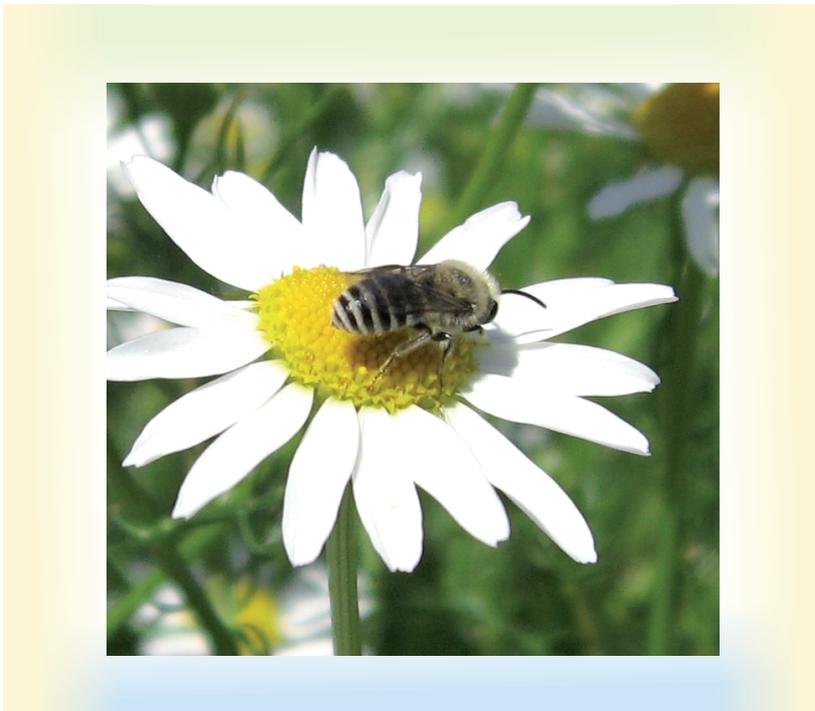


Frank Seefeld

Chemische Untersuchungen zur Aufklärung
von Schadensfällen an Honigbienen
durch Pflanzenschutzmittel im Zeitraum
1985 bis 2006



418
2008

Julius Kühn-Institut, Bundesforschungsinstitut für Kulturpflanzen (JKI)

Das Julius Kühn-Institut ist eine Bundesoberbehörde und ein Bundesforschungsinstitut. Es umfasst 15 Institute zuzüglich gemeinschaftlicher Einrichtungen an zukünftig sechs Standorten (Quedlinburg, Braunschweig, Kleinmachnow, Dossenheim, Siebeldingen, Dresden-Pillnitz) und eine Versuchsstation zur Kartoffelforschung in Groß Lüsewitz. Quedlinburg ist der Hauptsitz des Bundesforschungsinstituts.

Hauptaufgabe des JKI ist die Beratung der Bundesregierung bzw. des BMELV in allen Fragen mit Bezug zur Kulturpflanze. Die vielfältigen Aufgaben sind in wichtigen rechtlichen Regelwerken, wie dem Pflanzenschutzgesetz, dem Gentechnikgesetz, dem Chemikaliengesetz und hierzu erlassenen Rechtsverordnungen, niedergelegt und leiten sich im Übrigen aus dem Forschungsplan des BMELV ab. Die Zuständigkeit umfasst behördliche Aufgaben und die Forschung in den Bereichen Pflanzengenetik, Pflanzenbau, Pflanzenernährung und Bodenkunde sowie Pflanzenschutz und Pflanzengesundheit. Damit vernetzt das JKI alle wichtigen Ressortthemen um die Kulturpflanze – ob auf dem Feld, im Gewächshaus oder im urbanen Bereich – und entwickelt ganzheitliche Konzepte für den gesamten Pflanzenbau, für die Pflanzenproduktion bis hin zur Pflanzenpflege und -verwendung. Forschung und hoheitliche Aufgaben sind dabei eng miteinander verbunden. Weiterführende Informationen über uns finden Sie auf der Homepage des Julius Kühn-Instituts unter <http://www.jki.bund.de>. Spezielle Anfragen wird Ihnen unsere Pressestelle (pressestelle@jki.bund.de) gern beantworten.

Julius Kühn-Institut, Federal Research Centre for cultivated plants (JKI)

The Julius Kühn-Institute is both a research institution and a higher federal authority. It is structured into 15 institutes and several research service units on the sites of Quedlinburg, Braunschweig, Kleinmachnow, Siebeldingen, Dossenheim und Dresden-Pillnitz, complemented by an experimental station for potato research at Groß Lüsewitz. The head quarters are located in Quedlinburg.

The Institute's core activity is to advise the federal government and the Federal Ministry of Food, Agriculture and Consumer Protection in particular on all issues relating to cultivated plants. Its diverse tasks in this field are stipulated in important legal acts such as the Plant Protection Act, the Genetic Engineering Act and the Chemicals Act and in corresponding legal regulations, furthermore they arise from the new BMELV research plan.

The Institute's competence comprises both the functions of a federal authority and the research in the fields of plant genetics, agronomy, plant nutrition and soil science as well as plant protection and plant health. On this basis, the JKI networks all important departmental tasks relating to cultivated plants – whether grown in fields and forests, in the glasshouse or in an urban environment – and develops integrated concepts for plant cultivation as a whole, ranging from plant production to plant care and plant usage. Research and sovereign functions are closely intertwined.

More information is available on the website of the Julius Kühn-Institut under

<http://www.jki.bund.de>. For more specific enquiries, please contact our public relations office (pressestelle@jki.bund.de).

Finanziert mit freundlicher Unterstützung der
**Gemeinschaft der Förderer und Freunde
des Julius Kühn-Instituts, Bundesforschungsinstitut für Kulturpflanzen e.V. (GFF)**

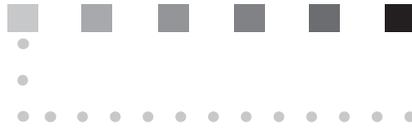
Erwin-Baur-Str. 27, 06484 Quedlinburg,

Tel.: 03946 47-200, E-Mail: GFF@jki.bund.de

Internet: <http://www.jki.bund.de/> Bereich "Über uns"



JKI



Mitteilungen

Mitteilungen aus dem Julius Kühn-Institut

Frank Seefeld

Chemische Untersuchungen zur Aufklärung
von Schadensfällen and Honigbienen
durch Pflanzenschutzmittel im Zeitraum
1985 bis 2006

418
2008

Frank Seefeld
Seeberg 24
14532 Kleinmachnow

Bibliografische Information der Deutschen Nationalbibliothek

Die Deutsche Nationalbibliothek verzeichnet diese Publikation
In der Deutschen Nationalbibliografie: detaillierte bibliografische
Daten sind im Internet über <http://dnb.d-nb.de> abrufbar.

ISSN 1867-1268
ISBN 978-3-930037-45-2

Bildnachweis Titelblatt: Arno Littmann (JKI) Institut für Pflanzenschutz in Ackerbau und Grünland

© Julius Kühn-Institut, Bundesforschungsinstitut für Kulturpflanzen, Quedlinburg, 2008. Das Werk ist urheberrechtlich geschützt. Die dadurch begründeten Rechte, insbesondere die der Übersetzung, des Nachdrucks, des Vortrages, der Entnahme von Abbildungen, der Funksendung, der Wiedergabe auf photomechanischem oder ähnlichem Wege und der Speicherung in Datenverarbeitungsanlagen, bleiben bei auch nur auszugsweiser Verwertung vorbehalten. Eine Vervielfältigung dieses Werkes oder von Teilen dieses Werkes ist auch im Einzelfall nur in den Grenzen der gesetzlichen Bestimmungen des Urheberrechtsgesetzes der Bundesrepublik Deutschland vom 9. September 1965. In der Fassung vom 24. Juni 1985 zulässig. Sie ist grundsätzlich vergütungspflichtig. Zuwiderhandlungen unterliegen den Strafbestimmungen des Urheberrechtsgesetzes.

Printed in Germany by Arno Brynda GmbH, Berlin.

Vorwort

Seit Jahrhunderten steht die Honigbiene unter der Obhut des Menschen. Ausdruck der hohen Wertschätzung der Bienen ist die eigens zum Schutz der Bienen erlassene Bienenschutzverordnung, deren Entwurf bereits aus dem Jahr 1938 stammt und deren erste Fassung 1950 in der Bundesrepublik Deutschland in Kraft trat. Alle in Deutschland zugelassenen Pflanzenschutzmittel werden seither hinsichtlich ihrer Auswirkungen auf Bienen geprüft und gegebenenfalls gekennzeichnet. Obwohl die Anwendung bienengefährlicher Pflanzenschutzmittel in der Bienenschutzverordnung geregelt ist, kommt es alljährlich zu Schäden an Bienenvölkern durch Pflanzenschutzmittel. Zur Aufklärung und Verfolgung von Schäden an Bienenvölkern durch Pflanzenschutzmittel werden in der Bundesrepublik Deutschland seit vielen Jahren Untersuchungen durchgeführt. Die Untersuchungen oblagen zunächst den einzelnen Bundesländern, da sie ein Teilbereich der praktischen Durchführung des Pflanzenschutzes sind. Die zentrale Untersuchung der Schadensfälle wurde vom Gründer der Untersuchungsstelle, Dr. Karl Stute, an der ehemaligen Bundesforschungsanstalt für Kleintierzucht in Celle organisiert. Nach deren Verlegung werden die Untersuchungen seit 1976 in der Untersuchungsstelle für Bienvergiftungen bei der Biologischen Bundesanstalt für Land- und Forstwirtschaft (BBA) vorgenommen, die seit dem 01.01.2008 mit anderen Instituten zum Bundesforschungsinstitut für Kulturpflanzen - Julius Kühn-Institut (JKI) zusammengeführt wurde. Gemäß dem Pflanzenschutzgesetz § 33 Abs. 2 Nr. 8 hat das JKI die Aufgabe, Bienen auf Schäden durch zugelassene Pflanzenschutzmittel zu untersuchen.

