

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

Rückstandsanalytik neuer Pflanzenschutzmittelwirkstoffe

3. Mitteilung: Clomazone, Cyprodinil, Fluquinconazol, Pymetrozin, Quinoxifen*)

Residue analysis of new pesticides

3rd communication: clomazone, cyprodinil, fluquinconazole, pymetrozine, quinoxifen

Von Ralf Hänel, Ralf Fischer und Johannes Siebers

Zusammenfassung

Es werden neue Wirkstoffe vorgestellt, die in Pflanzenschutzmitteln enthalten sind, welche zwischen März 1997 und Juli 1997 in Deutschland erstmalig zugelassen wurden. Neben ausgewählten physikalisch-chemischen Daten werden rückstandsanalytische Methoden zur Bestimmung der Wirkstoffe Clomazone, Cyprodinil, Fluquinconazol, Pymetrozin und Quinoxifen in Erntegütern, Lebensmitteln pflanzlichen und tierischen Ursprungs, Boden, Wasser sowie Luft einschließlich Bestimmungsgrenzen und Wiederfindungsraten aus Zusatzversuchen im Überblick dargestellt. Außerdem werden relative Retentionszeiten sowie massenspektrometrische Daten angegeben.

Stichwörter: Rückstandsanalytik, Pflanzenschutzmittel, Clomazone, Cyprodinil, Fluquinconazol, Kieselgur, Pymetrozin, Quinoxifen, (Z,Z)-3,13-Octadecadienylacetat, Erntegüter, Lebensmittel, Boden, Wasser, Luft

Abstract

New active substances are presented which are contained in plant protection products authorized in Germany between March 1997 and July 1997 for the first time. A review is given of selected physical-chemical data and residue analytical methods for the determination of clomazone, cyprodinil, fluquinconazole, pymetrozine, and quinoxifen 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.

Key words: Residue analysis, plant protection products, pesticides, clomazone, cyprodinil, fluquinconazole, kieselguhr, pymetrozine, quinoxifen, (Z,Z)-3,13-octadecadienylacetate, crops, food, soil, water, air

Einleitung

Nach § 12 Abs. 3 Pflanzenschutzgesetz müssen im Rahmen des Zulassungsverfahrens für Pflanzenschutzmittel Analysemethoden zur Bestimmung von Pflanzenschutzmittelrückständen ein-

gereicht werden. Entsprechend der amtlichen Begründung sollen diese Methoden der Lebensmittelüberwachung und der betroffenen Wirtschaft zur Verfügung stehen. Nähere Einzelheiten zu den Datenanforderungen an die Methoden sind in § 1 der Pflanzenschutzmittelverordnung, in der BBA-Richtlinie I, 1-2 (BIOLOGISCHE BUNDESANSTALT, 1990), sowie späteren Publikationen erläutert (BLACHA-PULLER und SIEBERS, 1992; BLACHA-PULLER et al., 1994; SIEBERS et al., 1995). Im allgemeinen müssen Analysemethoden für Rückstände in Erntegütern, Lebensmitteln pflanzlicher und tierischer Herkunft sowie für Boden, Wasser und Luft vorgelegt werden. Im Rahmen der Richtlinie 91/414/EWG werden die Datenanforderungen an die Methoden und Bewertungsgrundsätze innerhalb der EU harmonisiert. Dies hat Auswirkungen auf die Anforderungen in nationalen Zulassungsverfahren.

Der vorliegende Beitrag setzt eine Publikationsreihe fort, die einen Überblick über rückstandsanalytische Methoden für neue Wirkstoffe gibt, welche in erstmalig in Deutschland zugelassenen Pflanzenschutzmitteln enthalten sind. In der ersten Veröffentlichung (FISCHER und SIEBERS, 1997) wurden auch allgemeine Fragen zu den im Zulassungsverfahren eingereichten Methoden diskutiert. Die zweite Mitteilung dieser Reihe gibt einen Überblick über neue Wirkstoffe im Zeitraum vom Dezember 1996 bis März 1997.

Wirkstoffdaten

Zwischen dem 14. März 1997 und dem 3. Juli 1997 wurden in der Bundesrepublik Deutschland Pflanzenschutzmittel erstmalig zugelassen, welche die in Tabelle 1 mit den entsprechenden Wirkungs- und Anwendungsbereichen genannten neuen Wirkstoffe enthalten. Die Strukturformeln der Wirkstoffe können der Abbildung 1 entnommen werden. Weitergehende Informationen über die Zulassung, Anwendung und Auflagen werden in den Pflanzenschutzmittelverzeichnissen der BBA veröffentlicht, 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 chemisch-physikalischen Eigenschaften, zur Wirkung und Anwendung, zum Verbleib und zu Auswirkungen im Naturhaushalt enthalten.

Der in Tabelle 1 aufgeführte Wirkstoff (Z,Z)-3,13-Octadecadienylacetat ist ein Pheromon, das im Kernobstanbau zur Bekämpfung des Apfelglasflüglers eingesetzt wird. Dieser Sexuallockstoff wird kontinuierlich freigesetzt, um durch die Verwirrung des Duftkompasses der männlichen Tiere eine paa-

*) 2. Mitteilung: Nachrichtenbl. Deut. Pflanzenschutzd. 50 (1), 1998, 5–13.

Tab. 1. Neue Wirkstoffe in erstmalig zugelassenen Pflanzenschutzmitteln (14. März 1997–3. Juli 1997)

Wirkstoff	BBA-Nr.	CAS-Nr.	Wirkungsbereich	Anwendungsbereich	Mittel	Zulassungsinhaber
Clomazone	0864	81777-89-1	Herbizid	Ackerbau (Winterraps)	CIRRUS 50 WP	FMC Europe
Cyprodinil	0907	121552-61-2	Fungizid	Ackerbau (Getreide)	Solitär	Novartis Agro
Fluquinconazol	0845	136426-54-5	Fungizid	Weinbau	Castellan	Hoechst Schering AgrEvo
Kieselgur	0923		Insektizid	Vorratsschutz	SILICO-SEC	CHEMBICO
Pymetrozin	0929	123312-89-0	Insektizid	Hopfenbau	Plenum	Novartis Agro
Quinoxifen	0915	124495-18-7	Fungizid	Ackerbau (Getreide)	Fortress	DowElanco
(Z,Z)-3,13-Octadecadienylacetat	0926	53120-27-7	Pheromon	Obstbau	RAK 7	BASF

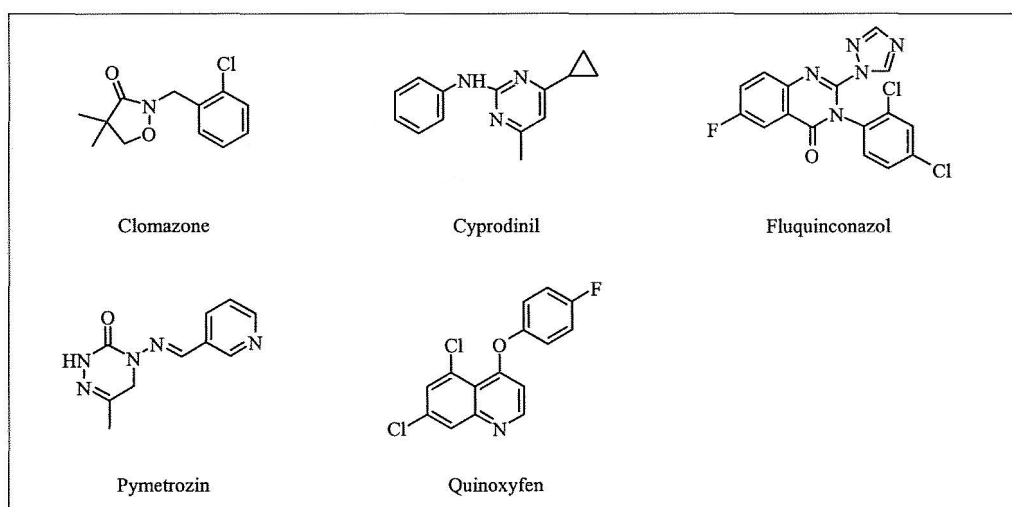


Abb. 1. Strukturformeln neuer Wirkstoffe in erstmalig zugelassenen Pflanzenschutzmitteln (14. 3. 97–3. 7. 97).

rungsstörende Wirkung zu erzielen. Die Pheromonkonzentration in der Luft liegt innerhalb der Anlagen bei wenigen $\mu\text{g}/\text{m}^3$ und stellt keine Gefährdung für Anwender, Betriebspersonal oder Anwohner dar, so daß eine Methode zur Überwachung der Luft nicht erforderlich ist.

