanze Futter | 92 (v = 6, n = 13) 97 (v = 10, n = 6) 93 (v = 6, n = 10) [0,02 und 0,2] | 0,02 0,02 0,02 |
| Tebufenozid HOLZWARTH und SCHULD, 1993 | Feste Proben: Homogenisieren mit Aceton, nach Abdampfen und Zugabe von 5 % NaCl-Lösung Verteilung in Hexan, Sep Pak Kieselgelkartusche, Eluent: Diethylether/Hexan (4:6); Flüssige Proben: Nach Zugabe von 5 % NaCl-Lösung Extrelut-Säule, Eluent: Hexan; Alle Proben: Methylierung mit Methyljodid/Tetrabutylammoniumhydroxid | GC-PND, Kapillarsäule DB-17, Kaltaufgabesystem | Wein Apfelsaft Weintrauben Äpfel | 91 (v = 12, n = 18) 91 (v = 28, n = 17) [0,01–0,5] 91 (v = 15, n = 22) 94 (v = 18, n = 18) [0,02–1,0] | 0,01 0,01 0,02 0,02 |

BG: Bestimmungsgrenze, v: Variationskoeffizient (%), n: Zahl der Zusatzversuche, DCM: Dichlormethan, AcCN: Acetonitril

mit Rinderniere validiert. Störende Blindwerte wurden bei der Methodenvalidierung nicht festgestellt.

Bestimmung von Rückständen in Boden

Die Methoden für die Rückstandsanalytik in Boden müssen eine Quantifizierung des Wirkstoffs bis zu einer Konzentration von 0,05 mg/kg ermöglichen (EG, 1996). In Tabelle 8 sind Angaben zu Probenextraktion, Reinigung, Bestimmungsprinzip, Wiederfindungsraten und Bestimmungsgrenze der Methoden zusammengestellt. Im Unterschied zur Analytik in Nahrungsmitteln kommen für die Wirkstoffe Dimethenamid und Flufenacet (Bestimmung des Wirkstoffs ohne Hydrolyse) HPLC-Methoden

zum Einsatz. Störende Blindwerte wurden bei der Untersuchung nicht dotierter Bodenproben nicht festgestellt. Mit einigen der aufgeführten Methoden können – z. T. nach einem zusätzlichen Derivatisierungsschritt – auch im Boden gebildete Metabolite der Wirkstoffe Dimethenamid, Flufenacet, Primisulfuron-methyl und Tebufenozid bestimmt werden.

Für die Wirkstoffe Dimethenamid und Flurtamone konnte auch die Bestimmung in Boden mit Hilfe der DFG-Multimethode S19 validiert werden. Die mittleren Wiederfindungsraten betragen 98 % (v = 12 %, n = 9) beziehungsweise 101 % (v = 6 %, n = 9) bei Zusätzen von 0,01–0,5 mg/kg. Die Bestimmungsgrenze liegt demnach bei 0,01 mg/kg. Die Wiederfindungsraten bei der Bestimmung von Tebufenozid nach S19 lagen bei einer