Die Untersuchungen gliedern sich in einen biologischen und einen chemischen Teil. Der biologische Teil der Prüfung umfasst den Biotest mit den Larven der Gelbfiebermücke (*Aedes aegypti* L.), eine Analyse der im Haarkleid anhaftenden Pollen und eine Untersuchung der Bienen auf Befall durch Nosematose und Parasiten. Bei dem Nachweis einer Kontaktgiftwirkung mittels des Aedes-Tests bei Bienen und Pflanzen erfolgt eine chemische Untersuchung. Dazu müssen einerseits die Bienenproben und andererseits die dazugehörigen Pflanzen-, Wachs-, Honig- und sonstigen Proben chromatographisch-massenspektrometrisch auf Rückstände von Pflanzenschutzmitteln überprüft werden. Die vorliegende Arbeit berichtet über die Ergebnisse der chemischen Untersuchungen der Bienenuntersuchungsstelle der Biologischen Bundesanstalt im Zeitraum von 1985 bis 2006. Für die in den Bienen- und Pflanzenproben hauptsächlich ermittelten Wirkstoffe wird der zeitliche Verlauf der Kontaminationen aufgezeigt und diskutiert.

Mein besonderer Dank gilt den Mitarbeitern Frau Jänicke, Frau Lehmann und Herrn Tunkel für die gewissenhafte Durchführung der Untersuchungen. Ebenso danke ich Herrn Dr. Kossmann, der mit großem Arbeitseinsatz die Grundlagen für eine empfindliche GC/MS-Methode für die Bestimmung von Pflanzenschutzmittel-Rückständen in Bienen aufbaute und bis 1998 die Untersuchungen durchführte.

Frau Stachewicz-Blum und Frau Dr. Bischoff danke ich für die Erarbeitung empfindlicher und selektiver Analysenverfahren zur LC-MS/MS-Bestimmung von Pflanzenschutzmittel-Rückständen in Bienen- und Pflanzenproben.

Herrn Dr. Brasse danke ich für die zahlreichen wertvollen Hinweise bei der Erarbeitung des Manuskriptes. Ebenso danke ich Herrn Thorbahn für die Zuarbeit statistischer Daten zu den Bienenschäden in der Bundesrepublik Deutschland und für die sehr gute Zusammenarbeit in der Untersuchungsstelle für Bienvergiftungen der BBA.

Den Herren Bösing und Leprère danke ich für die Unterstützung bei der Literaturrecherche und bei der Beschaffung von Literatur.

Dr. sc. Frank Seefeld

Berlin, April 2008

Inhalt

| | |
|---|-----|
| Vorwort | 3 |
| Verzeichnis der Abkürzungen | 6 |
| 1. Einleitung | 7 |
| 2. Belastungsquellen für Bienen und Bienenprodukte | 10 |
| 2.1 Belastungen aus der Landwirtschaft | 10 |
| 2.2 Belastungen aus der Umwelt | 11 |
| 2.3 Belastungen aus der Imkerei | 12 |
| 2.4 Frevel | 12 |
| 3. Untersuchung von Bienenvergiftungen | 12 |
| 4. Probenahme von Bienen und Pflanzenproben | 13 |
| 5. Untersuchungsmethoden | 13 |
| 5.1 Probenvorbereitung und Probenlagerung | 14 |
| 5.2 Biologische Untersuchungen | 14 |
| 5.3 Chemische Untersuchungen | 15 |
| 5.3.1 Allgemeines | 15 |
| 5.3.2 Extraktions- und Aufbereitungsverfahren | 20 |
| 5.3.2.1 Experimentelles | 20 |
| 5.3.2.2 Probenaufarbeitung Bienen | 21 |
| 5.3.2.3 Probenaufarbeitung Pflanzen | 22 |
| 5.3.2.4 Probenaufarbeitung Wachs | 23 |
| 5.3.2.5 Probenaufarbeitung Honig | 23 |
| 5.3.2.6 Extraktion Wasser | 24 |
| 5.3.2.7 Probenaufarbeitung Imidacloprid | 24 |
| 5.3.3 Derivatisierung | 25 |
| 5.3.3.1 Trifluoracetylierung mit TFA | 25 |
| 5.3.3.2 Methylierung mit TMSH | 25 |
| 5.3.4 GC-MS-Bestimmung | 25 |
| 5.3.5 LC-MS/MS-Bestimmung | 60 |
| 5.3.6 Wiederfindungsuntersuchungen | 62 |
| 5.3.6.1 Bienen | 63 |
| 5.3.6.2 Pflanzen | 66 |
| 5.3.6.3 Honig | 67 |
| 5.3.6.4 Wachs | 68 |
| 5.3.6.5 Imidacloprid | 70 |
| 5.3.7 Befunde | 70 |
| 5.3.8 Statistische Auswertung | 70 |
| 6. Ergebnisse der Rückstandsuntersuchungen | 71 |
| 6.1 Ergebnisse der letzten 5 Untersuchungsjahre | 73 |
| 6.1.1 Ergebnisse von 2002 | 73 |
| 6.1.2 Ergebnisse von 2003 | 75 |
| 6.1.3 Ergebnisse von 2004 | 78 |
| 6.1.4 Ergebnisse von 2005 | 79 |
| 6.1.5 Ergebnisse von 2006 | 81 |
| 6.1.6 Schadensursachen | 82 |
| 6.1.7 Regionale Verteilung der gemeldeten Schadensfälle | 83 |
| 6.2 Rückstände in Bienen, Pflanzen und sonstigen Produkten im Zeitraum von 1985 bis 2006 | 83 |
| 6.2.1 Rückstände in Bienen | 89 |
| 6.2.2 Rückstände in Pflanzen | 94 |
| 6.2.3 Rückstände in Wachs | 99 |
| 6.3 Trends in der Kontamination bei ausgewählten Pflanzenschutzmittel-Wirkstoffen im Zeitraum von 1985 bis 2005 | 102 |
| 6.3.1 Insektizide | 102 |
| 6.3.1.1 Phosphororganische Insektizide | 102 |
| 6.3.1.2 Chlororganische Insektizide | 103 |
| 6.3.1.3 Pyrethroid-Insektizide und Pyrethrine | 104 |

| | | |
|----------|--|-----|
| 6.3.1.4. | Carbamat-Insektizide | 105 |
| 6.3.1.5. | Sonstige Insektizide und Akarizide | 105 |
| 6.3.2. | Fungizide | 106 |
| 6.3.2.1 | Amid-Fungizide | 106 |
| 6.3.2.2. | Azol-Fungizide | 106 |
| 6.3.2.3 | Dicarboximid-Fungizide | 107 |
| 6.3.2.4 | Phthalimid-Fungizide | 107 |
| 6.3.2.5 | Sonstige Fungizide | 107 |
| 6.3.3. | Herbizide | 108 |
| 6.3.3.1 | Carbonsäurederivat-Herbizide | 108 |
| 6.3.3.2. | Sonstige Herbizide | 108 |
| 6.3.4 | Tierarzneimittel und andere in der Imkerei verwendete Produkte | 108 |
| 6.3.5. | Sonstige Verbindungen | 109 |
| 7. | Zusammenfassung und Schlussfolgerungen | 110 |
| 8. | Literatur | 112 |
| Anhang | – Abbildungen 28 bis 60 | 115 |

Verzeichnis der Abkürzungen

| | |
|-------|---|
| ACN | Acetonitril |
| AFID | Alkaliflammenionisationsdetektor |
| COI | Chlororganische Insektizide |
| EAD | Elektronenanlagerungsdetektor |
| EE | Ethylacetat |
| EI | Elektronenstoßionisation |
| eV | Elektronenvolt |
| GC | Gaschromatographie |
| GC/MS | Gerätekopplung Gaschromatographie/Massenspektrometrie |
| HPLC | Hochleistungsflüssigchromatographie |
| i.D. | innerer Durchmesser |
| ISTD | Interner Standard |
| LC/MS | Gerätekopplung Flüssigchromatographie/Massenspektrometrie |
| LM | Lösungsmittel |
| MeOH | Methanol |
| mg | Milligramm |
| min | Minuten |
| ms | Millisekunde |
| MS | Massenspektrometrie |
| MS/MS | Tandem-Massenspektrometrie |
| m/z | Masse/Ladungs-Verhältnis |
| µg | Mikrogramm |
| µl | Mikroliter |
| MRM | Multiple Reaction Monitoring |
| NCI | negative chemische Ionisierung |
| Q | Quadrupol |
| ng | Nanogramm |
| PCB | Polychlorierte Biphenyle |
| PCI | positive chemische Ionisierung |
| pg | Picogramm |
| POI | Phosphororganische Insektizide |
| PSM | Pflanzenschutzmittel |
| s | Sekunde |
| SCAN | zyklische Messung eines festgelegten Massenbereiches |
| SIM | Selected Ion Monitoring |
| STD | Standard |
| TFA | Trifluoressigsäureanhydrid |
| TMSH | Trimethylsulfoniumhydroxid |
| TIC | Totalionenstrom |
| tR | Retentionszeit |
| TPP | Triphenylphosphat |
| U/min | Umdrehungen pro Minute |
| z | Anzahl der Ladungen eines Ions |

1. Einleitung

Unter den wirbellosen Tieren haben nur zwei Insekten seit Jahrtausenden große Bedeutung für den Menschen erlangt: Der Seidenspinner und die Honigbiene. Neben der im alten China entwickelten Zucht der Seidenraupe hat auch die Imkerei mit der Östlichen Hausbiene (*Apis cerana*) die Kulturgeschichte Ostasiens geprägt. Unsere Westliche Honigbiene (*Apis mellifera* L.) steht in Europa schon seit der Steinzeit unter der Obhut des Menschen.