Der Wirkstoff Kieselgur wird in Getreidelägern zur Bekämpfung von Vorratsschädlingen als Staub angewandt. Zur Überwachung des Luftgrenzwertes von $4 \mu\text{g}/\text{m}^3$ für amorphe Kieselsäuren (ANONYM, 1995) stehen gravimetrische Methoden zur Verfügung (ANONYM, 1997, ANONYM, 1992).

Eine Höchstmenge für Lebensmittel ist für die Wirkstoffe Kieselgur und (Z,Z)-3,13-Octadecadienylacetat nicht vorgesehen.

Ebenso ist die Überwachung dieser Wirkstoffe in Trinkwasser ohne Bedeutung. Daher werden in dieser Arbeit keine rückstandsanalytischen Methoden für diese Wirkstoffe vorgestellt.

In Tabelle 2 sind physikalisch-chemische Daten der Wirkstoffe zur Löslichkeit in Wasser, dem Octanol-Wasser-Verteilungskoeffizienten sowie zur Hydrolyse und zur Photostabilität in Wasser neben Summenformel und Molmasse zusammengestellt. Die Photostabilität in Wasser im Sonnenlichtspektrum ist nach SETAC (LYNCH, 1995) angegeben. In dieser Veröffentlichung werden Substanzen als instabil eingestuft, wenn der DT_{50} -Wert kleiner als 1 Tag ist. Liegt der Wert über 4 Tagen, wird der Stoff als stabil bezeichnet, bei einem DT_{50} von 1 – 4 Tagen als mäßig

Tab. 2. Daten zu den neuen Wirkstoffen (DOBRAT, 1997; BINNER, GOTTSCHILD, KLOSKOWSKI, 1997)

Wirkstoff	Summenformel Molmasse (g/mol)	DTA (mg/kg KG)	Wasserlöslichkeit bei 25 °C (mg/l)	$\log P_{ow}$	Hydrolyse Halbwertszeit pH 5–9, 20 °C	Photostabilität in Wasser
Clomazone	$\text{C}_{12}\text{H}_{14}\text{ClNO}_2$ 239,7	0,043	1100 (20 °C)	2,5	> 30 d	stabil
Cyprodinil	$\text{C}_{14}\text{H}_{15}\text{N}_3$ 225,3	0,03	13	4,0	> 30 d (25 °C)	stabil
Fluquinconazol	$\text{C}_{16}\text{H}_8\text{Cl}_2\text{FN}_5\text{O}$ 376,2	0,005	1,2 (20 °C, pH 6,6)	3,2	> 30 d (pH 5) 22 d (pH 7) 8 h (pH 9) (25 °C)	stabil
Pymetrozin	$\text{C}_{10}\text{H}_{11}\text{N}_6\text{O}$ 217,2	0,006	290	-0,18	5–12 d (pH 5) > 30 d (pH 7 + 9) (25 °C)	mäßig stabil
Quinoxifen	$\text{C}_{15}\text{H}_8\text{Cl}_2\text{FNO}$ 308,1	0,2	0,047	4,7	> 30 d	instabil
(Z,Z)-3,13-Octadecadienylacetat	$\text{C}_{20}\text{H}_{36}\text{O}_2$ 308,5		0,24	7,9		

DTA: duldbare tägliche Aufnahme gemäß BgVV

stabil. 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 Dampfdrücke bei 20 °C bzw. 25 °C betragen $1,92 \cdot 10^{-4}$ hPa für Clomazone, $3,5 \cdot 10^{-6}$ hPa für Cyprodinil, $6,4 \cdot 10^{-11}$ hPa für Fluquinazol, $4,2 \cdot 10^{-8}$ hPa für Pymetrozin und $1,2 \cdot 10^{-7}$ hPa für Quinoxifen. Der Dampfdruck des Pheromons beträgt $1,8 \cdot 10^{-6}$ hPa (DOBRAT, 1997). Cyprodinil, Fluquinconazol und Quinoxifen sind in organischen Lösungsmitteln wie Aceton und Toluol gut löslich (> 10 g/l). Zusätzlich ist Cyprodinil gut löslich in Hexan. Pymetrozin zeigt dagegen nur eine mäßige Löslichkeit (Toluol 0,034 g/l, Aceton 0,094 g/l, Ethanol 2,4 g/l, Hexan < 0,001 g/l). Clomazone ist mit > 200 g/l gut löslich in Cyclohexan (DOBRAT, 1997).

Allgemeines zu den Analysenmethoden

Für die Wirkstoffe Clomazone, Cyprodinil, Fluquinconazol, Pymetrozin und Quinoxifen wurden Kenndaten für die gaschromatographische Bestimmung mit verschiedenen Kapillarsäulen und Detektoren ermittelt. In Tabelle 3 sind die relativen Retentionszeiten und die Detektorsignale, jeweils bezogen auf Parathion, zusammengestellt. Wenn das Detektorsignal des betreffenden Wirkstoffs bei derselben Konzentration 10–50 % des Parathionsignals betrug, ist dies durch ++ gekennzeichnet. Eine höhere beziehungsweise niedrigere Signalintensität wird dementsprechend durch die Angaben +++ oder + dargestellt. Die Retentionsdaten wurden mit dem Gaschromatographen 5890 II unter folgenden Bedingungen ermittelt: PND, Splitless-Injektion, Kapillarsäule OV 1 (Fa. Sato, Länge 30 m, innerer Durchmesser 0,25 mm, Filmdicke 0,25 µm), Temperaturprogramm: 60 °C (1 min), 10 °C/min, 220 °C (20 min) beziehungsweise ECD und PND, Gerstel-Kaltaufgabesystem, Kapillarsäule HP 1701 (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, 230 °C (1 min). Die Retentionszeiten von Parathion betragen 17,49 min beziehungsweise 21,38 min.

In Tabelle 4 sind die massenspektrometrischen Daten der neuen Wirkstoffe angegeben, die mit dem HP-Quadrupolgerät 5973 (EI) bei 70 eV aufgenommen wurden. Diese Daten sind von Bedeutung zur Absicherung von positiven Befunden. Für HPLC-Methoden, wie die VDLUFA-Multimethode für Boden oder die

DIN-Multimethode für Trinkwasser, sind UV-spektrometrische Daten wichtig. Maxima und deren Intensität sind, soweit bekannt, in Tabelle 4 zusammengestellt. Die UV-Spektren wurden in Methanol aufgenommen.

Die im folgenden zusammengestellten 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 aufgeführt sind. Zur Extraktion werden Verfahren und verwendete Lösemittel genannt, einzelne Schritte der Aufreinigung einschließlich Derivatisierung werden beschrieben. Zum Bestimmungsprinzip werden Trenn- und Detektionssysteme 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. Als Bestimmungsgrenze (BG) wird die niedrigste untersuchte Konzentration angesehen, bei der Wiederfindungsraten erzielt wurden, die bei einer relativen Standardabweichung von $\leq 20\%$ im Mittel zwischen 70 und 110 % lagen (EG, 1996).

Zu einzelnen Probematerialien bestehen noch Datenlücken. Dies kann dadurch begründet sein, daß die entsprechenden Zulassungsanträge eingereicht worden sind, bevor die Datenforderungen verbindlich wurden (1. Januar 1995 bei Luftmethoden und 1. Juni 1995 bei Methoden für Lebensmittel tierischen Ursprungs).