Tab. 7. Bestimmung von Rückständen in Lebensmitteln tierischen Ursprungs

| Wirkstoff | Extraktion/Reinigung | Bestimmungsprinzip | Matrix | Wiederfindungsraten (%) [Zusätze in mg/kg] | BG (mg/kg) |
|--|--|--|--|--|--|
| AUTOR | | | | | |
| Dimethenamid BOURRY und HERTL, 1992 | Gewebe, Eier: 1. Homogenisieren mit AcCN, 2. Schütteln mit AcCN; Alle Proben: Waschen mit Pentan, C18 SPE-Kartusche, Eluent: Methanol/Wasser (85:15), kombinierte Säulen: Extrelut/Toluol und Kieselgel, Eluent: Ethylacetat/Cyclohexan (2:8) | GC-PND, Kapillarsäulen DB-5, DB-17 oder DB-1301; Absicherung durch GC-MS, SIM: m/z 154 | Eier Rind: Fleisch Fett Leber Milch | 92 (v = 12, n = 3) 98 (v = 6, n = 3) 99 (n = 2) 86 (n = 2) 97 (n = 2) [0,012 und 0,12] [0,015 und 0,15] | 0,01 0,012 0,012 0,012 0,015 |
| Flufenacet GOULD et al., 1995 SEYM, 1995b Totalmethode inkl. Metabolite nach Hydrolyse zum 4-Fluor-N-methylethylanilin | Oxidation mit 47 % H ₂ SO ₄ und KMnO ₄ , nach Zugabe von NaHSO ₃ und konz. H ₂ SO ₄ 24 h refluxieren, nach Einstellen auf pH \geq 12 mit 50 % NaOH-Lösung Wasserdampfdestillation in verd. HCl (pH < 2), Waschen mit DCM, nach Einstellen auf pH \geq 10 Verteilung in DCM, Derivatisierung mit Dimethylamino-pyridin/Pyridin/Trifluoacetanhydrid, nach Wasserzugabe C18 SPE-Kartusche, Eluent: Methyl- <i>t</i> -butylether | GC-MS, Kapillarsäule Methylsilikon, SIM: m/z 138, 207, 249 | Eier Rind: Fleisch Fett Leber Milch | 88 (n = 2) 103 (n = 2) 90 (v = 9, n = 3) [0,05] 102 (v = 2, n = 3) [0,02–0,1] 99 (n = 2) [0,01] | 0,05 0,05 0,05 0,02 0,01 |
| Flurtamone LE GREN, 1994 | Homogenisieren mit Aceton (Gewebe) bzw. AcCN (Milch, Eier), Einengen zum wäßrigen Rückstand, C18 SPE-Kartusche, Eluent: AcCN (Eier) bzw. AcCN/Wasser (90:10), Aminopropyl SPE-Kartusche, Eluent: Aceton/DCM (10:90) | GC-ECD, Kapillarsäule DB-608, septum programmable injector | Rindfleisch Hühnerfleisch Eier Milch | 94 (v = 5, n = 6) 95 (v = 7, n = 6) 97 (v = 2, n = 6) [0,05 und 0,25] 95 (v = 4, n = 6) [0,01 und 0,05] | 0,05 0,05 0,05 0,01 |
| Primisulfuron-methyl BEIDLER und SHOFFNER, 1987 VAN GELUWE-BARVIR und BEIDLER, 1987 | Milch: Schütteln mit AcCN/Wasser (9:1); Eier, Gewebe: Homogenisieren mit Methanol/Wasser (9:1); Alle Proben: Waschen mit Hexan, nach Zugabe von 0,1 M Na ₂ CO ₃ und 2 M NaCl-Lösung Verteilung in Ethylacetat, nach Zugabe von Hexan Verteilung in Wasser/ges. NaCl-Lösung/30 % Ammoniaklösung (50:2:1), nach Ansäuern mit Essigsäure Verteilung in DCM, Alumina-A Sep Pak Kartusche, Eluent: AcCN/Methanol (85:15) | HPLC-UVD (234 nm), Zorbax ODS, AcCN/Phosphatpuffer pH 2,8 (56:44; für Milchproben: 54:46) | Milch Rind: Fleisch Fett Leber Huhn: Fleisch Fett/Haut Eier Leber | 95 (v = 6, n = 13) [0,01–0,5] 90 (v = 11, n = 8) 96 (v = 7, n = 8) 92 (v = 3, n = 5) 91 (v = 3, n = 4) 88 (v = 8, n = 8) 86 (v = 6, n = 4) 90 (v = 5, n = 5) [0,05–1,0] | 0,01 0,05 0,05 0,05 0,05 0,05 0,05 |
| Tebufenozid BURNETT et al., 1996 | Homogenisieren mit Methanol/Wasser (90:10) (Milch) bzw. Methanol/0,5 M HCl (70:30 für Leber, 90:10 für Fleisch/Niere); Milch: Zugabe von 10 % NaCl-Lösung, Waschen mit Hexan, Einengen; Allgemein: Zugabe von 10 % NaCl-Lösung, Verteilung in DCM, basische Aluminiumoxid-Säule, Eluent: Methanol/Ethylacetat (20:80), für Fleisch, Niere zusätzlich Envicarb Carbon SPE-Kartusche (Eluent: Methanol/Wasser (80:20); Fett: Waschen mit Hexan, nach Zugabe von 10 % NaCl-Lösung Verteilung in DCM, Waschen mit 1 % NaHCO ₃ -Lösung, Envicarb Carbon SPE-Kartusche (Eluent: Methanol/Wasser (80:20), basische Aluminiumoxid-Säule, Eluent: Ethylacetat/Hexan (20:80) | HPLC-UVD (240 nm oder 254 nm), Alltech oder Supelco C18, AcCN/Wasser (54:46); Absicherung: HPLC-MS, Adsorbosphere C18, 75 % Methanol in Wasser mit 0,2 % Essigsäure, Ionspray Interface, SIM: m/z 351 | Rind: Leber Fleisch/Niere Fett Milch | 93 (v = 11, n = 56) [0,01–2,0] 87 (v = 13, n = 37) 89 (v = 11, n = 28) [0,02–0,5] 88 (v = 13, n = 66) [0,02–1,0] | 0,01 0,02 0,02 0,02 |

BG: Bestimmungsgrenze, v: Variationskoeffizient (%), n: Zahl der Zusatzversuche, DCM: Dichlormethan, AcCN: Acetonitril

Konzentration von 0,05 mg/kg unter 50 %, bei einer Konzentration von 0,1 mg/kg wurden maximal 60 % wiedergefunden, erst bei einer Dotierungskonzentration von 0,5 mg/kg wurde ein Wert von 105 % erreicht (DEMIRBAS und SIEBERS, 1998b).

Bestimmung von Rückständen in Wasser

Mit den vorgelegten Methoden zur Bestimmung von Rückständen in Wasser muß der Grenzwert der Trinkwasserverordnung (0,1 µg/l für einen Pflanzenschutzmittelwirkstoff) überprüfbar sein.

In Tabelle 9 sind Angaben zu Probenextraktion, Bestimmungsprinzip, Wiederfindungsraten und Bestimmungsgrenze der Methoden zusammengestellt. Als relevanter Rückstand wird bei den genannten Wirkstoffen der unveränderte Wirkstoff ange-

sehen. Im Falle von Flufenacet und Primisulfuron-methyl können mit den HPLC-MS-MS-Methoden allerdings auch mehrere Metabolite bestimmt werden. Die Wasserproben werden in den meisten Fällen mit Hilfe von Festphasenextraktionskartuschen (C18-Phase) extrahiert, z. T. wird auch die Flüssig-flüssig-Verteilung mit einem Lösemittel verwendet. Auf zusätzliche Aufreinigungsschritte konnte bei Trinkwasserproben verzichtet werden. Störende Blindwerte sind bei der Methodenvalidierung nicht aufgetreten.