Im Jahre 2006 gab es in der Bundesrepublik Deutschland etwa 700 000 Bienenvölker, die von etwa 84 000 Imkern bewirtschaftet wurden. Der ökonomische Nutzen der Honigbiene setzt sich aus dem direkten Nutzen, der sich aus den Produkten der Bienenhaltung Honig, Wachs, Propolis, Gelée Royale, Bienengift und auch Blütenpollen ergibt, und dem indirekten Nutzen, den die Bienen durch ihre Bestäubungstätigkeit in der Landwirtschaft und im Gartenbau schaffen, zusammen. Etwa 80% aller Blütenpflanzen sind auf die Bestäubung durch Insekten angewiesen. Der Hauptanteil davon entfällt auf die Honigbiene. Deshalb wird der indirekte Nutzen der Bienen über gesteigerte Erträge durch intensive Bestäubung vor allem im Obst-, Beeren und Samenbau etwa zehnmal höher eingeschätzt, als der direkte Nutzen aus den Produkten der Bienenhaltung. Bezieht man in einen derartigen Vergleich die Bestäubung an wilden Blütenpflanzen, die wegen des dadurch bewirkten Fruchtansatzes zur Nahrungsgrundlage einer Vielzahl von Tieren werden, mit ein, so ist von einem noch weit höheren ökonomischen Nutzen auszugehen. Ebenso leisten die Bienen durch die Bestäubung eines großen Teils der Wildpflanzen einen bedeutenden Beitrag zur Erhaltung der Biodiversität der Pflanzen. Im Vergleich zu den anderen Insekten nimmt die Honigbiene bei der Bestäubung der Blüten eine Sonderstellung ein, die durch die 3 Eigenschaften bedingt ist:

Massenaufreten zur Blütezeit: Nur die Honigbiene ist im Frühjahr - zur Blütezeit von Obst und Kulturpflanzen - in großen Individuenzahlen verfügbar.

Blütenstetigkeit: Eine sammelnde Biene befliegt auf einem Trachtenflug in der Regel nur die Blüten einer Pflanzenart.

Manipulierbarkeit: Da Bienen in künstlichen Wohnungen (= Beuten) gehalten werden, können sie bei Bedarf in lohnende Trachtregionen transportiert werden.

Wegen dieser zentralen ökologischen und ökonomischen Bedeutung erfährt die Honigbiene in Deutschland seit langem einen besonderen Schutz im Rahmen der Pflanzenschutz-Gesetzgebung. Ausdruck hierfür ist die eigens zum Schutz der Bienen erlassene Bienenschutzverordnung, deren erster Entwurf bereits aus dem Jahre 1938 stammt. Diese Verordnung erlangte jedoch nie in allen Gebieten Deutschlands Gültigkeit. Die erste Fassung einer Verordnung zum Bienenschutz trat in der ehemaligen DDR im Jahre 1949 und 1950 in der Bundesrepublik in Kraft. 1972 und 1992 erfolgte ihre Novellierung und Modifizierung. Die „Verordnung über die Anwendung bienengefährlicher Pflanzenschutzmittel“ (Bienenschutzverordnung) enthält u.a. ein Anwendungsverbot von bienengefährlichen Pflanzenschutzmitteln an blühenden und anderen Pflanzen, wenn sie von Bienen angefliegen werden. Bedingt durch die Definition zum Begriff „bienengefährliche Pflanzenschutzmittel“ in der derzeitigen Fassung der Verordnung (ANONYM, 1992) sind für die Zulassung von Pflanzenschutzmitteln gemäß der Pflanzenschutzmittelverordnung (ANONYM, 1987) alle Pflanzenschutzmittel hinsichtlich ihrer Auswirkung auf die Honigbiene zu prüfen. Außerdem aber ist eine Prüfung aller Pflanzenschutzmittel hinsichtlich der Auswirkungen auf Bienen gemäß den Bestimmungen der EG-Richtlinie 91/414 erforderlich. Im Pflanzenschutzmittelverzeichnis des Bundesamtes für Verbraucherschutz und Lebensmittelsicherheit (BVL, 2006) sind alle Pflanzenschutzmittel nach ihren Auswirkungen auf die Honigbiene eingestuft. Fast 5% aller Präparate, insbesondere Insektizide, sind derzeit als „bienengefährlich“ eingestuft. Die Anwendung bienengefährlicher Pflanzenschutzmittel wird durch die Bienenschutzverordnung geregelt. In Tabelle 1 ist die Kennzeichnung der Pflanzenschutzmittel hinsichtlich der Wirkung auf Bienen dargestellt.

Tab. 1 Kennzeichnung der Pflanzenschutzmittel hinsichtlich der Wirkung auf Bienen

| Kode | Text |
|--------|---|
| NB6611 | Das Mittel wird als bienengefährlich eingestuft (B1). Es darf nicht auf blühende oder von Bienen beflogene Pflanzen ausgebracht werden; dies gilt auch für Unkräuter. |
| NB6621 | Das Mittel wird als bienengefährlich, außer bei Anwendung nach dem Ende des täglichen Bienenfluges in dem zu behandelnden Bestand bis 23:00 Uhr, eingestuft (B2). Es darf außerhalb dieses Zeitraumes nicht auf blühende oder von Bienen beflogene Pflanzen ausgebracht werden; dies gilt auch für Unkräuter. |
| NB6623 | Das Mittel darf in Mischung mit Fungiziden aus der Gruppe der Ergosterol-Biosynthese-Hemmer an blühenden Pflanzen und an Pflanzen, die von Bienen beflogen werden, nur abends nach dem täglichen Bienenflug bis 23:00 Uhr angewendet werden, es sei denn, die Anwendung dieser Mischung an blühenden Pflanzen und an Pflanzen, die von Bienen beflogen werden, ist ausweislich der Gebrauchsanleitung des Fungizids auch während des Bienenfluges ausdrücklich erlaubt. |
| NB663 | Aufgrund der durch die Zulassung festgelegten Anwendungen des Mittels werden Bienen nicht gefährdet (B3). |
| NB664 | Das Mittel wird bis zu der höchsten durch die Zulassung festgelegten Aufwandmenge bzw. Anwendungskonzentration als nicht bienengefährlich eingestuft (B4). |
| NB6641 | Das Mittel wird bis zu der höchsten durch die Zulassung festgelegten Aufwandmenge oder Anwendungskonzentration, falls eine Aufwandmenge nicht vorgesehen ist, als nichtbienengefährlich eingestuft (B4). |
| NB6644 | Die Anwendung in Mischung mit einem als nicht bienengefährlich eingestuften Insektizid aus der Gruppe der Pyrethroide ist auch während des Bienenfluges an blühenden Pflanzen und Pflanzen, die von Bienen beflogen werden, erlaubt. |

Bienenschutz in verschiedenen Kulturarten

Obwohl alle Pflanzenschutzmittel hinsichtlich ihrer Auswirkungen auf Bienen obligatorisch geprüft werden, die als bienengefährlich eingestuften Mittel entsprechend gekennzeichnet werden und Verstöße gegen die Bienenschutzverordnung als Ordnungswidrigkeiten teilweise mit hohen Bußgeldern geahndet werden, kommt es alljährlich zu Vergiftungen von Bienenvölkern. Diese Vergiftungen entstehen teilweise aus der Notwendigkeit, Schadorganismen auch während der Blüte, d.h. zu einem Zeitpunkt, an dem die Kulturen intensiv von Bienen beflogen werden, mit bienengefährlichen Mitteln zu bekämpfen. Diese Konfliktpunkte treten in erster Linie bei Raps, Obst und Leguminosen und daneben in weiteren Kulturen (Sonnenblumen, Spargel, Getreide, Mais) auf.

Raps: Seit einigen Jahren nimmt die Rapsanbaufläche in der Bundesrepublik Deutschland ständig zu. Zwischen 1997 und 2005 stieg die Anbaufläche um rund 50%. Die Hauptanbauggebiete des Rapses liegen in Norddeutschland, besonders in Schleswig-Holstein und Mecklenburg-Vorpommern. Raps ist aber nicht nur in diesen Regionen im Frühjahr die Haupttracht der Bienen. Die Rapsblüte liegt in der Regel im April bis Mai. Während der Blüte sind an Raps Krankheiten und Schädlinge (z.B. Rapsglanzkäfer, Kohlschotenrüssler, Kohlschotenmücke und Weißstengeligkeit) zu bekämpfen. Häufig befinden sich die Bienenvölker gerade in dieser Zeit in einer auf natürliche Weise entstandenen anfälligen Phase, weil die alten Winterbienen ihren Fettkörper aufgebraucht haben und deswegen erheblich empfindlicher auf den Kontakt mit Pflanzenschutzmitteln reagieren als Sommerbienen. Sie sterben in dieser Zeit ohnehin. Die vorhandenen ersten Sommerbienen sind nicht in der Lage, das Volk entsprechend zu versorgen, weil viele von ihnen noch nicht flugfähig sind.

Obst: Die Obstblüte ist in den meisten Regionen die erste von Bienen intensiv genutzte Tracht. Sie dient in der Regel dem Aufbau der Völker. Dies bedeutet, dass eingetragener Nektar und Pollen meist vollständig von den Bienen selbst verzehrt werden. Auch bei den meisten Obstarten ergibt sich gerade zur Blütezeit häufig die Notwendigkeit einer Schädlingsbekämpfung. Viele Obstsorten blühen recht früh, so dass bei Blütenbehandlungen sich eine ähnliche Situation für die Bienenvölker ergibt, wie zur Zeit der Rapsblüte. Die Bienenschäden in den Obstbaugebieten des Alten Landes bei Hamburg sind in früheren Jahren überwiegend durch die Anwendung von solchen Pflanzenschutzmitteln entstanden, die nach der Bienenschutzverordnung als „bienengefährlich, ausgenommen bei Anwendung nach dem täglichen Bienenflug bis 23:00 Uhr“, gekennzeichnet waren. Die Bienenuntersuchungen belegten, dass die Pflanzenschutzmittel vorschriftsmäßig abends nach dem Bienenflug angewendet worden waren. In

erneuten Prüfungen der BBA zeigte sich, dass die besonderen klimatischen Bedingungen Norddeutschlands die Ursache für die Schäden waren. Durch Taubildung, wie sie besonders im küstennahen Alten Land auftreten kann, können Spritzbeläge reaktiviert und für Bienen verfügbar gemacht werden. Aufgrund dieser Erkenntnis mussten die meisten der ehemals in der Indikation "Einsatz in blühenden Kulturen abends nach dem täglichen Bienenflug bis 23:00 Uhr" (B 2) zugelassenen Präparate als bienengefährlich eingestuft werden (z. B. Demeton-S-methyl). Die Prüfung auf Bienengefährlichkeit für Pflanzenschutzmittel, die neu in die oben genannte Indikation aufgenommen werden sollen, trägt dem geschilderten Taufall Rechnung. Die Bienenschäden im Obstbau konnten durch diese Maßnahmen deutlich verringert werden. So ist seit vielen Jahren im Obstanbaugebiet Altes Land, wo jedes Jahr mehrere Tausend Bienenvölker aufgestellt werden, durch den sachgemäßen Einsatz der Pflanzenschutzmittel im Vergleich zu anderen Standorten kein erhöhter Anteil von Schadensfällen zu verzeichnen.