Bestimmung von Rückständen in Pflanzen und Lebensmitteln pflanzlicher Herkunft

Die rückstandsanalytischen Methoden sollen eine Überwachung der in der Rückstands-Höchstmengenverordnung festgelegten Werte ermöglichen. Die Überwachung der in der Rückstandsdefinition festgelegten Verbindungen wird, sofern möglich, sinnvollerweise mit Multimethoden durchgeführt. Für die Bestimmung von Clomazone, Cyprodinil, Fluquinconazol, Pymetrozin und Quinoxifen ist die Anwendbarkeit der von der DEUTSCHEN FORSCHUNGSGEMEINSCHAFT (1991) veröffentlichten Methode S19 sowie der dichlormethanfreien Online-Version (SPECHT et al., 1995) untersucht worden. In den genannten Fällen ist der unveränderte Wirkstoff als relevanter Rückstand anzusehen.

Tab. 3. Gaschromatographische Daten zu den neuen Wirkstoffen (ROGGE und SIEBERS, 1997)

Wirkstoff	relative Retentionszeiten (Referenz: Parathion)		Eignung von GC-Detektoren	
	OV1	HP 1701	PND	ECD
Clomazone	0,85	0,78	++	+
Cyprodinil	1,04	0,93	+++	++
Fluquinconazol	2,10	2,54	++	+++
Pymetrozin	1,12	1,45	+	–
Quinoxifen	1,31	1,41	+	+++

Angaben zu Säulen, Temperaturprogramm, Retentionszeiten Parathion, siehe Text

Tab. 4. Massenspektrometrische und UV-spektrometrische Daten zu den neuen Wirkstoffen (GOLDMANN und SIEBERS, 1997, DOBRAT, 1997)

Wirkstoff	Hauptfragmente m/z (Intensitäten)	Maxima im UV-Spektrum in nm (ϵ_{\max})
Clomazone	125 (100), 127 (38), 138 (6), 204 (98), 239 (1)	196, 211sh
Cyprodinil	77 (14), 208 (10), 210 (19), 224 (100), 225 (95)	270 (29800)
Fluquinconazol	108 (14), 286 (5), 313 (7), 340 (100), 375 (2)	205, 230sh
Pymetrozin	98 (100), 105 (29), 113 (51), 132 (18), 217 (6)	245 (9500), 299 (20500)
Quinoxifen	133 (8), 208 (7), 237 (100), 272 (49), 307 (42)	237 (64900), 297 (9490)

Angaben zu den Meßbedingungen siehe Text, sh = Schulter

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

Wirkstoff Autor	Erntegut	Wiederfindungsraten (%) [Zusätze in mg/kg]	BG (mg/kg)
Clomazone ROGGE, SIEBERS, 1997	Kopfsalat	96 (v = 20, n = 11) [0,02 und 0,2]	0,02**
Cyprodinil KISSLING, 1995 ROGGE, SIEBERS, 1997	Weizen (Korn) Kopfsalat	89 (v = 1, n = 4) [0,05 und 0,5] 92 (v = 16, n = 19) [0,01–0,2]	0,05 0,01
Fluquinconazol TILLKES, 1993	Weizen Korn Stroh Weinbeeren Äpfel	97 (v = 11, n = 6) 92 (v = 10, n = 6) 98 (v = 5, n = 6) 92 (v = 13, n = 6) [0,05 und 0,5]	0,05 0,05 0,05 0,05
ROGGE, SIEBERS, 1997	Kopfsalat	97 (v = 6, n = 8) [0,05 und 0,2]	0,05**
Quinoxifen SCHMIDT, 1995	Weizen Korn Stroh Gerste Korn Stroh Melone (Mark) Mark Gurke (Mark) Mark Kürbis (Mark) Mark Weinbeeren Erdbeeren	96 (v = 4, n = 4) 93 (v = 6, n = 4) 91 (v = 7, n = 4) 92 (v = 10, n = 4) 96 (v = 1, n = 4) 94 (v = 4, n = 4) 97 (v = 3, n = 4) 81 (v = 7, n = 4) 78 (v = 10, n = 4) [0,01 und 0,5]	0,01 0,01 0,01 0,01 0,01 0,01 0,01 0,01 0,01 0,01 0,01 0,01 0,01 0,01 0,01 0,01
ROGGE, SIEBERS, 1997	Kopfsalat	101 (v = 8, n = 14) [0,02 und 0,2]	0,02**

* Zusatz von NaHCO₃ bei der Extraktion notwendig

** Online-Version

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

In Tabelle 5 sind Angaben zu Bestimmungsgrenzen und Wiederfindungsraten sowie den untersuchten Erntegütern bei der Validierung der Multimethode S19 für die Bestimmung von Cyprodinil, Fluquinconazol und Quinoxifen zusammengestellt. Die Endbestimmung wurde mit GC-PND (Cyprodinil mit Kapillarsäule HP-5, Fluquinconazol mit Kapillarsäule DB-1) und GC-ECD (Quinoxifen in Gurke, Kürbis, Weinbeeren und Erdbeeren mit Kapillarsäule DB-1) beziehungsweise wegen überlagernder Matrix-Peaks mit GC-MS (Quinoxifen in Getreide und Melone mit Kapillarsäule HP-5 MS, SIM: m/z = 237) durchgeführt. Bei der Aufreinigung mit Mini-Kieselgelsäule finden sich Clomazone, Cyprodinil und Quinoxifen in Eluat 3, Fluquinconazol in Eluat 3 und 4 (Toluol/Aceton 95:5 beziehungsweise 8:2). Bei der Bestimmung von Cyprodinil in Weizenkörnern konnte auf den Reinigungsschritt mit Kieselgelsäule auch verzichtet werden (mittlere Wiederfindungsrate 87 %, v = 1 %, n = 4). Bei der Bestimmung von Quinoxifen in Erdbeeren wurden erst nach Zugabe von Natriumhydrogencarbonat vor der Extraktion akzeptable Wiederfindungsraten erhalten. Die Bestimmung störende Blindwerte sind bei allen drei Wirkstoffen nicht aufgetreten.

Clomazone wurde mit der Online-Version der S19-Methode bestimmt. Die Endbestimmung erfolgte mittels GC-PND (Kapil-

larsäule HP-1701). Bei vier Zusätzen von 0,01 mg/kg zu Kopfsalat betrug die mittlere Wiederfindungsrate 125 % (v = 22 %). Auch bei der vorgeschlagenen Bestimmungsgrenze von 0,02 mg/kg lag der Variationskoeffizient außerhalb des Sollbereiches (v = 22 %, n = 5; ROGGE, SIEBERS, 1997).

Bei Zusatzversuchen mit Salat zeigte sich, daß die S19-Methode für die Bestimmung von Pymetrozin nicht geeignet ist (WALSER, 1996). Bei der Flüssig-flüssig-Verteilung in Dichlormethan/Aceton/wäßriger NaCl-Lösung fanden sich 46 % des Wirkstoffs in der Wasserphase und 37 % in der organischen Phase. Von der Kieselgel-Säule ließen sich mit Eluent 5 (Aceton) nur 17 % des Wirkstoffs eluieren. Insgesamt wurden für die Methode ohne Kieselgel-Aufreinigung bei Zusätzen von 0,02–0,2 mg/kg Wiederfindungsraten zwischen 8 und 46 % erhalten.

Für alle fünf Wirkstoffe liegen Einzelmethoden zur Rückstandsanalytik vor, die in Tabelle 6 dargestellt sind. Für Cyprodinil und Pymetrozin existieren auch Methoden für Metabolite, die allerdings nach der Rückstandsdefinition nicht relevant sind (DIETERLE, 1993; TRIBOLET, 1995a).

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 Clomazone, Cyprodinil, Fluquinconazol, Pymetrozin und Quinoxifen vor. Als relevanter Rückstand wird in allen Fällen allein der Wirkstoff angesehen. In Tabelle 7 sind Angaben zu Extraktion, Reinigung, Bestimmungsprinzip, untersuchter Matrix, Wiederfindungsraten und Bestimmungsgrenze der Methoden zusammengestellt. Zur Endbestimmung werden – mit Ausnahme für Clomazone – ähnliche Trenn- und Detektionssysteme eingesetzt wie bei der Rückstandsbestimmung in Erntegütern. Störende Blindwerte wurden bei der Methodenvalidierung der genannten Wirkstoffe 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 (BLACHA-PULLER und SIEBERS, 1992; EG, 1996). In Tabelle 8 sind Angaben zu Probenextraktion, Reinigung, Bestimmungsprinzip, Wiederfindungsraten und Bestimmungsgrenze der Methoden zusammengestellt.