Bestimmung von Rückständen in Luft

Zur Bestimmung der Rückstände in Luft liegen Methoden für alle vorgestellten neuen Wirkstoffe vor. Es werden Adsorptionsröhrchen mit verschiedenen Sorbentien (Tenax, Styrol-Divinyl-

Tab. 8. Bestimmung von Rückständen in Boden

| Wirkstoff | Extraktion | Reinigung/Derivatisierung | Bestimmungsprinzip | Wiederfindungs- raten (%) [Zusätze in mg/kg] | BG (mg/kg) |
|--|--|---|---|--|------------------|
| AUTOR | | | | | |
| Dimethenamid BOURRY und HERTL, 1995 | Schütteln mit Methanol/ Wasser (6:4) | C18 Empore Extraction Disk, Eluent: Ethanol/0,05 M TBAHS in 0,34 % Phosphor- säure (7:3), Envi-Carb SPE, Eluent: Ethanol/0,005 M TBAHS in 0,34 % Phosphor- säure (7:3) | HPLC-DAD (234 nm), Zorbax SB-C18, Gradienten- elution AcCN/0,0025 M TBAHS in 1,7 % Phosphor- säure | 86 (v = 10, n = 22) [0,01–1,12] | 0,01 |
| Flufenacet BACHLECHNER und ALLMENDINGER, 1994 | Schütteln mit 0,1 M HCl/ AcCN (1:1) | – | HPLC-MS-MS, PRP-1, Gradientenelution 0,015 % HCl/AcCN/Methanol, Electrospray Ionization Interface, Precursor m/z 364, Product m/z 194, interner Standard <i>d</i> ₇ -Flufenacet | 97 (v = 6, n = 54) [0,01–0,62] (externer Standard in Matrix) 106 (v = 6, n = 54) [0,01–0,62] (interner Standard) | 0,01 0,01 |
| LEIMKÜHLER und MOORE, 1994 | Rühren mit 0,1 M HCl/ AcCN (1:1) | Verteilung in DCM, Florisil Sep Pak Kartusche, Eluent: AcCN | GC-MS, Kapillarsäule DB-5 MS, Splitless-Injektion, SIM: m/z 151, 211 | 111 (v = 7, n = 4) [0,005–0,025] | 0,005 |
| Flurtamone GUILLET und SIMONIN, 1992 | Rühren mit Wasser und Aceton (30 + 200) | C18 Mega Bond Elut Kartusche, Eluent: Wasser/AcCN (20:80), Aminopropyl Mega Bond Elut Kartusche, Eluent: DCM/Toluol (1:1) | GC-ECD, Kapillarsäule DB- 608, septum programmable injector | 92 (v = 11, n = 9) [0,005–0,05] | 0,005 |
| Primisulfuron-methyl FORRER und DOMANGE, 1991 | Schütteln mit Methanol/ Boratlösung pH 9 (80:20) | Nach Ansäuern mit Phosphor- säure ChemElut CE2050 Säule, Eluent: DCM/Hexan (80:20), Kieselgelsäule, Eluent: DCM/ Methanol (96:4) | HPLC-UVD (234 nm), Sä- lenschaltung: 1. PRP-1, Phosphatpuffer pH 7/AcCN (55:45), 2. Adsorbosphäre HS C18, Phosphatpuffer pH 2,3/AcCN (53:47), 3. Inertsil Phenyl, Phosphat- puffer pH 2,3/AcCN (51:49) | 84 (v = 6, n = 12) [0,0002 und 0,002] | 0,0002 |
| BEIDLER und SHOFFNER, 1986 | Schütteln mit AcCN/Wasser/ konz. NH ₃ - Lösung (90:8:2) | Waschen mit Toluol, nach Ansäuern mit Phosphorsäure Verteilung in DCM, Alumina Sep Pak Kartusche, Eluent: 15 % Methanol in AcCN | HPLC-UVD (234 nm), Zorbax-ODS, AcCN/0,02 M KH ₂ PO ₄ /0,02 M H ₃ PO ₄ (65:28:7) | 89 (v = 9, n = 12) [0,01–1,0] | 0,01 |
| BETHEM, 1991 | Schütteln mit 20 % Methanol in Phosphat- puffer pH 6,0 | Nach Ansäuern mit Phosphor- säure Verteilung in DCM und Ethylacetat | HPLC-MS-MS, Nova-Pak, Gradientenelution AcCN/ 0,2 M Ammoniumacetat, Thermospray Ionization Interface, Precursor m/z 271 oder 233, Product m/z 160 bzw. 199 | 92 (v = 11, n = 13) [0,0005–0,015] | 0,0005 |
| Tebufenozid SABEL, 1993 | Ultraschall- extraktion der angefeuchteten Probe mit 0,5 M HCl/Methanol (3:7) | Nach Zugabe von 5 % NaCl- Lösung Verteilung in DCM, Methylierung mit Dimethyl- sulfat/2 M NaOH, nach Zugabe von 5 % NaCl-Lösung und Einstellen auf pH 2–3 mit 6 M HCl Verteilung in DCM | GC-PND, widebore Kapillarsäule HP-1, on column Injektion | 95 (v = 5, n = 6) [0,01–0,4] | 0,01 |

BG: Bestimmungsgrenze, v: Variationskoeffizient (%), n: Zahl der Zusatzversuche, TBAHS Tetrabutylammoniumhydrogensulfat, DCM: Dichlormethan, AcCN: Acetonitril

benzol-Copolymer beziehungsweise XAD-2 mit Glasfaserfilter) verwendet.