Ackerbohnen: Die Ackerbohne ist für Bienen aus mehreren Gründen eine besonders attraktive Trachtpflanze: Sie weist eine über fast zwei Monate hinziehende Blühdauer auf, ist ein guter Pollenlieferant und bietet den Bienen nicht nur floralen Nektar über die Nektarien der Blüte, sondern auch über extraflorale Nektarien der Blattachsen. Außerdem ist sie für Blattläuse attraktiv und bietet bei starkem Befall ergiebige Honigtauvorkommen. Mitte der 80er Jahre trat bei dieser Kultur eine drastische Zunahme von Bienenschäden als Folge von Blattlausbekämpfungen in Ackerbohnen auf. Als Ursache der neuen Schäden konnten vor allem die Wirkstoffe solcher Insektizide nachgewiesen werden, die früher in der Indikation abends nach dem Bienenflug zugelassen waren. Da der Anbau von Ackerbohnen stark zurückgegangen ist, treten in dieser Kultur kaum noch Bienenschäden auf.

Kartoffeln: Bienen gehören nicht zu den Insekten, die Kartoffelblüten besuchen. Sie meiden diese vermutlich wegen ihres hohen Alkaloidgehalts. Nach § 1 der Bienenschutzverordnung gelten blühende Kartoffelstauden als "nicht blühend im Sinne der Bienenschutzverordnung". Obwohl die Kartoffel somit zu den Kulturen zählt, in denen nicht unbedingt die Entstehung von umfangreichen Bienenschäden erwartet werden sollte, hat es dennoch in den vergangenen Jahren – vor allem 2003 – vereinzelt massive Bienenvergiftungen in Kartoffelbeständen gegeben. Die Schäden waren die Folge des Zusammentreffens mehrerer widriger Umstände. Wegen der extremen Trockenheit im Jahre 2003 und des dadurch bedingten starken Ausfalls von Trachtpflanzen in Norddeutschland kam es im verstärkten Maß zum Einflug von Bienen in Kartoffelfelder, um dort den von den Blattläusen erzeugten Honigtau als Nahrungsquelle zu nutzen. Die zur Bekämpfung der Blattläuse eingesetzten bienengefährlichen Insektizide Dimethoat, Methamidophos, Cypermethrin und weitere Insektizide führten zu einer Kontamination des Honigtaus und somit auch zu zahlreichen Vergiftungen der Bienen, auf die in Pkt. 6.1.2 näher eingegangen wird.

Wein: Lange Zeit wurde angenommen, dass Wein von Bienen nicht befliegen wird. In früheren Entwürfen der Bienenschutzverordnung wurde der Wein neben Hopfen und Kartoffeln zu den nicht von Bienen befliegenen Blütenpflanzen gerechnet. Der Bflug von Rebanlagen zum Pollensammeln konnte jedoch aufgrund intensiver Feldbeobachtungen Anfang der 70er Jahre nachgewiesen werden. Der Wein war dadurch für Bienen attraktiv geworden, dass in den siebziger Jahren in den meisten Weinanbaugebieten die eigentlichen Bienentrachtpflanzen des blühenden Unterwuchses zwischen den Rebzeilen durch Herbizide entfernt wurden. Die Bekämpfung der Traubenwickler zur Zeit der Rebblüte führte dann in den siebziger Jahren zu den umfangreichsten Schäden an Bienenvölkern, die bisher in der Bundesrepublik Deutschland zu verzeichnen waren. Als Schadensursache wurde die Anwendung Carbaryl-haltiger Insektizide ermittelt, deren Anwendung daraufhin durch die Aufnahme in die Anlage 2 der Verordnung über Anwendungsverbote und -beschränkungen für Pflanzenschutzmittel stark eingeschränkt wurde. 1982 wurde der Wirkstoff Carbaryl in die Anlage 1 der Verordnung aufgenommen und die Anwendung Carbaryl-haltiger Präparate völlig verboten, wodurch ein deutlicher Rückgang der Bienenschäden bewirkt wurde.

Getreide: Für viele Landwirte und Pflanzenschützer war es lange Zeit unbekannt, dass Getreide zu den Blütenpflanzen zählt, die in der Blütezeit nicht mit bienengefährlichen Pflanzenschutzmitteln behandelt werden dürfen, weil sie von Bienen befliegen werden. Die Getreidearten sind – mit Ausnahme von Mais – für Bienen nicht sonderlich attraktiv. Bei starkem Blattlausbefall und damit einhergehendem Honigtauvorkommen können Getreidefelder für Bienen jedoch interessant werden. Derartige Honigtauvorkommen werden von den Bienen aber meistens erst über den Umweg des Bfluges von blühenden Unkräutern entdeckt. Getreidepollen – außer Maispollen – wird von den Bienen nur selten gesammelt. In früheren Jahren wurde der Bienenschutz in Getreide deshalb häufig nicht beachtet und die Getreideblüte mit bienengefährlichen Pflanzenschutzmitteln behandelt. Ende der siebziger Jahre traten beinahe im

gesamten Bundesgebiet, vor allem aber in Hessen, Niedersachsen und Nordrhein-Westfalen, größere Schäden an Bienenvölkern als Folge von Blattlausbekämpfungen im Getreide auf. Bei den meisten Schäden wurde der Beflug von kontaminierten Honigtauorkommen als Schadensursache festgestellt. Dies war der Anlass, den Schutz des Honigtaus bei einer Neufassung der Bienenschutzverordnung vorzusehen, da er neben der Blütentracht die zweite große Trachtquelle für Bienen ist.

Auch im Getreide ist die Pollentracht durch die Bienenschutzverordnung vor einer Behandlung mit bienengefährlichen Pflanzenschutzmitteln zwar geschützt, doch wirft die Einhaltung der Verordnung in der Pflanzenschutzpraxis Probleme auf. Der Einsatz bienengefährlicher Pflanzenschutzmittel ist gemäß Verordnung erst ab Blühbeginn verboten. Dies entspricht nach internationaler Übereinkunft dem Entwicklungsstadium BBCH 60. Die allgemein übliche Definition der Entwicklungsstadien besagt aber auch, dass zu diesem Zeitpunkt bereits 25% der Pflanzen eines Getreidebestandes in Blüte stehen können. Demgegenüber wird gemäß Bienenschutzverordnung ein Pflanzenbestand dann als blühend eingestuft, wenn sich die erste geöffnete Blüte zeigt. Da sich in einem Pflanzenbestand nie alle Blüten gleichzeitig öffnen, ist davon auszugehen, dass der tatsächliche Blühbeginn des Getreides etwa im BBCH 55 – Mitte des Ährenschiebens – liegt. Auf diesen Zeitpunkt werden seitdem die Anwendungen bienengefährlicher Pflanzenschutzmittel terminiert, damit Bienenschäden sicher ausgeschlossen werden können. Dieser Behandlungszeitpunkt bedarf jedoch ständig einer kritischen Überprüfung, da der Blattlausbefall zu dieser Zeit häufig noch unter der Schadensschwelle liegt. Infolge intensiver Beratung durch den Amtlichen Pflanzenschutzdienst sind die Bienenschäden, die als Folge von Getreidebehandlungen mit bienengefährlichen Mitteln entstanden waren, so weit zurückgegangen, dass sie nur noch einen unbedeutenden Anteil haben. Die immer wieder von geschädigten Imkern angeführte Unkrautbekämpfung scheidet als Ursache für Bienenschäden im Getreide aus, da die meisten Herbizide als nicht bienengefährlich eingestuft sind.

2. Belastungsquellen für Bienen und Bienenprodukte

Bienen und Bienenprodukte können durch Schadstoffe aus den Bereichen Landwirtschaft, Umwelt und Imkerei belastet sein. Auch sind mutwillige Vergiftungen von Bienenvölkern zu verzeichnen. Das Ausmaß der Exposition entspricht der Häufigkeit und der mengenmäßigen Intensität des Kontaktes der Bienen mit chemischen Substanzen. Schadstoffe aus der Umwelt können von Bienen entweder über die Luft, den Boden und das Wasser aufgenommen werden oder indirekt durch Aufnahme der Schadstoffe durch Pflanzen aus dem Boden, der Luft und dem Wasser und Weitergabe über die Nektar- und Pollentracht in das Bienenvolk. Ebenso ist auch eine Kontamination durch Tiere möglich, z.B. Aufnahme des von Blattläusen produzierten Honigtaus, der mit Xenobiotika kontaminiert sein kann.

2.1 Belastungen aus der Landwirtschaft

Auf mögliche Belastungen durch Pflanzenschutzmittel in der Landwirtschaft wurde in Pkt. 1 bereits kurz berichtet. Im Folgenden soll auf einige Untersuchungsergebnisse mit Schadensfällen in Deutschland, Großbritannien, den USA, Frankreich und Italien eingegangen werden.

Als Beispiel für eine Belastung der Bienen durch Pflanzenschutzmittel soll ein Versuch von SCHUR und WALLNER (1998) in einem Rapsfeld angeführt werden, bei dem blühender Raps mit dem Insektizid Mavrik Flo (Wirkstoff Tau-Fluvalinat, 50 g/ha) gegen den Rapsglanzkäfer und dem Fungizid Ronilan EG (Wirkstoff Vinclozolin, 500 g/ha) gegen Rapskrebs behandelt wurde. Über einen Zeitraum von bis zu 6 Tagen nach der Spritzung wurden Sammelbienen am Flugloch abgefangen und ihr Honigblaseninhalte auf Wirkstoffrückstände untersucht. In den Honigblasen wurden maximale Mengen von 7,3 ng Fluvalinat und 75 ng Vinclozolin bestimmt. Im gesamten Untersuchungszeitraum wurden im Honigblaseninhalte Rückstände der beiden Wirkstoffe im Bereich von 0,1 bis 30 mg/kg gefunden. Die Konzentration im Honig lag im Bereich von 2 bis 18 µg/kg, d.h. um einen Faktor von 1000 tiefer.