Mit den dort angegebenen Methoden können auch im Boden entstehende Hauptmetabolite bestimmt werden. Diese sind 4-Cyclopropyl-6-methyl-pyrimidin (CGD 249287), welches aus Cyprodinil entsteht, sowie der Dionmetabolit von Fluquinconazol und das von Quinoxifen abgeleitete 3-Hydroxyquinoxifen. Störende Blindwerte wurden bei der Untersuchung nicht dotierter Bodenproben nicht festgestellt.

Für die Bestimmung des Wirkstoffs Quinoxifen wurde auch die DFG-Multimethode S19 validiert (SCHMIDT, 1995). Die Endbestimmung wurde mit GC-ECD und einer Kapillarsäule DB-1 durchgeführt, die mittlere Wiederfindungsrate lag bei 93 % (v = 3 %, n = 4).

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) über-

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

Wirkstoff AUTOR	Extraktion/Reinigung	Bestimmungs- prinzip	Erntegut	Wiederfindungs- raten (%) [Zusätze in mg/kg]	BG (mg/kg)
Clomazone McKENZIE, 1993	Homogenisieren mit Ethylacetat; Extraktion in Acetonitril, Waschen mit Hexan, Florisil-Reinigung, Elution mit Ethylacetat/Hexan (10:90)	GC-PND, Kapillarsäule DB-608, On-column-Injektion	Rapssamen	102 (v = 3, n = 3) [0,02]	0,02
PERCEL, MOLLARD, 1993	Sauer Hydrolysieren mit verd. HCl: Extraktion mit Hexan, Waschen mit NaHCO ₃ -Lsg., Florisil-Reinigung, Elution mit Ethylacetat/Hexan (20:80)	GC-MS, Kapillarsäule HP1	Raps (Samen, Pflanze)	97 (v = 12, n = 6) [0,01–0,1]	0,01
Cyprodinil DIETERLE, 1989 <i>incl. Appendix/ Microcol. HPLC</i>	Pflanzenmaterial: Schütteln mit Methanol/Wasser (8:2); Nach Zugabe von 1 M HCl SPE (SCX), Elution mit Methanol/25 % Ammoniak (95:5)	HPLC-UVD (270 nm), Nucleosil 100 5C18, Methanol/ Wasser (7:3)	Weizen, Gerste Korn Stroh Weinbeeren Wein Tomaten Äpfel, Kirschen, Aprikosen	97 (v = 5, n = 12) [0,04 und 0,2] 90 (v = 8, n = 17) [0,1 und 0,5] 90 (v = 8, n = 14) [0,02 und 0,01] 93 (v = 9, n = 10) [0,01 und 0,05] 89 (v = 9, n = 8) 95 (v = 3, n = 8) [0,04 und 0,2]	0,04 0,1 0,02 0,01 0,04 0,04
Fluquinconazol CHAMBERS, SNOWDON, 1992	Früchte: Homogenisieren mit Aceton; Wein: Einengen; Extraktion in Hexan, Kieselgelreinigung (falls Interferenzen auftreten), Elution mit Ethylacetat/Toluol (3:7)	GC-ECD, Kapillarsäule PTE 5, Split-Injektion	Äpfel Weinbeeren Wein	90 (v = 9, n = 20) [0,05–0,5] 89 (v = 11, n = 21) [0,05–5,0] 94 (v = 12, n = 20) [0,01–1,0]	0,05 0,05 0,01
CHAMBERS, 1993	Soxhlet-Extraktion mit Acetonitril; Korn: Extraktion in Acetonitril/Wasser (3:2), Extraktion in Hexan/Diethylether (1:1); Stroh: Extraktion in Hexan/Diethylether (1:1), Extraktion in Acetonitril, Extraktion in Hexan/Diethylether (1:1)	GC-ECD, Kapillarsäule SPB 20, Split-Injektion	Weizen Korn Stroh	86 (v = 6, n = 11) [0,02–0,05] 86 (v = 15, n = 13) [0,1–5,0]	0,02 0,1
Pymetrozin HEINEMANN, ZAHER ETEISH, 1990	Schütteln mit Boratpuffer pH 9/Methanol (1:10); Nach Zugabe von Boratpuffer und Einengen Zugabe von gesättigter NaCl- Lösung, Extrelut-Reinigung, Elution mit Ethylacetat	HPLC-UVD (300 nm), Säulen-Schalttechnik, Säulen: 1. Nucleosil-NH ₂ , 2. LiChrosorb Si 60, Eluenten: MTBE/ Methanol (90:10), 3. MTBE/Methanol (85:15)	Tomaten Karotten Kohl grüne Bohnen	90 (v = 7, n = 7) 91 (v = 5, n = 6) 98 (v = 7, n = 6) 92 (v = 5, n = 8) [0,04 und 0,2]	0,04 0,04 0,04 0,04
TRIBOLET, 1995b	Schütteln mit Boratpuffer pH 9/Methanol (1:9); Nach Zugabe von Boratpuffer Einengen, bei fetthaltigen Proben Waschen mit Hexan, Extrelut-Reinigung, Elution mit Ethylacetat, Reinigung an C 18-Kartu- sche, Elution mit Methanol/Wasser (9:1)	HPLC-UVD (300 nm), Inertsil ODS II, Wasser/Acetonitril (88:12) mit Ionenpaar- reagenz 1-Heptansul- fonsäure	Tomaten Paprika Kürbis Kartoffeln Reis Reisstroh Tabak (grün) Baumwollsaat	94 (v = 8, n = 11) 75 (v = 3, n = 6) 80 (v = 7, n = 6) 75 (v = 11, n = 6) 76 (v = 20, n = 6) 93 (v = 18, n = 8) 86 (v = 7, n = 6) 78 (v = 10, n = 11) [0,02–0,2]	0,02 0,02 0,02 0,02 0,02 0,02 0,02
TRIBOLET, 1995c TRIBOLET, 1996a			Hopfen (trocken)	68 + 119 (n = 4) [0,02–5,0]	
Quinoxifen KOSHAB, 1995 KOSHAB, ROBERTS, 1996	Beeren, Trester: Homogenisieren mit Aceton/0,12 M HCl (8:2) Nach Zugabe von 5 % NaHCO ₃ -Lösung Extraktion in Hexan; Beeren, Trester: SPE (Aminopropyl), Elution mit 1 % Aceton/Hexan	GC-MS, Kapillarsäule HP-Ultra 2, Splitless- Injektion, SIM: m/z = 237, 272 Beeren auch: HPLC- UVD (235 nm), YMC-Pack ODS-AQ, Acetonitril/Wasser (70:30)	Wein Most Trester Weinbeeren	99 (v = 11, n = 10) 99 (v = 12, n = 8) [0,01–0,5 mg/l] 78 (v = 8, n = 7) [0,05–2,0] 97 (v = 3, n = 5) [0,01–1,0]	0,01 mg/l 0,01 mg/l 0,05 0,01

BG: Bestimmungsgrenze, v: Variationskoeffizient (%), n: Zahl der Zusatzversuche, SPE: Festphasenextraktion, MTBE: Methyl-terbutylether