Die mindestens zu erreichende Bestimmungsgrenze wird auf der Basis einer toxikologischen Größe wie der inhalativen subchronischen No-Observable-Adverse-Effect-Concentration (NOAEC) oder der duldbaren täglichen Aufnahme (DTA) ermittelt (BLACHA-PULLER et al., 1994). Ausgehend von den in Tabelle 2 aufgeführten DTA-Werten ergeben sich mindestens zu bestimmenden Konzentrationen C von 12 µg/m³ für Dimethenamid, 1,2 µg/m³ für Flufenacet, 9 µg/m³ für Flurtamone, 39 µg/m³ für Primisulfuron-methyl sowie 6 µg/m³ für Tebufenozid. In Tabelle 10 sind Angaben zu Probenahme (die Adsorbensmengen beziehen sich auf Sammel- und Kontrollphase), Desorption, Bestimmungsprinzip, Wiederfindungsraten und erreichter Bestimmungsgrenze zusammengestellt. Die Be-

stimmungsgrenze und die bei den Wiederfindungsraten aufgeführten Dotierungskonzentrationen beziehen sich auf die angegebenen Probenahmebedingungen. Eine Reinigung der Extrakte vor der Endbestimmung mit HPLC-UVD beziehungsweise GC-ECD sowie GC-PND erwies sich als nicht notwendig. Die Validierung der Methoden erfolgte für Dimethenamid, Flufenacet und Primisulfuron-methyl bei 35 °C/80 % relativer Feuchte, für Flurtamone bei 25 °C/30 % relativer Feuchte. Die Bestimmung von Tebufenozid wurde bei 20 °C/30 % relativer Feuchte sowie 35 °C/80 % relativer Feuchte validiert. Störende Blindwerte sind bei der Methodenvalidierung nicht aufgetreten. Außerdem konnte festgestellt werden, daß im Bereich der aufgeführten Dotierungskonzentrationen und Probenahmebedingungen der Durchbruch des Wirkstoffs in die Kontrollphase in allen Fällen unter 10 % lag.

Tab. 9. Bestimmung von Rückständen in Trinkwasser

| Wirkstoff AUTOR | Extraktion | Bestimmungsprinzip | Wiederfindungsraten (%) [Zusätze in µg/l] | BG (µg/l) |
|---|---|--|--|--------------|
| Dimethenamid SMITH und BADE, 1991 | SPE (C18), Eluent: Methanol/Wasser (85:15) | GC-PND, HP-5 widebore Kapillarsäule; oder GC-MS, HP-1 Kapillarsäule, SIM: m/z 154, 203, 230 | 100 (v = 9, n = 15) [0,1–1,0] | 0,1 |
| Flufenacet KÖNIG, 1997 | SPE (C18), Online Sample Preparator, Eluent: HPLC-Eluent | HPLC-UVD (240 nm), LiChrospher 100 RP18, Gradientenelution Acetonitril/ Wasser | 80 % Response des aufgearbei- teten Standards (0,5 µg/l) im Vergleich zur direkten Injektion, Wiederholbarkeit: v = 3, n = 10 [0,05] | 0,05 |
| BETHEM et al., 1995 | Nach Ansäuern mit 1 M HCl SPE (C18), Eluent: Methanol | HPLC-MS-MS, Inertsil ODS-2, Gradientenelution Wasser/Acetonitril jeweils mit 0,1 % HCOOH, Electrospray ionization Interface, Precursor: m/z 364, Product: m/z 194, interner Standard d ₇ -Flufenacet | 75 (v = 15, n = 7) (mit externem Standard) 95 (v = 2, n = 7) (mit internem Standard) [0,19] | 0,19 |
| Flurtamone MANLEY, 1992 | SPE (C18), Eluent: Methanol | HPLC-DAD (274 nm), Spherisorb ODS-2, Methanol/Wasser (7:3) | 98 (v = 15, n = 3) Trinkwasser 84 (v = 12, n = 11) Flußwasser [0,1–80] | 0,1 |
| Primisulfuron-methyl FORMICA und GIANNONE, 1988 | SPE (C18) nach Zugabe von Acetatpuffer pH 4,6 und 0,25 % Methanol, Eluent: Acetonitril | HPLC-UVD (240 nm), Säulenschaltung: 1. LiChrosorb RP18, 2. Nucleosil 100 C18, 0,03 M Phosphorsäure/Acetonitril (52:48) | 96 (v = 7, n = 8) [0,1 und 0,5] | 0,1 |
| BETHEM, 1991 | Nach Ansäuern mit Phosphorsäure Verteilung in Dichlormethan und Ethylacetat | HPLC-MS-MS, Nova-Pak, Gradienten- elution 0,2 M Ammoniumacetat/Aceto- nitril, Thermospray Ionization Interface, Precursor m/z 271 oder 233, Product m/z 160 bzw. 199 | 98 (v = 13, n = 22) [0,05–5,0] | 0,05 |
| Tebufenozid DEAKYNE et al., 1992 | Nach Zugabe von 10 % NaCl-Lösung Verteilung in Dichlormethan | HPLC-UVD (235 nm), Adsorbosphere C-18, 65 % Methanol in Wasser | 98 (v = 10, n = 10) [0,1–5,0] | 0,1 |