BRASSE (2006) berichtet über die Entwicklung der Bienenvergiftung durch Pflanzenschutzmittel in Deutschland und zeigt auf, dass die Schäden durch Pflanzenschutzmittel seit über 20 Jahren kontinuierlich zurückgehen. Über die Ergebnisse der chemischen Untersuchungen zu Schadensfällen an Bienen in der Bundesrepublik Deutschland im Zeitraum von 1985 bis 2004 berichtet SEEFELD (2006a, 2006b). In diesem Zeitraum wurden insgesamt 238 Wirkstoffe und Metabolite ermittelt. Die mittlere Anzahl der Wirkstoffe verminderte sich dabei bei Bienen von 8 auf 5 und bei Pflanzen von 5 auf 3.

Über Vergiftungen von Honigbienen durch Pflanzenschutzmittel in Großbritannien im Zeitraum von 1981 bis 1991 informieren GREIG-SMITH et al. (1994). Die Autoren untersuchten in diesem Zeitraum 1168 vermutete Fälle von Vergiftungen und stellten bei 667 Proben (57%) Rückstände von Pflanzenschutzmitteln fest, die vermutlich für den Tod der Bienenvölker verantwortlich waren. Als Ursache der Vergiftungen wurden folgende Wirkstoffe ermittelt: Triazophos in 282 Proben, Dimethoat in 104 Proben, Phosalon und Demeton-S-methyl in jeweils 10 Proben, Chlorpyrifos in 5 Proben, Lindan in 41 Proben und Carbaryl in 34 Proben.

FLETCHER und BARNETT (2003) berichten über Vergiftungsfälle durch Pflanzenschutzmittel in Großbritannien im Zeitraum von 1988 bis 2001. In diesem Zeitraum verminderte sich die Zahl der Bienenschäden von 100 auf 30. Bei den Untersuchungen wurden folgende Wirkstoffgruppen ermittelt: 42% Organophosphate, 29% Carbamate, 14% Pyrethroide, 4% Chlororganische Verbindungen und 11% andere Substanzen. Die Vergiftungen werden in folgende Kategorien eingeteilt: fachgerechte Anwendung der Mittel 18%, unspezifische Anwendung 46%, Fehlanwendungen 32%, Missbrauch 4%.

RUSSEL et al. (1998) untersuchen 52 Bienen und Pollenproben in New Jersey in den USA auf Rückstände von 100 Pestiziden. 42% der Proben enthielten Rückstände von Parathion-methyl, die durch die Aufnahme von Mikrogranulat des Präparates durch die Bienen hervorgerufen wurden. Da das Mikrogranulat eine ähnliche Größe und Struktur wie Pollen hatte, wurde es von den Bienen aufgenommen und in den Bienenstock getragen.

CHAUZAT et al. (2006) berichten über eine 2002 in Frankreich durchgeführte Studie zur Beobachtung des geschwächten Zustandes der Bienenvölker, bei der an 5 Standorten die von insgesamt 125 Bienenvölkern gesammelten Pollen auf Rückstände von Pflanzenschutzmitteln untersucht wurden. Die Proben wurden mit Multimethoden auf 41 relevante insektizide und fungizide Wirkstoffe und Metabolite untersucht. Für Fipronil und Imidacloprid und deren Metabolite wurden spezielle Untersuchungsmethoden eingesetzt. In den Proben wurden insgesamt 19 Wirkstoffe und Metabolite detektiert. Die höchsten Rückstände wurden bei Coumaphos und Tau-Fluvalinat mit 925 bzw. 487 µg/kg ermittelt. In 10 Proben wurden Rückstände von Fipronil oberhalb der Nachweisgrenze detektiert. Rückstände von Imidacloprid und 6-Chlornicotinsäure wurden oberhalb der Nachweisgrenze in 69% der Proben gefunden. In 11 Proben lag der Imidaclopridgehalt zwischen 1,1 und 5,7 µg/kg.

PORRINI et al. 2002 berichten über den Einsatz von Bienen als Bioindikator für Pflanzenschutzmittel-Rückstände, Schwermetalle, Radionuklide und phytopathogene Mikroorganismen in Italien. Die Autoren ermittelten im Zeitraum von 1983 bis 1986 in Bienen als Hauptkontaminanten Dithiocarbamate in 70%, Dimethoat in 15%, Parathion in 15%, Azinphos-methyl in 12%, Carbaryl in 11%, Parathion-methyl in 10%, Endosulfan und Omethoat in 7% sowie Methamidophos in 2% der Proben.

2.2 Belastungen aus der Umwelt

Bienen durchfliegen ihr Fluggebiet intensiv. Bienen werden wegen ihrer morphologischen und ethologischen Besonderheiten (weite Fläche des Bienenfluges und der intensiven Nahrungssuche) als gut geeignete Bioindikatoren angesehen und als solche in einzelnen Ländern für die Bestimmung der Umweltbelastung mit Pestiziden, Schwermetallen und Radionukliden herangezogen.

DEVILLERS und PHAM-DELÈGUE (2002) informieren über die ökotoxikologische Bedeutung der Honigbiene. Die Autoren geben einen Überblick über die direkten und indirekten Effekte von Pestiziden, Schwermetallen, flüchtigen- und halbflüchtigen Verbindungen, Radionukliden sowie von gentechnisch veränderten Pflanzen auf Bienen.

Über den Einsatz von Bienen als Bioindikator für PSM-Wirkstoffe in Italien berichten CELLI et al. (1996), CELLI und MACCAGNANI (2003), PORRINI et al. (2002) und PORRINI et al. (2003). Bienen fungieren als Detektor auf Umweltbelastungen entweder durch hohe Mortalitätsraten bei toxischen Wirkstoffen oder über die Rückstände in Bienen, Honig, Pollen und Larven bei nicht bienengefährlichen Wirkstoffen. Bienen und Bienenprodukte sind daher Bioindikatoren für industrielle und radioaktive Kontamination.

BARISIC et al. (2002) informieren über den Einsatz von Bienen im Umweltmonitoring in Kroatien, insbesondere über die Bedeutung des Honigs als Langzeitindikator für Radionuklide und Schwermetalle.

2.3 Belastungen aus der Imkerei

Neben den Belastungen aus der Umwelt und der Landwirtschaft sind auch die Kontaminanten zu nennen, die als Folge der imkerlichen Betriebsweise in das Bienenvolk und seine Produkte gelangen. Die akariziden Mittel zur Bekämpfung der Varroa-Milbe, die mehr oder weniger regelmäßig angewendet werden, sind die wichtigsten Ursachen der Belastung der Bienen. Als eines der 1. Präparate wurde 1982 Folbex VA mit dem Wirkstoff Brompropylat zugelassen. Wegen der zunehmenden Resistenz der Varroa-Milbe gegenüber Brompropylat-Präparaten sind diese unbrauchbar und derzeit nicht mehr zugelassen. Ebenso sind auch bei dem in Deutschland nicht zugelassenen Präparat Apistan (Wirkstoff: Fluvalinat) in mehreren europäischen Ländern Resistenzen nachgewiesen worden.

In der Bundesrepublik Deutschland sind derzeitig u.a. die folgenden Präparate zugelassen:

| Präparat | Wirkstoff | Löslichkeit | Anwendung |
|-------------------|--------------|---------------|------------------------|
| Ameisensäure 60 % | Ameisensäure | wasserlöslich | verdunsten |
| Apigard Gel | Thymol | fettlöslich | verdunsten |
| Bayvarol Strips | Flumethrin | fettlöslich | Dauerkontakt |
| Perizin | Coumaphos | fettlöslich | aufträufeln |
| Milchsäure 15 % | Milchsäure | wasserlöslich | versprühen |
| Oxalsäure | Oxalsäure | wasserlöslich | versprühen aufträufeln |

Die organischen Säuren sind gut wasserlöslich und verteilen sich daher im Bienenvolk vorwiegend in Honig und in den Futtersaft.

Die synthetischen Wirkstoffe Coumaphos, Flumethrin und Brompropylat sind ausgeprägt lipophil und werden daher vorwiegend im Wachs angereichert (BOGDANOV et al. 1997). Eingebettet in Wachs erweisen sich diese Wirkstoffe als persistent. Beim Erhitzen werden sie nur wenig abgebaut und sind daher noch lange Zeit nachweisbar. So ermitteln JIMENEZ et al. (2005) bei der gaschromatographisch/massenspektrometrischen Bestimmung von 52 Wachsproben die Varroazide Amitraz, Chlordimeform, Chlorfenvinphos, Brompropylat, Coumaphos, Tetradifon, Acrinathrin und Fluvalinat, die Spurenkontaminaten 4,4'-DDE, 4,4'-TDE, PCB 153 und PCB 180 und die lipophilen Wirkstoffe Lindan, Chlorpyrifos und Endosulfan. Die Autoren gelangen zu der Feststellung, dass außer bei Amitraz das wiederholte Umschmelzen des Wachses im Wasserbad zu keiner nennenswerten Absenkung der Rückstände führt.

WALLNER (1999) stellt bei der Untersuchung deutscher Wachsproben fest, dass 55% der Proben mit Brompropylat und 61% mit Coumaphos im Bereich von 1 bis 5 mg/kg belastet sind.

Weitere Kontaminationen in der Imkerei können durch Desinfektionsmittel, Antibiotika zur Bekämpfung der Faulbrut, Holzschutzmittel und Farben sowie Bienenabwehrmitteln wie Rauch, Phenol, Benzaldehyd usw. entstehen.

2.4 Frevel

Als so genannte Frevefälle werden diejenigen Bienenschäden bezeichnet, bei denen die Bienen - häufig im Zusammenhang mit nachbarschaftlichen Auseinandersetzungen - durch die Einleitung bienengiftiger Stoffe in die Völker absichtlich getötet wurden. Derartige Schäden machen nach den Angaben der Imker jährlich etwa 15-20% aller gemeldeten Schäden aus.