Tab. 7. Bestimmung von Rückständen in Lebensmitteln tierischen Ursprungs

Wirkstoff	Extraktion/Reinigung	Bestimmungsprinzip	Matrix	Wiederfindungsraten (%) [Zusätze in mg/kg]	BG (mg/kg)
Clomazone CORONADO et al., 1996	Milch: Schütteln mit Aceton; Extraktion in Hexan; Eier, Fleisch: Homogenisieren mit Methanol/0,25 M HCl (1:1); Extraktion in DCM, Waschen mit gesättigter NaHCO ₃ -Lösung; Alle Proben: Florisil-Reinigung, Elution mit Ethylacetat/Hexan (20:80)	GC-MS, Kapillarsäule HP Ultra-1, Splitless-Injektion, SIM: m/z = 204	Fleisch Milch Eier	104 (v = 11, n = 6) 82 (v = 11, n = 6) 92 (v = 8, n = 6) [0,01 und 0,05]	0,01 0,01 0,01
Cyprodinil KISSLING, 1995	Fleisch, Leber, Niere: Homogenisieren mit Methanol/Wasser (8:2); Milch: Homogenisieren mit Acetonitril; Eier: Homogenisieren mit Aceton; Fett: Lösen in n-Hexan; Fleisch, Leber, Niere, Milch: SPE (SCX), Elution mit Methanol/25 % Ammoniak (95:5), SPE (C 18), Elution mit Methanol/Wasser (95:5); Eier: SPE (C 18), Elution mit Methanol/Wasser (95:5); Fett: Extraktion in 0,1 M HCl/Acetonitril (8:2), SPE (SCX), Elution mit Methanol/25 % Ammoniak (95:5)	HPLC-UVD (270 nm), Fleisch, Niere: Nucleosil 100 C18, Methanol/Wasser (7:3); andere Proben: Säulen-Schalttechnik, Säulen: 1. Nucleosil 100 Phenyl, 2. Nu- cleosil 100 C18, Eluenten: 1. Metha- nol/Wasser (65:35), 2. Methanol/Wasser (75:25)	Eier Niere (Rind) Fleisch Fett Milch Leber (Schaf)	90 (v = 14, n = 9) 94 (v = 16, n = 6) 80 (v = 16, n = 6) 76 (v = 7, n = 10) 95 (v = 13, n = 10) 82 (v = 9, n = 9) [0,01 und 0,2]	0,01 0,01 0,01 0,01 0,01 0,01
Fluquinconazol CHAMBERS, CHARTER, 1993	Gewebe: Soxhletextraktion mit Aceton; Kieselgel-Reinigung, Elution mit Ethylacetat/Toluol (4:6); Milch: Erhitzen mit Aceton unter Rückfluß, Dekantieren; Extraktion in Hexan/Diethylether (1:1)	GC-ECD, Kapillarsäule PTE-5, Split-Injektion	Fett Muskel Leber Herz Niere Milch	97 (v = 6, n = 13) 90 (v = 5, n = 8) 85 (v = 11, n = 8) 90 (v = 12, n = 7) [0,02–5,0] 86 (v = 14, n = 7) [0,05–5,0] 90 (v = 10, n = 52) [0,02–0,5]	0,02 0,02 0,02 0,02 0,05 0,02
Pymetrozin JOSEPH, 1995	Homogenisieren mit Acetonitril/Wasser (9:1); Extrakt über C 18-SPE-Kartusche geben, nach Zugabe von 0,05 M Natriumborat-Lösung bis auf wäßrigen Rückstand einengen, Extrelut-Reinigung, Elution mit Ethylacetat, Kieselgel-Reinigung, Elution mit Methanol, SPE (C 18), Elution mit Methanol/Wasser (30:70)	HPLC-UVD (300 nm), Säulen-Schalttechnik, Säulen: 1. Spherisorb 5 CN, 2. Inertsil ODS II, Eluenten: 1. 0,005 M PIC B7/Acetonitril (95:5), 2. 0,005 M PIC B7/Acetonitril (91:9)	Rind: Fett Fleisch Leber Niere Milch Huhn: Fett Fleisch Leber Eier	88 (v = 26, n = 3) 86 (v = 8, n = 3) 78 (v = 1, n = 3) 78 (v = 10, n = 3) 77 (v = 11, n = 3) 80 (v = 8, n = 6) 82 (v = 12, n = 6) 78 (v = 8, n = 6) 68 (v = 14, n = 8) [0,01–0,5]	0,01 0,01 0,01 0,01 0,01 0,01 0,01 0,01
Quinoxifen NICHOLSON et al., 1995	Butter: Erhitzen mit 1 % HCOOH/ Aceton, Ultraschallbehandlung; Käse: Homogenisieren mit 1 % HCOOH/ Aceton	GC-MS, Kapillarsäule HP-Ultra 2, Splitless- Injektion, SIM: m/z = 237, 272	Butter Käse	98 (v = 8, n = 10) 94 (v = 9, n = 10) [0,01–1,0]	0,01 0,01
GAMBIE, PRESS, 1995	Schütteln mit Methanol; Nach Zugabe von 5 % NaHCO ₃ -Lösung Extraktion in Hexan, Reinigung an Aminopropyl-Kartusche, Elution mit 1 % Aceton/Hexan;	GC-MS, Kapillarsäule HP-Ultra 2, Splitless- Injektion, SIM: m/z = 237, 272	Joghurt	80 (v = 7, n = 12) [0,01–0,5]	0,01
HASTINGS, GAMBIE, 1995a	Joghurt: GPC (Polystyroldivinylbenzol- copolymer, Eluent DCM); Sahne: GPC (Polystyroldivinylbenzol- copolymer, Eluent 5 % Methanol/DCM); Milch: Kieselgel-Reinigung, Elution mit 10 % MTBE/Hexan		Sahne Milch entrahmte Milch	92 (v = 10, n = 5) 81 (v = 2, n = 5) 88 (v = 6, n = 5) [0,001–0,1]	0,001 0,001 0,001
HASTINGS, GAMBIE, 1995b	Homogenisieren mit Methanol; Nach Zugabe von Wasser Extraktion in Hexan, GPC (Polystyroldivinylbenzol- copolymer, Eluent DCM)	GC-MS, Kapillarsäule HP-Ultra 2, Splitless Injektion, SIM: m/z = 237, 272	Muskel Niere Fett	102 (v = 5, n = 5) 92 (v = 7, n = 5) 101 (v = 10, n = 5) [0,01–1,0]	0,01 0,01 0,01
HASTINGS GAMBIE, 1995c	Nach Inkubation (37 °C, 16 h) mit Pepsin-Lösung (40 mg/ml in 0,1 M HCl) Homogenisieren mit Methanol; Nach Zugabe von Natriumacetatpuffer pH 5 Inkubation (37 °C, 16 h) mit β-Glu- curonidase-Lösung (50 mg/ml in 0,1 M Natriumacetat), nach Zugabe von Wasser Extraktion in Hexan, GPC (Poly- styroldivinylbenzocopolymer, Eluent DCM)	GC-MS, Kapillarsäule HP-Ultra 2, Splitless-Injektion, SIM: m/z = 237, 272	Leber	66 (v = 5, n = 5) [0,01–1,0]	0,01

BG: Bestimmungsgrenze, v: Variationskoeffizient (%), n: Zahl der Zusatzversuche, DCM: Dichlormethan, GPC: Gelpermeationschromatographie, SPE: Festphasenextraktion, PIC B7: käufliches Ionen-Paar-Reagenz (Fa. Waters).