BG: Bestimmungsgrenze, v: Variationskoeffizient (%), n: Zahl der Zusatzversuche, SPE: Festphasenextraktion

Tab. 10. Bestimmung von Rückständen in Luft

| Wirkstoff AUTOR | Probenahme | Desorption | Bestimmungsprinzip | Wiederfindungsraten (%) [dem Zusatz entspre- chende Konzentrationen in µg/m ³] | BG (µg/m ³) (Probenahme- dauer, Proben- volumen) |
|---|---|-------------------------------------|--|---|---|
| Dimethenamid KETTNER et al., 1994 | Tenax-Adsorptions- röhrchen (100 mg/ 50 mg) | Toluol/Ultra- schallbehandlung | GC-PND, Kapillarsäule DB-5 | 95 (v = 6, n = 6) [1,4 und 35] | 1,4 (6 h, 720 l) |
| Flufenacet RIEGNER, 1995 | Tenax-Adsorptions- röhrchen (100 mg/50 mg) | AcCN/Ultra- schallbehandlung | HPLC-UVD (230 nm), LiChrospher RP18, Gradientenelution AcCN/Wasser | 96 (n = 2) [2,2 und 489] | 2,2 (6 h, 720 l) |
| Flurtamone JENDRZEJCZAK et al., 1993 | ORBO-44 Adsorp- tionsröhrchen (100 mg/ 50 mg Styrol-Divinyl- benzol-Copolymer) | Toluol/Schütteln | GC-ECD, Kapillarsäule DB-608, Septum programmable injector | 92 (v = 7, n = 4) [0,11–0,14] | 0,1 (8 h, 364–479 l) |
| Primisulfuron-methyl TRIBOLET, 1993 | OVS-Sorptions- röhrchen (Glasfaser- filter + XAD-2) | Methanol/Ultra- schallbehandlung | HPLC-UVD (240 nm), Nucleosil C18, 0,02 M Phosphorsäure/AcCN (36:64) | 90 (v = 8, n = 16) [20 und 200] | 20 (6 h, 180 l) |
| Tebufenozid REICHERT, 1994 | Tenax-Adsorptions- röhrchen (100 mg/ 50 mg) | Methanol | HPLC-UVD (235 nm), LiChrospher 100 RP18, Methanol/Wasser (75:25) | 89 (v = 19, n = 15) [1 und 100] | 1 (6 h, 468 l) |

BG: Bestimmungsgrenze, v: Variationskoeffizient (%), n: Zahl der Zusatzversuche, AcCN: Acetonitril

Literatur

Bei Interesse an den hier aufgeführten unveröffentlichten Berichten wende man sich an den entsprechenden Zulassungsinhaber (angegeben in Tab. 1) oder an die Biologische Bundesanstalt. Die Anschriften können dem aktuellen Pflanzenschutzmittelverzeichnis (BIOLOGISCHE BUNDESANSTALT, 1998) entnommen werden.

BACHLECHNER, G., H. ALLMENDINGER, 1994: Validated method for the determination of the herbicide FOE 5043 and its metabolites FOE 5043-alcohol, FOE 5043-oxalate and FOE 5043-sulfonic acid in soil using HPLC-MS-MS (Validation of Method RA-246/94), Method 00359, RA-399-94 (30. Mai 1994), unveröffentlichter Bericht, Bayer, Leverkusen.

BEIDLER, W. T., K. P. SHOFFNER, 1986: Determination of CGA-136872 in soil by high performance liquid chromatography, Method No. AG-498 (26. Februar 1986), unveröffentlichter Bericht, Ciba-Geigy, Greensboro.

BEIDLER, W. T., K. P. SHOFFNER, 1987: Determination of CGA-136872 in dairy and poultry tissues, eggs and milk by high performance liquid chromatography, Method No. AG-506 (16. Januar 1987), unveröffentlichter Bericht, Ciba-Geigy, Greensboro.

BETHEM, R. A., 1991: Determination of primisulfuron-methyl and its metabolites in water and soil by high performance liquid chromatography/mass spectrometry, Validation of Method CIGPSM1 (Ciba-Geigy Method No. AG-585), ALTA Study No. CIGNC01C-3 (9. September 1991), unveröffentlichter Bericht, ALTA Analytical Laboratory, El Dorado Hills.

BETHEM, R. A., R. G. PETERSON, W. LEIMKÜHLER, G. C. MATTERN, 1995: Determination of FOE 5043 and the alcohol, oxalate, thiodone and sulfonic acid metabolites in groundwater by high performance liquid chromatography electrospray tandem mass spectrometry (LC-ESI/MS/MS), ALTA Method No. AMFOE3 (22. Juni 1995), unveröffentlichter Bericht, ALTA Analytical Laboratory, El Dorado Hills.

BINNER, R., D. GOTTSCHILD, K. SCHINKEL, 1998: Persönliche Mitteilung: Informationen aus Zulassungsunterlagen.

BIOLOGISCHE BUNDESANSTALT FÜR LAND- UND FORSTWIRTSCHAFT, 1998: Pflanzenschutzmittelverzeichnis, Teile 1-7, 46. Auflage, Saphir Verlag, Ribbesbüttel.