3. Untersuchung von Bienenvergiftungen

Zur Aufklärung und Verfolgung von Schäden an Bienenvölkern durch Pflanzenschutzmittel, die jedes Jahr wieder auftreten, werden in der Bundesrepublik Deutschland seit langem Untersuchungen vorgenommen, die von 1951-1976 an der Bundesforschungsanstalt für Kleintierzucht in Celle, ab 1976 an der Biologischen Bundesanstalt für Land- und Forstwirtschaft in Braunschweig erfolgten. Die Biologische Bundesanstalt, die seit dem 01.01.2008 mit anderen Instituten zum Bundesforschungsinstitut für Kulturpflanzen - Julius Kühn-Institut (JKI) zusammengeführt wurde, hat nach Pflanzenschutzgesetz § 33, Absatz 2, Nr. 8 in der Fassung vom 14.5.1998 (ANONYM, 1998) die Aufgabe, Bienen auf Schäden durch zugelassene Pflanzenschutzmittel zu untersuchen. Diese werden in der Untersuchungsstelle für Bienenvergiftungen des JKI in Braunschweig und Berlin bearbeitet. Da die Untersuchungsstelle für Bienenvergiftungen die einzige Einrichtung dieser Art in der

Bundesrepublik ist und da ein geschädigter Imker nicht immer von vornherein beim Schadenseintritt feststellen kann, ob es sich bei dem Schaden um einen Frevefall handelt oder um einen Schaden als Folge eines Pflanzenschutzmitteleinsatzes, werden hier sämtliche gemeldeten Bienenschäden bearbeitet; also auch solche, die nicht auf den Einsatz von Pflanzenschutzmitteln zurückzuführen sind.

4. Probenahme von Bienen und Pflanzenproben

Ein Bienenschaden wird in der Regel vom Imker selbst festgestellt. Er kann die Untersuchung des Schadens bei dem JKI beantragen, wobei nach den "Richtlinien für die Entnahme von Bienen- und Pflanzenproben bei Verdacht der Vergiftung von Bienen durch Pflanzenschutzmitteln" (ANONYM 1979) verfahren werden muss. Diese Richtlinien, die die Voraussetzung für die sachgerechte und repräsentative Probenahme bilden, sind im „Merkblatt für die Einsendung von Probematerial bei Bienenvergiftungen durch Pflanzenschutzmittel“ (JKI, 2008b) präzisiert. Sie sehen u.a. folgendes vor:

Information des zuständigen Vertreters der Imkerschaft, des Pflanzenschutzdienstes und ggf. der Polizei, die den Schaden vor Ort begutachten müssen und den Imker bei der Auswahl von Pflanzenproben zu beraten haben.

1. Probenahme innerhalb von 24 Stunden nach Feststellung des Schadens im Beisein der o.g. Personen und Einsendung an das JKI.
2. Eine ausreichende Bienenprobe muss etwa 1000 tote Bienen (ca. 100 g) enthalten.
- 2.2 Eine ausreichende Pflanzenprobe sollte wenigstens 100 g Pflanzenmaterial, vor allem Blüten und Blätter, enthalten.
- 2.3 Bienen- und Pflanzenproben kennzeichnen und sorgfältig voneinander getrennt verpacken!
- 2.4 Falls eine Probe des angewandten Pflanzenschutzmittels genommen wurde, diese bruchsicher verpacken und getrennt von den Bienen- und Pflanzenproben einsenden.
3. Den Antrag auf Untersuchung von Bienenvergiftungen (JKI, 2008a) ausfüllen und der Einsendung beilegen.

Eine wichtige Rolle für die genaue Bestimmung der in den Bienen- und Pflanzenproben aufgenommenen Wirkstoffe spielt die Zeitspanne, die zwischen der Wirkstoffaufnahme und der Vorlage der toten Bienen bzw. der begleitenden Pflanzenproben zur chemischen Analyse liegt. Zahlreiche Wirkstoffe, insbesondere aus der Gruppe der Phosphorsäureester, bauen in/auf Bienen bei Raumtemperatur sehr schnell ab. Untersuchungen von FIDA und WOMASTEK (1985) ergaben, dass Rückstände von Fenitrothion, Fenthion und Bromophos-ethyl in Bienen nach 72 h Lagerung bei Raumtemperatur nicht mehr nachweisbar waren. KAMLER et al. (2003) führten Versuche zur Lagerbeständigkeit von Bienen- und Rapsproben mit Fipronil und Chlorpyrifos durch und ermittelten, dass nach 4 Tagen Lagerung bei 20 bis 24 °C bei Fipronil nur noch 38% und bei Chlorpyrifos nur noch 24% der Initialrückstände auftraten. Es ist daher unbedingt erforderlich, die Proben unmittelbar nach der Probenahme zu kühlen bzw. sofort an das JKI zu senden.

Da es wegen des begrenzten Personalbestandes der Untersuchungsstelle für Bienenvergiftungen nicht möglich ist, jeweils vor Ort Ermittlungen zur Schadensursache anzustellen, muss bei der Untersuchung von Schadensfällen auf die von den Imkern selbst gemachten Angaben zurückgegriffen werden. Aus Gründen einer möglichst großen Objektivierung der Probenahme liegt es deshalb im Interesse des JKI, dass möglichst alle oben genannten Personen bzw. Institutionen daran beteiligt werden. Das wichtigste Anliegen an die Einsender ist dabei, möglichst umfassende Informationen zum Schadensablauf und zur möglichen Schadensursache zu liefern, die gegebenenfalls eine gezielte chemische Untersuchung der Proben ermöglichen und damit die Schadensklärung erheblich erleichtern können.

5. Untersuchungsmethoden

Die Untersuchungen sind in einen biologischen und einen chemischen Teil gegliedert. Alle Untersuchungen beginnen mit den biologischen Untersuchungen, die im Institut für Pflanzenschutz in Ackerbau und Grünland des JKI in Braunschweig durchgeführt werden. Der biologische Teil umfasst einen Biotest mit den Larven der Gelbfiebermücke *Aedes aegypti* L., eine Analyse der den Bienen im Haarkleid anhaftenden Pollen und eine Untersuchung der Bienen auf wichtige Krankheiten - vor allem *Nosema apis* Zander - und Parasiten. Die chemischen Untersuchungen werden im Institut für Ökologische Chemie, Pflanzenanalytik und Vorratsschutz des JKI in Berlin-Dahlem durchgeführt. Sie wurden im Laufe der Jahre immer wieder dem jeweiligen Stand

der Methodenentwicklung angepasst. Sie basierten bis zur Verlegung der Untersuchungsstelle für Bienenvergiftungen von der ehemaligen Bundesforschungsanstalt für Kleintierzucht in Celle an die BBA nach Braunschweig im Jahre 1976, vor allem auf dünnschichtchromatographischen Untersuchungen, wurden dann umgestellt auf gaschromatographische Bestimmungen und werden seit 1984 vor allem mit Hilfe der Gerätekopplung Gaschromatographie/Massenspektrometrie durchgeführt (SEEFELD, 2006a). Abbildung 1 zeigt den Ablauf der Untersuchungen.

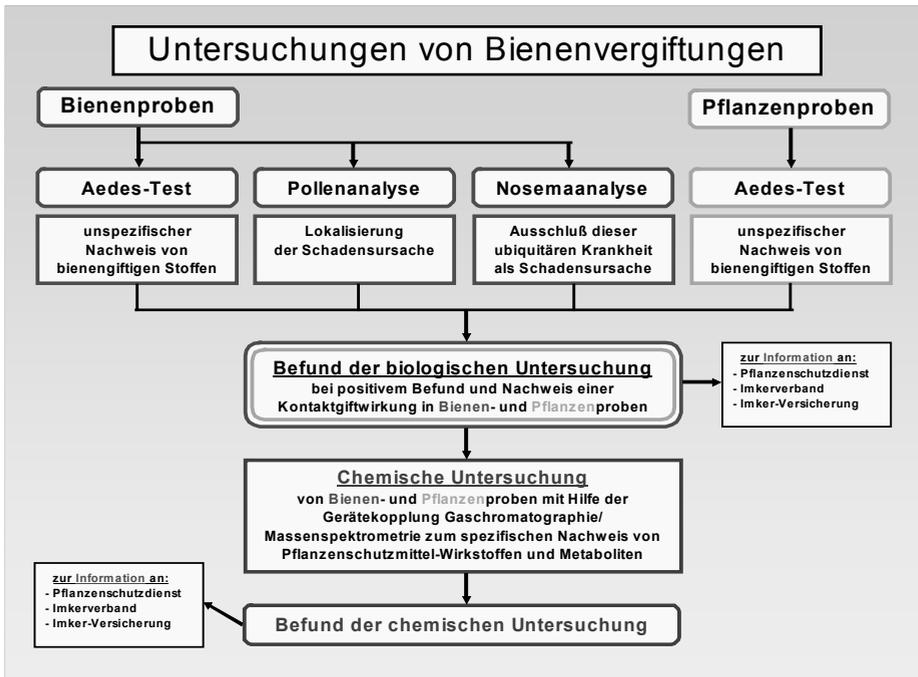


Abb. 1 Ablauf der Untersuchungen

5.1 Probenvorbereitung und Probenlagerung

Im Institut für Pflanzenschutz im Ackerbau und Grünland werden die zu untersuchenden Bienen-, Pflanzen- und sonstigen Proben bereits vor der Durchführung der biologischen Untersuchungen nach intensiver Durchmischung in einen Teil für die biologischen und einen Teil für die chemischen Untersuchungen aufgeteilt. Die Probenteile für die chemischen Untersuchungen werden unmittelbar nach der Aufteilung in fest verschlossenen Gläsern tiefgefroren und bei -20 °C gelagert. Nach dem Abschluss der biologischen Untersuchungen werden die Proben tiefgefroren zum Institut für Ökologische Chemie, Pflanzenanalytik und Vorratsschutz überführt.