Tab. 8. Bestimmung von Rückständen in Böden

Wirkstoff AUTOR	Extraktion	Reinigung/Derivatisierung	Bestimmungsprinzip	Wiederfindungsraten (%) [Zusätze in mg/kg]	BG (mg/kg)
Clomazone PERCZEL, MOLLARD, 1992	Erhitzen unter Rückfluß mit 0,25 M HCl	Extraktion in Hexan, Waschen mit gesättigter NaHCO ₃ -Lösung	GC-MS, Kapillarsäule HP-1, Splitless-Injektion, SIM: m/z = 204,1	93 (v = 12, n = 22) [0,01–0,1]	0,01
Cyprodinil DIETERLE, 1989	Schütteln mit Methanol/Wasser (8:2)	Nach Zugabe von 1 M HCl SPE (SCX), Elution mit Methanol/25 % Ammoniak (95:5)	HPLC-UVD (270 nm), Nucleosil 100 5C18, Methanol/Wasser (7:3)	93 (v = 2, n = 6) [0,02 und 0,1]	0,02
DIETERLE, 1992	Heißextraktion Methanol/Wasser (8:2)	Nach Zugabe von 1 M HCl SPE (SCX), Elution mit Methanol/25 % Ammoniak (95:5)	HPLC-UVD (270 nm), Nucleosil 100 C18, Acetonitril/Wasser (7:3)	89 (v = 7, n = 13) [0,02 und 0,1]	0,02
<i>auch Desphenyl-Metabolit</i>					
Fluquinconazol CHAMBERS, 1993	Soxhletextraktion mit Aceton	Extraktion in Hexan/Diethylether (1:1)	GC-ECD, Kapillarsäule PTE 5, Split-Injektion	93 (v = 8, n = 21) [0,05–1,0]	0,05
<i>auch Dion-Metabolit</i>					
Pymetrozin HEINEMANN, NEPPEL, 1992	Erhitzen unter Rückfluß mit Methanol/Boratpuffer pH 9,0 (80:20)	Nach Einengen und Zugabe von gesättigter NaCl-Lösung Extrelut-Reinigung, Elution mit Ethylacetat	HPLC-UVD (300 nm), Säulen-Schalttechnik, Säulen: 1. Nucleosil-NH ₂ , 2. Nucleosil Silica 100-5, Eluenten: 1. MTBE/Methanol (95:5), 2. MTBE/Methanol (75:25)	79 (v = 4, n = 18) [0,04–1,0]	0,04
Quinoxifen GAMBE, WOOD, 1995	Schütteln mit Aceton/0,12 M HCl (80:20)	Nach Zugabe von NaHCO ₃ -Lösung Extraktion in Hexan, Methylierung mit TBAOH/NH ₃ /CH ₃ I/Toluol, Extraktion in MTBE, Reinigung an Aminopropyl-Kartusche, Elution mit 5 % Aceton/Hexan	GC-MS, Kapillarsäule HP-Ultra 2, Splitless-Injektion, SIM: m/z = 237, 272 (Quinoxifen), interner Standard 1,4-Dibromnaphthalin	91 (v = 9, n = 7) [0,01–1,0]	0,01
<i>auch 3-Hydroxy-Metabolit</i>					

BG: Bestimmungsgrenze, v: Variationskoeffizient (%), n: Zahl der Zusatzversuche, SPE: Festphasenextraktion, MTBE: Methyl-tertbutylether, TBAOH: Tetrabutylammoniumhydroxid

Tab. 9. Bestimmung von Rückständen in Trinkwasser

Wirkstoff AUTOR	Extraktion	Bestimmungsprinzip	Wiederfindungsraten (%) [Zusätze in µg/l]	BG (µg/l)
Clomazone PERCZEL und ENRIQUEZ, 1993	Nach Ansäuern mit HCl Extraktion in Hexan	GC-MS, Splitless-Injektion, SIM: m/z = 204	95 (v = 12, n = 41) [0,02–5,0]	0,02
Cyprodinil LANTER, 1990	Nach Zugabe von Methanol und Phosphatpuffer pH 7,4 SPE (C 18), Elution mit Methanol/Wasser (85:15)	HPLC-UVD (270 nm), Nucleosil 100 C18, Methanol/Wasser (70:30)	93 (v = 7, n = 12) [0,1 und 0,5]	0,1
Fluquinconazol CHAMBERS und SKRZYPCZAK, 1993	Nach Zugabe von 0,5 % Methanol SPE (C 18), Elution mit Ethylacetat	GC-ECD, Kapillarsäule PTE 5, Split-Injektion	91 (v = 8, n = 10) [0,1–1,0]	0,1
Pymetrozin HEINEMANN und MORANO, 1991	Nach Zugabe von Boratpuffer SPE (C 18), Elution mit Methanol	HPLC-UVD (300 nm), Säulen-Schalttechnik, Säulen: 1. Nucleosil-NH ₂ , 2. LiChrosorb Si 60, Eluenten: 1. MTBE/Methanol (9:1), 2. MTBE/Methanol (85:15)	95 (v = 8, n = 19) [0,1–2,0]	0,1
Quinoxifen HASTINGS, 1995	Extraktion in Hexan	HPLC-UVD (235 nm), Kromasil 100 5C8, Acetonitril/Wasser (55:45)	80 (v = 4, n = 9) [0,05–1,0]	0,05

BG: Bestimmungsgrenze, v: Variationskoeffizient (%), n: Zahl der Zusatzversuche, SPE: Festphasenextraktion, MTBE: Methyl-tertbutylether

prüfbar sein. In Tabelle 9 sind Angaben zu Probenextraktion, Bestimmungsprinzip, Wiederfindungsraten und Bestimmungsgrenze der Methoden zusammengestellt. Da toxikologisch bedeutsame Metaboliten in nennenswertem Umfang nicht auftreten, wird als relevanter Rückstand der unveränderte Wirkstoff angesehen. Die Wasserproben werden mit Hilfe von Festphasenextraktionskartuschen beziehungsweise durch Flüssigflüssig-Verteilung mit einem Lösemittel extrahiert. Auf zusätzliche Aufreinigungsschritte konnte bei Trinkwasserproben ver-

zichtet werden. Zur Endbestimmung werden mit Ausnahme von Quinoxifen Trenn- und Detektionssysteme wie bei den Methoden zur Rückstandsanalytik in Boden eingesetzt. Blindwerte sind bei der Methodvalidierung nicht aufgetreten beziehungsweise werden mit < 0,01 µg/l für die Bestimmung von Clomazone, mit ≤ 0,017 µg/l für die Bestimmung von Fluquinconazol sowie für die Bestimmung von Quinoxifen mit ≤ 0,036 µg/l bei einem Mittelwert von 0,006 µg/l angegeben.

Tab. 10. Bestimmung von Rückständen in Luft

Wirkstoff	Probenahme	Desorption	Bestimmungsprinzip	Wiederfindungsraten (%) [dem Zusatz entsprechende Konzentration in $\mu\text{g}/\text{m}^3$]	BG ($\mu\text{g}/\text{m}^3$) [Probenahmedauer, Probenvolumen]
AUTOR					
Cyprodinil TRIBOLET, 1994	OVS-Sorptionsröhrchen (Glasfaserfilter + XAD2)	Methanol/Ultraschallbehandlung	HPLC-UVD (270 nm), Nucleosil 100 C18, Acetonitril/Wasser (7:3)	82 (v = 4, n = 6) [1–10]	1 (4 h, 120 l)
Fluquinconazol ZUMDIK, 1993	Florisil-Adsorptionsröhrchen (500 mg)	Ethylacetat/Ultraschallbehandlung	HPLC-UVD (225 nm), Nucleosil RP 18, Acetonitril/Wasser (8:2)	92 (v = 5, n = 18) [6,4–64]	6,4 (3 h, 343 l)
Pymetrozin TRIBOLET, 1996b	OVS-Sorptionsröhrchen (Glasfaserfilter + XAD2)	Methanol/Ultraschallbehandlung	HPLC-UVD (300 nm), Inertsil ODS II, Wasser/Acetonitril/PIC B7 (880:120:25)	93 (v = 5, n = 19) [1–50]	1 (6 h, 180 l)
Quinoxifen BALLUFF, 1995	Tenax-Adsorptionsröhrchen (100 mg/50 mg)	Toluol/Schütteln	GC-ECD, Kapillarsäule SPB-5, Splitless-Injektion	94 (v = 10, n = 12) [0,14–1,4]	0,14 (6 h, 360 l)

BG: Bestimmungsgrenze, v: Variationskoeffizient (%), n: Zahl der Zusatzversuche, OVS: OSHA Versatile Sampler

Bestimmung von Rückständen in Luft

Zur Bestimmung der Rückstände in Luft liegen Methoden für die Wirkstoffe Cyprodinil, Fluquinconazol, Pymetrozin und Quinoxifen vor. Dazu werden Adsorptionsröhrchen mit verschiedenen Sorbentien (Tenax, Florisil beziehungsweise XAD2 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 die mindestens zu bestimmenden Konzentrationen C von $13 \mu\text{g}/\text{m}^3$ für Clomazone, $9 \mu\text{g}/\text{m}^3$ für Cyprodinil, $0,18 \mu\text{g}/\text{m}^3$ für Pymetrozin sowie $60 \mu\text{g}/\text{m}^3$ für Quinoxifen. Für Fluquinconazol ist $C = 64 \mu\text{g}/\text{m}^3$, wenn man zur Berechnung die NOAEC heranzieht. In Tabelle 10 sind Angaben zu Probenahme (die Adsorbentienmenge beziehen sich auf Sammel- und Kontrollphase), Desorption, Bestimmungsprinzip, Wiederfindungsraten und erreichter Bestimmungsgrenze zusammengestellt. Die Bestimmungsgrenze 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 (Quinoxifen) erwies sich als nicht notwendig. Die Validierung der Methoden erfolgte für Cyprodinil bei 22 °C/40 % relativer Feuchte sowie 32 °C/80 % relativer Feuchte, für Fluquinconazol bei 20 °C/30 % relativer Feuchte sowie 35 °C/80 % relativer Feuchte. Pymetrozin wurde bei 35 °C/80 % relativer Feuchte und Quinoxifen bei 35 °C/96 % relativer Feuchte validiert. Störende Blindwerte sind bei der Methodenvalidierung nicht aufgetreten. Außerdem konnte festgestellt werden, daß im Bereich der aufgeführten Dotierungskonzentrationen kein Durchbruch des Wirkstoffs in die Kontrollphase auftritt.