BLACHA-PULLER, M., J. GOEDICKE, K.-H. LEIST, H.-G. NOLTING, J. PAULUHN, D. PICK, R. PFEIL, K. RIEGNER, J. SIEBERS, 1994: Analysenmethoden zur Bestimmung von Pflanzenschutzmittelrückständen in Luft, Nachrichtenbl. Deut. Pflanzenschutzd. **46**, 60-61.

BOURRY, R., P. HERTL, 1992: A method for the determination of dimethenamid (SAN 582 H) in animal tissues (muscle, fat, kidney, liver), eggs and milk, TDS-No. BS3428 (25. Januar 1992), unveröffentlichter Bericht, Sandoz Agro, Basel.

BOURRY, R., P. HERTL, 1995: A method for the determination of residues of dimethenamid in soil, Report No. TDS BS-4958 (27. März 1995), unveröffentlichter Bericht, Sandoz, Basel.

BURNETT, T. F., D. W. CHOO, J. CHEN, L. J. FILCHNER, G. NAGRO, K. KLEINERT, R. O. DEAKYNE, 1996: Tolerance enforcement method for RH-5992 and metabolites in animal commodities, Report No. TR 34-96-109 (7. August 1996), unveröffentlichter Bericht, Rohm and Haas, Spring House.

DEAKYNE, R. O., J. CHEN, S. S. STAVINSKI, 1992: Residue analytical method for RH-5992 in water. Technical Report No. TR 34-92-65 (26. August 1992), unveröffentlichter Bericht, Rohm and Haas, Spring House.

DEMIRBAS, N., J. SIEBERS, 1998a: Bestimmung der Retentionszeiten von Quinoclam, Diniconazol, Tebufenozid, Dimethenamid, Flurtamone, Triticonazol, Tetraconazol und Metconazol, Arbeitsbericht FC 1097-5A (5. Mai 1998), unveröffentlichter Bericht, BBA, Fachgruppe Chemische Mittelprüfung, Braunschweig.

DEMIRBAS, N., J. SIEBERS, 1998b: Anwendbarkeit der Multimethode S-19 online für die Wirkstoffe Dimethenamid, Quinoclam, Tetraconazol, Diniconazol, Metconazol, Triticonazol, Flurtamone, Tebufenozid, Arbeitsbericht FC 1097-5 (6. Mai 1998), unveröffentlichter Bericht, BBA, Fachgruppe Chemische Mittelprüfung, Braunschweig.

DEUTSCHE FORSCHUNGSGEMEINSCHAFT (Hrsg.): Rückstandsanalytik von Pflanzenschutzmitteln, Mitteilung VI der Senatskommission für Pflanzenschutz-, Pflanzenbehandlungs- und Vorratsschutzmittel, Methodensammlung der Arbeitsgruppe „Analytik“, 1. bis 11. Lieferung, VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim, 1991.

DIN, 1997: Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlamm-Untersuchung. Physikalische, chemische, biologische und bakteriologische Verfahren. Hrsg. von der Fachgruppe Wasserchemie der Gesellschaft Deutscher Chemiker in Gemeinschaft mit dem Normenausschuß Wasserwesen (NAW) im DIN Deutsches Institut für Normung e. V., Band V, 1-39. Lieferung 1997, VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim, Beuth Verlag, Berlin.

DOBRA, W., 1998: Persönliche Mitteilung: Informationen aus Zulassungsunterlagen.

EG, 1986: Richtlinie des Rates vom 24. Juli 1986 über die Festsetzung von Höchstgehalten an Rückständen von Schädlingbekämpfungsmitteln auf und in Lebensmitteln tierischen Ursprungs, 86/363/EWG, Amtsblatt der Europäischen Gemeinschaften, Nr. L 221, 7. August 1986.

EG, 1996: Richtlinie 96/46/EG der Kommission vom 16. Juli 1996 zur Änderung der Richtlinie 91/414/EWG des Rates über das Inverkehrbringen von Pflanzenschutzmitteln, Amtsblatt der Europäischen Gemeinschaften, Nr. L 214, 23. August 1996.

FISCHER, H., 1996: Flurtamone. Analytical method for the determination of its residues in samples of sunflower and in processed plant products of sunflower, A&M031/95 (26. September 1996), unveröffentlichter Bericht, A&M Labor für Analytik und Metabolismusforschung, Köln.

FISCHER, R., J. SIEBERS, 1997: Rückstandsanalytik neuer Pflanzenschutzmittelwirkstoffe. 1. Mitteilung: Aclonifen, Azoxystrobin, Buprofenzin, Metosulam, Pyrimethanil, Sulcotrion, Nachrichtenbl. Deut. Pflanzenschutzd. **49**, 246-254.

FISCHER, R., J. SIEBERS, M. BLACHA-PULLER, 1997: Methodenbuch Rückstandsanalytik. Kurzfassungen zur Bestimmung von Pflanzenschutzmitteln in Wasser, Mitt. Biol. Bundesanst. Land- Forstwirtschaft. Berlin-Dahlem **326**, 1-485.

FORMICA, G., C. GIANNONE, 1988: CGA 136872. Determination of residues of parent compound by high performance liquid chromatography (HPLC), REM 117.1 (15. Dezember 1988), unveröffentlichter Bericht, Ciba-Geigy, Basel.