Nach dem Abschluss der chemischen Untersuchungen werden alle Restmengen der Untersuchungsproben für einen Zeitraum von 10 Jahren in Tiefkühltruhen bei -20 °C gelagert. Dies ist erforderlich, weil bei laufenden Gerichtsverfahren ab und zu noch nach mehreren Jahren Nachuntersuchungen gefordert werden können. Ebenso werden die nach Pkt 5.3.2.2 bis 5.3.2.5. hergestellten Extrakte der Untersuchungsproben (Bienen, Pflanzen und sonstigen Substrate) für einen Zeitraum von 10 Jahren in einer Tiefkühltruhe bei -20 °C gelagert, sodass bei Bedarf Nachuntersuchungen vorgenommen werden können.

5.2 Biologische Untersuchungen

Aedes Test: Mit Hilfe des sehr empfindlichen aber wirkstoffunspezifischen Aedes-Tests kann ermittelt werden, ob die eingeschickten Bienen- und Pflanzenproben Wirkstoffe mit Kontaktgiftwirkung enthalten. Fällt dieser Test für beide Proben positiv aus, müssen die in den Proben vorhandenen Pflanzenschutzmittel-Wirkstoffe mit rückstandsanalytischen Methoden identifiziert werden.

Pollenanalyse: Bei allen Bienenproben wird eine Analyse der im Haarkleid anhaftenden Pollen durchgeführt. Mittels der Pollenanalyse ist es möglich, die Trachtpflanzen zu identifizieren, die von den Bienen zuletzt aufgesucht wurden. Somit kann der Ort näher lokalisiert werden, an dem sich die Bienen kurz vor ihrem Tod aufgehalten haben. Lässt sich der hauptsächlich vorgefundene Pollen einer beigefügten Pflanzenprobe zuordnen, so ergibt sich daraus die Möglichkeit, den Schadensverursacher, d.h. den Anwender eines bienengefährlichen Pflanzenschutzmittels zu ermitteln.

Nosematose: Die Nosematose ist eine allgemein verbreitete und häufig latent vorhandene Darmerkrankung der Bienen. Nosema-kranke Bienen reagieren bei Kontakt mit Pflanzenschutzmitteln erheblich empfindlicher als gesunde Bienen. Starker Nosema-Befall deutet darauf hin, dass nicht unbedingt ein Pflanzenschutzmittel-Einsatz allein die Ursache eines Bienenschadens sein muss.

Die Ergebnisse des Aedes-Tests, der Pollenanalyse und der Prüfung auf Nosematose werden dem Einsender als Befund der biologischen Untersuchungen mitgeteilt.

5.3 Chemische Untersuchungen

5.3.1 Allgemeines

Aufgabe der chemischen Untersuchungen ist es, den positiven Befund des Biotestes - Nachweis einer Kontaktgiftwirkung - durch den Nachweis einzelner Wirkstoffe und deren Metabolite zu ergänzen. Die chemische Untersuchung - nämlich die Feststellung der Anzahl an Wirkstoffen in der Bienenprobe einerseits - und der Pflanzenprobe andererseits, macht erst die endgültige Klärung der Schadensursache möglich. Ziel der Untersuchungen ist es somit, festzustellen, ob ein stofflich-ursächlicher Zusammenhang zwischen einem bestimmten Bienenschaden und einer Pflanzenschutzmaßnahme hergestellt werden kann. Dazu müssen einerseits die Bienenproben und andererseits die dazugehörigen Pflanzen-, Wachs-, Honig- und sonstigen Proben chromatographisch-massenspektrometrisch auf Rückstände von Pflanzenschutzmitteln und anderen Xenobiotika untersucht werden. Da bei den Pflanzenschutzmaßnahmen gleichzeitig, oder kurz nacheinander mehrere und keinesfalls nur bienengefährliche Wirkstoffe ausgebracht werden, muss bei der Bestimmung die gesamte Wirkstoff-palette erfasst werden - d.h. auch bienenungefährliche Wirkstoffe - wenn treffsicher über die in den Proben gefundenen Wirkstoffe und Metaboliten auf die vorausgegangenen Pflanzenschutzmaßnahmen rückgeschlossen werden soll. Dabei besteht die Notwendigkeit, für mehrere hundert Wirkstoffe und Metaboliten mit stark unterschiedlicher Flüchtigkeit und Polarität einen empfindlichen und selektiven Nachweis zu führen. Darüber hinaus unterliegt das Wirkungsspektrum einem kontinuierlichen Wandel, weil ständig neue Wirkstoffe auf den Markt kommen und alten Wirkstoffen die Zulassung entzogen wird. Zur Abgrenzung der durch Pflanzenschutzmittel verursachten Schäden von sonstigen Schäden, sind die Bienenproben zusätzlich auf Tierarzneimittel und andere in der Imkerei verwendeten chemischen Verbindungen wie z.B. Präparate gegen Varroatose zu untersuchen.

Aufgrund der unbekannteren Vorgeschichte der Proben und der großen Anzahl der Wirkstoffe stellt die Bestimmung von PSM-Rückständen in Bienen ein komplexes Unterfangen dar. Bei der Lösung dieser Aufgabe trifft der Rückstandsanalytiker auf eine extrem schwierige Matrix, sodass es kein Zufall ist, dass in der umfangreichen Fachliteratur über die Rückstandsanalytik von Pflanzenschutzmitteln nur wenige Arbeiten über Gruppenbestimmungsmethoden für Bienen anzutreffen sind.

Zur Extraktion der Wirkstoffe aus den Bienenprodukten wird hauptsächlich die Flüssig-Flüssig-Extraktion angewandt. Daneben werden die Festphasenextraktion, die Festphasenmikroextraktion und die Superkritische Flüssigextraktion erfolgreich eingesetzt. Die Rückstandsbestimmung erfolgt mittels Gaschromatographie (GC) oder Flüssigchromatographie (LC) unter Verwendung unterschiedlicher Detektionssysteme. Des Weiteren werden die Gerätekopplungen GC/MS und LC-MS/MS als sehr leistungsfähige Verfahren bei der Rückstandsanalytik von Bienen und Bienenprodukten eingesetzt.

Rückstandsmethoden für Bienen

GLOFKE (1976) berichtet im Zusammenhang mit Bientoxizitätsprüfungen über Multimethoden zur Erfassung von 22 verschiedenen Insektiziden. Für die Bestimmung der chlororganischen Insektizide (COI) werden die Bienen mit Acetonitril homogenisiert. Der filtrierte Extrakt wird mit Wasser versetzt und mit Petrolether extrahiert. Nach Extraktreinigung über Aluminiumoxid werden die Rückstände gaschromatographisch mittels Elektronen-anlagerungs-detektor (EAD) bestimmt. Die phosphororganischen Insektizide (POI) werden mit Natriumsulfat und Essigsäureethylester homogenisiert, filtriert und nach dem Einengen direkt gaschromatographisch mittels Alkaliflammenionisationsdetektor (AFID) bestimmt.

LORD et al. (1980) entwickeln eine Methode zur Erfassung von Carbaryl mittels HPLC, bei der die Bienen nach Zusatz von wasserfreiem Natriumsulfat mit Dichlormethan extrahiert werden. Die Autoren berichten über Störungen bei der gaschromatographischen Bestimmung des Wirkstoffes.

EBING (1985) beschreibt eine Multimethode für die Bestimmung von chlor- und phosphororganischen Insektiziden in Honigbienen, bei der die Wirkstoffe mit Aceton extrahiert werden und nach säulenchromatographischer Reinigung an Aktivkohle/Kieselgel gaschromatographisch mittels EAD analysiert werden.

In einer zweiten Arbeit berichtet EBING (1987) über die Bestimmung von Pyrethrin- und Pyrethroid-Insektiziden in Bienen und Pflanzen. Die Wirkstoffe werden mit Dichlormethan extrahiert, säulenchromatographisch über eine Kieselgel- und über eine Florisil-Säule gereinigt und anschließend gaschromatographisch mittels EAD bestimmt.

ANDERSON und WOJTAS (1986) bestimmen COI, POI, Carbaryl und Polychlorierte Biphenyle (PCB) in Bienen und Wachs. Die Wirkstoffe werden mit wasserfreiem Natriumsulfat und Benzol homogenisiert. Zur Bestimmung von Methomyl homogenisieren die Autoren die Bienen mit Ethylacetat. Der Extrakt wird nach Konzentrierung mit Chloroform umverteilt. Die Wirkstoffe werden mittels HPLC detektiert.

SPITLER et al. (1986) beschreiben eine multiple Methode zur Bestimmung von phosphororganischen Insektiziden, Fenvalerat und Carbaryl in Bienen und Wachs mittels GC und HPLC.

MORSE et al. (1987) berichten über die Bestimmung von PCB-Rückständen in Honigbienen und Wachs. Die Rückstände werden in einer Soxhlet-Apparatur mit n-Hexan extrahiert, über eine Florisil-Säule gereinigt und gaschromatographisch mittels EAD bestimmt.

KENDRICK et al. (1991) entwickeln ein Verfahren zur direkten gaschromatographischen Bestimmung von Carbaryl in Honigbienen unter Verwendung eines Stickstoff-Phosphor-Detektors (NPD). Zur Validierung der Messwerte derivatisieren die Autoren den Wirkstoff zum N-Trifluoracetyl-derivat, das ebenfalls mittels NPD erfasst wird.

BERNAL et al. (1996) berichten über die gaschromatographische Bestimmung von Vinclozolin in Honig und Bienenlarven.

BERNAL et al. (1997) entwickeln eine Methode zur Bestimmung von Benomyl und Carbendazim in Honig, Bienenwachs, Larven, Bienen und Pollen. Die Autoren verwenden Ethylacetat als Extraktionsmittel für Honig, Bienenlarven und Bienen während Wachs- und Pollenproben mit Methanol extrahiert werden.

ROSSI et al. (2001) entwickeln eine Multimethode zur Erfassung von Organophosphaten und Carbamaten in Honigbienen, bei der die gefrorenen Bienen mit Diatomenerde gemischt werden und anschließend mit Dichlormethan extrahiert werden. Nach Extraktreinigung über eine Bio Beads SXE-GPC-Säule werden die Wirkstoffe mittels Kapillar-GC bestimmt.