Eine vollständig validierte Analysenmethode zur Bestimmung von Clomazonerückständen in Luft liegt nicht vor. Es ist allerdings möglich, nach Adsorption auf Tenax-Röhrchen, anschließender Extraktion und gaschromatographischer Endbestimmung (GC-PND) entsprechende Rückstände in Luft zu quantifizieren (STEINBACH, 1997).

Literatur

Bei Interesse an den hier aufgeführten unveröffentlichten Berichten wende man sich an den entsprechenden Zulassungsinhaber (angegeben in Tabelle 1) oder im Fall der Amtshilfe an die Biologische Bundesanstalt.

stalt. Die Anschriften können dem aktuellen Pflanzenschutzmittelverzeichnis (BIOLOGISCHE BUNDESANSTALT, 1997) entnommen werden.

ANONYM, 1997: aus SKC Gesamtkatalog, Luftprobennahme und Führer zu NIOSH/OSHA-Methoden, 1997.

ANONYM, 1992: Personengeprägtes Gefahrstoffsystem PGP, unveröffentlichter Bericht, Gesellschaft für Staubmeßtechnik und Arbeitsschutz, Neuss.

ANONYM, 1995: Gefahrstoffe, Neufassung der TRGS 900 und 905, Bundesarbeitsblatt, 47–80.

BALLUFF, M., 1995: Developing an analytical method for the determination of DE-795 in air, R94-122, ERC 95-21 (28. Juni 1995), unveröffentlichter Bericht, GAB Biotechnologie, Niefern-Öschelbronn.

BINNER, R., D. GOTTSCHILD, R. KLOSOWSKI, 1997: Persönliche Mitteilung: Informationen aus Zulassungsunterlagen.

BIOLOGISCHE BUNDESANSTALT FÜR LAND- UND FORSTWIRTSCHAFT, 1990: Richtlinien für die Prüfung von Pflanzenschutzmitteln im Zulassungsverfahren, Teil I, 1–2, Antrag auf erstmalige/erneute Zulassung eines Pflanzenschutzmittels – Anleitung zum Ausfüllen, 2. Auflage, Saphir Verlag, Ribbesbüttel.

BIOLOGISCHE BUNDESANSTALT FÜR LAND- UND FORSTWIRTSCHAFT, 1997: Pflanzenschutzmittelverzeichnis, Teile 1–7, 45. Auflage, Saphir Verlag, Ribbesbüttel.

BLACHA-PULLER, M., J. SIEBERS, 1992: Rückstandsanalytik, in: Abteilung für Pflanzenschutzmittel und Anwendungstechnik: Bewertung von Pflanzenschutzmitteln im Zulassungsverfahren, Mitt. Biol. Bundesanst. Land-Forstwirtschaft, Berlin-Dahlem 284, 21.

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.

CHAMBERS, J. G., 1993: Fluquinconazole: Analytical method, cereals (straw and grain), residue of a.i., gas chromatography, RESID/93/28 (8. September 1993), unveröffentlichter Bericht, Schering Agrochemicals, Saffron Walden.

CHAMBERS, J. G., 1993: Fluquinconazole: Analytical method, soil, individual a.i. and dione metabolite residues, gas chromatography, RESID/93/43 (15. September 1993), unveröffentlichter Bericht, Schering Agrochemicals, Saffron Walden.

CHAMBERS, J. G., G. E. CHARTER, 1993: Fluquinconazole: Analytical method, animal tissues and milk, residues of a.i., gas chromatography, RESID/93/76 (4. Oktober 1993), unveröffentlichter Bericht, Schering Agrochemicals, Saffron Walden.

CHAMBERS, J. G., I. M. SKRZYPCZAK, 1993: Fluquinconazole: Drinking water, validated analytical method, active ingredient residues, gas chromatography, RESID/93/78 (13. Oktober 1993), unveröffentlichter Bericht, Schering Agrochemicals, Saffron Walden.

CHAMBERS, J. G., P. J. SNOWDON, 1992: Analytical method for the determination of SN 597265 in apples, grapes and wine by gas chromatography, RESID/92/7 (28. April 1992), unveröffentlichter Bericht, Schering Agrochemicals, Saffron Walden.

CORONADO, J., N. GINZBURG, R. MAAD UND M. WEIDENAUER, 1996: Determination of residues of clomazone (FMC 57020) in meat, milk and eggs, validation of the method, Study No. A-17-96-22 (17. Dezember 1996), unveröffentlichter Bericht, Battelle, Genf.