FORRER, K., 1990: Primisulfuron (CGA 136872). Determination of residues of parent compound by liquid chromatography, REM 117.03 (29. Oktober 1990), unveröffentlichter Bericht, Ciba-Geigy, Basel.

FORRER, K., N. DOMANGE, 1991: Primisulfuron. Determination of residues of parent compound by liquid chromatography, REM 117.04 (25. Februar 1991), unveröffentlichter Bericht, Ciba-Geigy, Basel.

GENERAL INSPECTORATE FOR HEALTH PROTECTION: Analytical methods for pesticide residues in foodstuffs, Working Group „Ontwikkeling van Residuuanalysemethoden“, General Inspectorate for Health Protection, Dutch Ministry of Public Health, Welfare and Sport, 6th edition, 1996.

GOLDMANN, K., J. SIEBERS, 1997: GC-MS-Untersuchungen von Quinoclam, Diniconazol, Tebufenozid, Dimethenamid, Flurtamone, Triticonazol, Tetraconazol und Metconazol, Arbeitsbericht FC 1097-4 (10. November 1997), unveröffentlichter Bericht, BBA, Fachgruppe Chemische Mittelprüfung, Braunschweig.

GOULD, T. J., V. J. LEMKE, 1995: An analytical method for the determination of FOE 5043 residues in plant matrices, Bayer Report No. 106406 (11. Mai 1995), unveröffentlichter Bericht, Bayer, Stillewell.

GOULD, T. J., V. J. LEMKE, K. L. ZOLOTY, 1995: An analytical method for the determination of FOE 5043 residues in animal matrices, Report No. 106773 (10. April 1995), unveröffentlichter Bericht, Bayer, Stillewell.

GUILLET, M., B. SIMONIN, 1992: Flurtamone. Analytical method for the determination of residues in wheat (grain, straw and whole plant) and in soil, Method No. AR 94-92 (23. Oktober 1992), unveröffentlichter Bericht, Rhône-Poulenc, Lyon.

HÄNEL, R., J. SIEBERS, 1998: Leitlinie: Rückstandsanalytik für die Überwachung, Ber. Biol. Bundesanst. Land- und Forstwirtschaft. **43**, 1-23.

HOLZWARH, U., G. SCHULD, 1993: Gaschromatographische Bestimmung von Hoe 105540 (RH 5992) in Frucht und Verarbeitungsprodukten, AL013/92-0 (11. Februar 1993), unveröffentlichter Bericht, Hoechst, Frankfurt/Main.

JENDRZEJCZAK, N. H., M. M. MAESTRACCI, G. P. TURIER, 1993: Analytical method for the determination of flurtamone in air, Study No. 93-175 (23. Dezember 1993), unveröffentlichter Bericht, Rhône-Poulenc, Lyon.

KETTNER, R., J. C. KARAPALLY, M. LAUPER, 1994: Determination of dimethenamid in air, Report No. TDS BS 4339 (3. März 1994), unveröffentlichter Bericht, Sandoz, Basel.

KÖNIG, T., 1997: Methode zur Bestimmung von FOE 5043 in Trinkwasser durch HPLC mit on-line Festphasenextraktion, Methode 00489, MR-473/97 (9. September 1997), unveröffentlichter Bericht, Bayer, Leverkusen.

LE GREN, I., 1994: Flurtamone. Analytical method for the determination of residues in beef and poultry tissues, in milk and in eggs, Method AR 103-94 (E) (21. November 1994), unveröffentlichter Bericht, Rhône-Poulenc, Lyon.

LEIMKÜHLER, W. M., K. S. MOORE, 1994: Analytical method for the determination of FOE 5043 and two metabolites in soil, Miles Report No. 105167 (10. Februar 1994), unveröffentlichter Bericht, Miles, Stillewell.

LYNCH, M. R., 1995: Procedures for assessing the environmental fate and ecotoxicity of pesticides, SETAC-Europe.

MANLEY, J. D., 1992: Herbicides. RE-40885. Analytical method for the determination of residues in ground water, Project ID. P92/190 (Mai 1992), unveröffentlichter Bericht, Rhône-Poulenc, Ongar.

NIOSH, 1996: Manual of Analytical Methods, 4th ed. 1994, 1st supp. 1996, National Institute for Occupational Safety and Health (Cincinnati, Ohio), Government Printing Office, Washington DC.

OSHA: Analytical Methods Manual, Occupational Safety and Health Administration, OSHA Publication Office, US Department of Labor, Washington DC.

REICHERT, N., 1994: Methodenentwicklung und -validierung zur Bestimmung von Hoe 105540 in Luft, RCC Projekt 484300 (7. Oktober 1994), unveröffentlichter Bericht, RCC Umweltchemie, Roßdorf.

RIEGNER, K., 1995: Method for the determination of FOE 5043 in air, Methode Nr. 00410, MR-798/95 (19. Juli 1995), unveröffentlichter Bericht, Bayer, Leverkusen.

RÖDEL, W., J. SIEBERS, 1998: Analytik von Pflanzenschutzmitteln in Luft. Methodenkurzfassungen, Mitt. Biol. Bundesanst. Land- Forstwirtschaft. Berlin-Dahlem, **355**, 1–229.

SABEL, J., 1993: Gaschromatographische Bestimmung von Hoe 105540 (RH-5992) und Metaboliten in Boden, Bericht Nr. 239-93(B) (9. September 1993), unveröffentlichter Bericht, Hoechst, Frankfurt/Main.

SACK, S., 1998: CGA 136872 (Primisulfuron): Some basic LC-MS experiments using atmospheric pressure ionization (16. Oktober 1998), unveröffentlichter Bericht, Novartis Crop Protection, Residue Analysis ICP 6.33, Basel.

SCHMIDT, F., 1995: Testing of DFG method S19 for the determination of residues of dimethenamid in corn, Final report SAN-9502, Az. 31326/95 (18. April 1995), unveröffentlichter Bericht, Dr. Specht und Partner, Hamburg.

SEYM, M., 1995a: Analytical method for the determination of the total residue of FOE 5043 in plant materials, Method No. 00346, Report No. MR-981/95 (8. September 1995), unveröffentlichter Bericht, Bayer, Leverkusen.

SEYM, M., 1995b: Modification M001 of method 00418 for the determination of FOE 5043 residues in animal matrices, Report No. MR-1118/95 (17. November 1995), unveröffentlichter Bericht, Bayer, Leverkusen.

SMITH, K., T. BADE, 1991: Determination of SAN-582H in water, Method AM-0853-0491-0 (8. April 1991), unveröffentlichter Bericht, Sandoz.

SPECHT, W., S. PELZ, W. GILSBACH, 1995: Gas-chromatographic determination of pesticide residues after clean-up by gel-permeation chromatography and mini-silica gel-column chromatography, Fresenius J. Anal. Chem. **353**, 183–190.

TILLKES, M., 1995: Testing of DFG method S19 for the determination of residues of Hoe 105540 in apple (fruit, juice, sauce, pomace) and vine (fruit, must, wine), Project AGD-9416, Az. 28607/94 (22. März 1995), unveröffentlichter Bericht, Dr. Specht und Partner, Hamburg.

TRIBOLET, R., 1993: Primisulfuron (CGA 136872). Sampling of air and determination of residues of parent compound by high performance liquid chromatography, REM 117.06 (28. April 1993), unveröffentlichter Bericht, Ciba-Geigy, Basel sowie TRIBOLET, R., 1998: Validation of method REM 117.06 by analyses of fortified air sampling tubes for primisulfuron-methyl and evaluation of recoveries. Report on Special Study 303/98 (3. Juli 1998), unveröffentlichter Bericht, Novartis Crop Protection, Basel.

VAN GELUWE-BARVIR, K., T. BEIDLER, 1987: Addendum to AG-506: Substitution of acetonitrile for method for extraction of CGA-136872 residues from milk, Method No. AG-506A (30. Juni 1987), unveröffentlichter Bericht, Ciba-Geigy, Greensboro.

VDLUFA, 1996: Methodenbuch. Band VII. Umweltanalytik, 1. Teillieferung 1996, VDLUFA-Verlag, Darmstadt.

Zur Veröffentlichung angenommen: 3. August 1998

Kontaktanschrift: Dr. Johannes Siebers, Biologische Bundesanstalt für Land- und Forstwirtschaft, Fachgruppe Chemische Mittelprüfung, Messeweg 11/12, D-38104 Braunschweig

Nachrichtenbl. Deut. Pflanzenschutzd., **51** (5), S. 114–118, 1999, ISSN 0027-7479.
© Eugen Ulmer GmbH & Co., Stuttgart

Biologische Bundesanstalt für Land- und Forstwirtschaft, Institut für Nematologie und Wirbeltierkunde, Münster

Untersuchungen über die abschreckende Wirkung von gefärbtem Saatgut auf Vögel

Studies on the repellent effect of dyed seed to birds

Von Hubert Gemmeke

Zusammenfassung

Gefärbtes Futter kann auf Vögel abschreckend wirken. Untersuchungen mit verschiedenen Farben haben unterschiedliche und teilweise widersprüchliche Ergebnisse geliefert. Deshalb wurden Gehege- und Freilandversuche durchgeführt, um die repellierende Wirkung gefärbten Saatguts bei mehreren heimischen Vogelarten zu untersuchen. Dabei wurden durch Lebensmittelfarben nach dem Sakrustverfahren gefärbte Sonnenblumensamen, Mais- und Winterrapsaatgut sowie Dari- (*Sorghum vulgare* L.) und Kardisamen (*Carthamus tinctorius* L.) verwendet. Futterwahlversuche mit Haustauben, Japanwachteln, Saat- und Rabenkrähen, Dohlen, Elstern und Fasanen haben gezeigt, daß gefärbte Körner entweder gar nicht oder nur in geringer Menge (ca. 10 %) gefressen werden. Von den getesteten Farben wirkte keine besonders abschreckend. Wenn zusätzliches Futter nicht zur Verfüg-

ung stand und die Vögel hungrig waren, nahmen sie gefärbte Körner auch in größerer Menge auf. Da zur Saatzeit von Mais, Raps und Sonnenblumen im späten Frühjahr und Sommer gewöhnlich genügend alternatives Futter vorhanden ist, kann die Saatgutfärbung in vielen Fällen einen ausreichenden Schutz vor Vogelfraß bieten.

Stichwörter: Vogelrepellent, Saatgutfärbung

Abstract

Seeds that are artificially coloured can lose their appeal to birds. Experiments to establish this have given inconsistent and at times contradictory results. Therefore, trials were conducted to establish the reaction of locally occurring birds, in captivity and in