DIETERLE, R., 1989: Determination of residues of parent compound by

- high performance liquid chromatography (HPLC), plant material, soil, wine, REM 141.01 (21. Dezember 1989) und Appendix 1 (3. April 1992), unveröffentlichter Bericht, Ciba-Geigy, Basel.
- DIETERLE, R., 1992: CGA 219417. Validated method for determination of CGA 219417 and its metabolite CGA 249287 by HPLC, soil, REM 141.03 (22. September 1992), unveröffentlichter Bericht, Ciba-Geigy, Basel.
- DIETERLE, R., 1993: Determination of metabolite CGA 232449 by high performance liquid chromatography (HPLC), REM 141.04 (15. Februar 1993), unveröffentlichter Bericht, Ciba-Geigy, Basel.
- DOBRAT, W., 1997: Persönliche Mitteilung: Informationen aus Zulassungsunterlagen.
- FISCHER, R., J. SIEBERS, 1997: Rückstandsanalytik neuer Wirkstoffe, 1. Mitteilung: Acclonifen, Azoxystrobin, Buprofezin, Metosulam, Pyrimethanil, Sulcotrion, Nachrichtenbl. Deut. Pflanzenschutzd. **49**, (10), 246–254.
- EG, 1986: Richtlinie des Rates vom 24. Juli 1986 über die Festsetzung von Höchstgehalten an Rückständen von Schädlingsbekämpfungsmitteln 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.
- GAMBIE, A., A. PRESS, 1995: Determination of XDE-795 residues in yoghurt, ERC 95.15 (16. Juni 1995), unveröffentlichter Bericht, DowElanco Europe, Wantage.
- GAMBIE, A., S. WOOD, 1995: Determination of XDE-795 and the 3-hydroxy metabolite, residues in soil, ERC 94.27 (7. Juni 1995), unveröffentlichter Bericht, DowElanco Europe, Wantage.
- GOLDMANN, K., J. SIEBERS, 1997: GC-MS-Untersuchungen von Clomazone, Cyprodinil, Fluquinconazol, Pymetrozin und Quinoxifen, unveröffentlichter Arbeitsbericht FC 1097-2 (22. August 1997).
- HASTINGS, M., 1995: Determination of XDE-795 residues in drinking water, ERC 95.14 (27. Juni 1995), unveröffentlichter Bericht, DowElanco Europe, Wantage.
- HASTINGS, M., A. GAMBIE, 1995: Determination of XDE-795 residues in bovine liver, ERC 94.30 (8. Juni 1995), unveröffentlichter Bericht, DowElanco Europe, Wantage.
- HASTINGS, M., A. GAMBIE, 1995: Determination of XDE-795 residues in bovine muscle, kidney and fat, ERC 94.20 (16. Mai 1995), unveröffentlichter Bericht, DowElanco Europe, Wantage.
- HASTINGS, M., A. GAMBIE, 1995: Determination of XDE-795 residues in skimmed milk, whole milk and cream, ERC 94.7 (27. Januar 1995), unveröffentlichter Bericht, DowElanco Europe, Wantage.
- HEINEMANN, G. W., A. ZAHER ETEISH, 1990: CGA 215944. Determination of residues of parent compound by liquid chromatography, plant material, REM 154.01 (10. Dezember 1990), unveröffentlichter Bericht, Ciba-Geigy, Basel.
- HEINEMANN, G. W., C. MORANO, 1991: CGA 215944. Determination of residues of parent compound by liquid chromatography, tap water, REM 154.02 (8. November 1991), unveröffentlichter Bericht, Ciba-Geigy, Basel.
- HEINEMANN, G. W., N. NEPPEL, 1992: CGA 215944. Determination of residues of parent compound by liquid chromatography, soil, REM 154.03 (24. Februar 1992), unveröffentlichter Bericht, Ciba-Geigy, Basel.
- JOSEPH, T. A., 1995: Analytical method for the determination of residues of CGA-215944 in meat, milk, and eggs, Analytical method No. AG-644 (draft) (11. Dezember 1995), unveröffentlichter Bericht, Ciba-Geigy, Greensboro.
- KISSLING, M., 1995: CGA 219417. Applicability of multiresidue method DFG S19 for the determination of CGA 219417 in wheat (grain), Report of special study 106/95 (29. März 1995), unveröffentlichter Bericht, Ciba-Geigy, Basel.
- KISSLING, M., 1995: CGA 219417. Determination of parent compound by high performance liquid chromatography, animal produce (kidney, liver, meat, blood, fat, eggs, milk), REM 141.06 (6. Januar 1995), unveröffentlichter Bericht, Ciba-Geigy, Basel.
- KOSHAB, A., 1995: Determination of XDE-795 residues in grapes, ERC 94.29 (8. Februar 1995), unveröffentlichter Bericht, DowElanco Europe, Wantage.
- KOSHAB, A., R. ROBERTS, 1996: Determination of DE-795 residues in grape wine, must and pomace, ERC 95.26 (19. Februar 1996), unveröffentlichter Bericht, DowElanco Europe, Wantage.
- LANTER, F., 1990: Determination of residues of parent compound by high performance liquid chromatography (HPLC), potable water, REM 141.02 (24. Juli 1990), unveröffentlichter Bericht, Ciba-Geigy, Basel.
- LYNCH, M. R., 1995: Procedures for assessing the environmental fate and ecotoxicity of pesticides, SETAC-Europe.
- MCKENZIE, J., 1993: The determination of concentrations of clomazone in oil seed rape seed and soil, Study No. FCC 0892 (6. Juli 1993), unveröffentlichter Bericht, Restec Laboratories, Birlingham.
- NICHOLSON, A., A. PRESS, G. RICKARD, 1995: Determination of XDE-795 residues in butter and cheese, ERC 95.20 (6. Juli 1995), unveröffentlichter Bericht, DowElanco Europe, Wantage.
- PERCZEL, S., L. MOLLARD, 1992: Determination of residues of clomazone (FMC 57020) in soil, validation of the method, Battelle Study No. BE-A-17-91-03-BG (19. August 1992), unveröffentlichter Bericht, Battelle, Genf.
- PERCZEL, S., L. MOLLARD, 1993: Determination of residues of clomazone (FMC 57020) in oil seed rape by GC/MSD following pre-emergence soil treatment with command 50 WP (Germany – season 1992/93), Study No. A-17-93-07 (19. November 1993), unveröffentlichter Bericht, Battelle, Genf.
- PERCZEL, S., M. ENRIQUEZ, 1993: Determination of residues of clomazone (FMC 57020) in water, development and validation of the method, Battelle Study No. BE-A-17-92-02-BG (21. Juni 1993), unveröffentlichter Bericht, Battelle, Genf.
- ROGGE, K., J. SIEBERS, 1997: Untersuchungen zur Anwendbarkeit der DFG-Multimethode S19 (online) für die Wirkstoffe Clomazone, Cyprodinil, Fluquinconazol, Pymetrozin und Quinoxifen, unveröffentlichter Arbeitsbericht FC 1097-3 (10. September 1997).
- SCHMIDT, F., 1995: DFG method S19 for the determination of residues of XDE-795 in winter wheat, winter barley, grapes, melon, cucumber, strawberry, squash and soil, DOW-9502 Az. 30923/95 (9. Juni 1995), unveröffentlichter Bericht, Dr. Specht & Partner, Hamburg.
- SIEBERS, J., M. BLACHA-PULLER, K. HOHGARDT, R. HANS, 1995: Analysemethoden für Rückstände in Lebensmitteln tierischer Herkunft, Nachrichtenbl. Deut. Pflanzenschutzd. **47**, (3) 79.
- SPECHT, W., S. PELZ, W. GILSBACH, 1995: Gas-chromatographic determination of pesticides residues after clean-up by gel-permeation chromatography and mini-silica gel-column chromatography, Fresenius J. Anal. Chem. **353**, 183–190.
- STEINBACH, A. C., 1997: Untersuchung der Verflüchtigung und Ausbreitung von Clomazone nach Anwendung von Cirrus 50 WP im Freiland auf unbewachsenen Boden, unveröffentlichter Abschlußbericht, FC-1996 (15. Januar 1997).
- TILLKES, M., 1993: Validierung der Methode DFG S19 für die Rückstandsbestimmung von Fluquinconazol in Weizen (Korn und Stroh), Weintrauben und Apfel, Abschlußbericht SCH-9303 Az. 13834/93 (13. September 1993), unveröffentlichter Bericht, Dr. Specht & Partner, Hamburg.
- TRIBOLET, R., 1994: CGA 219417. Sampling of air and determination of residues of parent compound by high performance liquid chromatography, air, REM 141.05 (31. Januar 1994), unveröffentlichter Bericht, Ciba-Geigy, Basel.
- TRIBOLET, R., 1995a: Pymetrozine (CGA 215944). Determination of residues of metabolite GS 23199 by single column high performance liquid chromatography, plant materials, REM 154.05 (15. August 1995), unveröffentlichter Bericht, Ciba-Geigy, Basel.
- TRIBOLET, R., 1995b: Pymetrozine (CGA 215944). Determination of residues of parent compound by single column high performance liquid chromatography, plant materials, REM 154.04 (9. Februar 1995), unveröffentlichter Bericht, Ciba-Geigy, Basel.
- TRIBOLET, R., 1995c: Analytical Reports 1128/94, 1129/94, 1130/94, 1131/94. Reports on analytical part of residue studies FR 29/94/72, RF 0194, RF 0294, RF 0394. Pymetrozine (CGA 215944) hops (4. August 1995), unveröffentlichter Bericht, Ciba-Geigy, Basel.
- TRIBOLET, R., 1996a: Analytical Reports 1118/95, 1119/95, 1120/95. Reports on analytical part of residue studies RF 0495, RF 0595, RF 0695. Pymetrozine (CGA 215944) hops (13. Februar 1996), unveröffentlichter Bericht, Ciba-Geigy, Basel.
- TRIBOLET, R., 1996b: Pymetrozine (CGA 215944). Determination of parent compound CGA 215944 by high performance liquid chromatography (HPLC), air, REM 154.07 (6. Mai 1996), unveröffentlichter Bericht, Ciba-Geigy, Basel.
- WALSER, M., 1996: Applicability of multiresidue method DFG S19 for determination of pymetrozine (CGA 215944) in plant material (lettuce), Report on special study 107/96 (8. März 1996), unveröffentlichter Bericht, Ciba-Geigy, Basel.
- ZUMDICK, A., 1993: Analytical method for the determination of fluquinconazole in air, U/R 47/93-PA 597265.5/20 (24. September 1993), unveröffentlichter Bericht, Schering Agrochemicals, Saffron Walden.

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