SCHÖNING (2001) und SCHÖNING und SCHMUCK (2003) entwickeln eine LC-MS/MS-Bestimmungsmethode zur Erfassung der Rückstände von Imidacloprid und seiner Hauptmetaboliten (Hydroxy- und Olefin-Metabolit) in Bienen, Pollen und verschiedenen pflanzlichen Materialien wie Raps und Sonnenblumen. Die Proben werden nach Homogenisierung mit einem Wasser/Methanol-Gemisch (3/1) extrahiert. Nach Filtration wird ein Teil des Extraktes über eine Chem-Elut-Säule und eine Kieselgel-Säule gereinigt. Die Quantifizierung erfolgt mittels C18-Umkehrphasen-HPLC und Elektrospray-MS/MS.

FERNANDEZ et al. (2001a) beschreiben eine Methode zur Bestimmung von 18 phosphororganischen Insektiziden in Honigbienen, bei der die Wirkstoffe mit Aceton Wasser (1:1) extrahiert und über Celite filtriert werden. In einem aliquoten Teil des Extraktes wird nach Verdünnen mit Wasser eine Festphasen-Mikroextraktion (SPME) vorgenommen. Die Organophosphate werden anschließend gaschromatographisch bestimmt.

In einer weiteren Methode berichten FERNANDEZ et al. (2001b) über die Bestimmung von 22 phosphororganischen Insektiziden, bei der die Wirkstoffe mit Aceton extrahiert werden und nach Umverteilung mit Dichlormethan mittels LC-APCI-MS im negativen und positiven Scan Mode bestimmt werden.

In einer Übersichtsarbeit werden von FERNANDEZ et al. (2002a) die im Monitoring von Bienen und Bienenprodukten verwendeten Methoden zur Rückstandsbestimmung von Pestiziden dargelegt.

MORZCYKA (2002) verwendet die Matrix-Festphasen-Verteilung zur Extraktion von 12 Insektiziden, die anschließend mittels AFID gaschromatographisch bestimmt werden. Die Methode kann zur Bestimmung von schwach- und mittelpolaren Wirkstoffen angewendet werden.

PORRINI et al. (2002) beschreiben eine in Italien angewandte Methode zur Bestimmung von Pflanzenschutzmittelrückständen in Bienen und Bienenprodukten, die auf dem Verfahren von AMBROS (1981) beruht. 10 g der Bienen werden dabei mit 50 ml Wasser versetzt, mit Aceton extrahiert, mit Dichlormethan umverteilt und nach säulenchromatographischer Reinigung gaschromatographisch unter Verwendung eines EAD oder eines NPD bestimmt. Die Autoren untersuchen die Aufnahme von Pflanzenschutzmittel-Wirkstoffen durch die Bienen, indem sie die Wirkstoffe als Oberflächenrückstand bzw. als Gesamt-Rückstand nach Homogenisieren bestimmen. Sie fanden, dass Dimethoat und Ethiofencarb hauptsächlich in homogenisierten Proben auftreten, während Azinphos-methyl, Omethoat und Parathion-methyl sowohl als interne als auch als externe Rückstände auftreten.

In einer Übersichtsarbeit berichten BROWN et al. (2005) über die in Großbritannien im Rahmen der Überwachung zur Aufklärung von Vergiftungen durch Pestizide eingesetzten Verfahren.

Rückstandsmethoden für Wachs

Für die Bestimmung von PSM-Rückständen in Wachs liegen auch nur wenige geeignete Methoden vor. Bienenwachs ist eine sehr komplexe Probenmatrix, die aus Fettsäureestern und langkettigen Kohlenwasserstoffen besteht, die bei der Extraktion mit den üblichen Lösungsmitteln mitgelöst werden, bei der Aufarbeitung nicht vollständig von den Pflanzenschutzmittelrückständen getrennt werden können und daher die chromatographische Bestimmung stören.

ESTEP et al. (1977) beschreiben ein Verfahren zur Bestimmung der Rückstände von chlorierten Kohlenwasserstoffen in Wachs und Honig. Die Wachsproben werden mit Acetonitril im Wasserbad bei 60 °C extrahiert, auf – 10 °C abgekühlt und filtriert. Nach Verdünnung mit Wasser erfolgt eine Umverteilung mit n-Hexan. Der Extrakt wird über eine Florisil-Säule gereinigt und gaschromatographisch analysiert.

GAYGER und DUSTMANN (1985) verbessern dieses Verfahren und nutzen es zur Bestimmung der Rückstände der chlorierten Kohlenwasserstoffe Lindan, HCH-Isomere, DDT, Aldrin, Chlordan, Heptachlor, Endosulfan und PCB in Wachs, Honig und Pollen.

RILLAER und BEERNAERT (1989) beschreiben eine Methode zur Bestimmung von Brompropylat- und Coumaphosrückständen in Honig und Wabenwachs, bei der die Rückstände mit Wasser/Methanol (3:2) extrahiert, über eine C18-Umkehrphasen-Säule gereinigt und anschließend gaschromatographisch bestimmt werden.

GREEF et al. (1994) berichten über die gaschromatographische Bestimmung von Fluvalinat in belgischem Honig und Bienenwachs.

KORTA et al. (2003) entwickeln eine Methode zur Bestimmung mehrerer Varroazide im Bienenwachs. Die Wirkstoffe werden dabei mit Methanol aus dem Wachs extrahiert, mittels Festphasenextraktion gereinigt und anschließend gaschromatographisch/massenspektrometrisch bestimmt.

Rückstandsmethoden für Honig

Zur Erfassung der Rückstände von Pflanzenschutzmitteln in Honig existiert eine große Anzahl von Methoden, da Honig als tierisches Lebensmittel eingestuft ist und regelmäßig auf Rückstände von Xenobiotika untersucht wird. Honig spielt im Rahmen der Schadfalluntersuchungen mit Bienen nur eine untergeordnete Rolle. Es werden daher beispielhaft nur einige Gruppenmethoden aufgeführt.

JANSSON (2000) beschreibt eine Multimethode für die Bestimmung der Rückstände von 26 Pflanzenschutzmittel-Wirkstoffen und Varroapräparaten in Honig, bei der die Wirkstoffe in Methanol/Wasser gelöst und nach Reinigung mittels Festphasenextraktion gaschromatographisch bestimmt werden.

FERNANDES et al. (2002b) entwickeln eine Methode zur Bestimmung von 22 phosphororganischen Insektiziden in Honig und Honigbienen. Die Wirkstoffe werden nach Verdünnung des Honigs mit Wasser über Festphasenextraktion an C18 gebunden und mit einer Mischung von Ethylacetat, Methanol und Dichlormethan eluiert. Die Bestimmung erfolgt mittels LC/MS im positiven und negativen Scan Mode.

RISSATO et al. (2007) berichten über eine einfache und schnelle Multimethode für die Bestimmung von 48 chlororganischen und phosphororganischen Insektiziden sowie Pyrethroiden in Honig. Die Wirkstoffe werden mittels GC/MS im SIM-Mode erfasst.

Rückstandsmethoden für Pollen

Über die Bestimmung der Rückstände von PSM in Pollen existieren vorwiegend Verfahren, bei denen die Wirkstoffe neben anderen Bienenprodukten bestimmt werden.

GAYGER und DUSTMANN (1985) extrahieren chlororganische Insektizide durch Zerreiben der Pollen mit Acetonitril und anschließendem Erhitzen unter Rückfluss.

M.-P. CHAUZAT et al. (2006) bestimmen 36 bienentoxikologisch relevante Wirkstoffe in Pollen und setzen dabei für die Extraktion von Carbamaten und Fungiziden Ethylacetat ein, während sie für die Extraktion der Organophosphate, der chlororganischen- und phosphorganischen Insektizide Aceton verwenden und anschließend eine Flüssig/Flüssig-Verteilung mit Dichlormethan durchführen. Imidacloprid und Metabolite werden mit Methanol-Wasser und Fipronil mit Aceton extrahiert.

JIMENEZ et al. (2007) vergleichen mehrere Probenaufbereitungsverfahren für Fipronil in Pollen und ermitteln, dass die Extraktion der Pollen mit Acetonitril, die anschließende Extraktreinigung an einer C18-Säule und die GC/MS-Bestimmung hinsichtlich Extraktreinigung und Wiederfindungsraten am effektivsten ist.

Multimethoden für pflanzliche Erntegüter

Neben diesen speziellen Methoden für die Erfassung von Pflanzenschutzmittel-Rückständen in Bienen und Bienenprodukten sind in der Bienenuntersuchungsstelle auch Multimethoden zur Bestimmung von Pflanzenschutzmittel-Rückständen in Lebens- und Futtermitteln relevant.

In der DFG Methodensammlung S19 (ANONYM, 1991) wird ein Verfahren zur Ermittlung der Rückstände von ca. 270 lipoid- und wasserlöslichen Pflanzenschutzmitteln beschrieben. Das pflanzliche Untersuchungsmaterial wird mit soviel Wasser versetzt, dass unter Berücksichtigung des natürlichen Wassergehaltes der Probe das Extraktionsmittel-Gemisch Aceton/Wasser im Verhältnis 2:1 (v/v) vorliegt. Anschließend wird die Probe 3 min homogenisiert und filtriert. Ein Aliquot des Filtrates wird mit Natriumchlorid versetzt und mit Dichlormethan ausgeschüttelt.

KLEIN und ALDER (2003) beschreiben eine Gruppenmethode zur Bestimmung der Rückstände von über 100 Pflanzenschutzmittel-Wirkstoffen in Ernteprodukten mittels der Gerätekombination LC-MS/MS. Die Proben werden zunächst mit dem Lösungsmittelgemisch Methanol/Wasser (2:1) homogenisiert und anschließend zentrifugiert. Ein aliquoter Teil wird mit Natriumchloridlösung versetzt und auf eine Chem-Elut-Säule gegeben. Nach einer Einwirkungszeit von 15 min werden die Wirkstoffe zweimal mit 50 ml Dichlormethan eluiert und zur Trockne eingeeengt. Die LC-MS/MS-Bestimmung erfolgt an einer RP-8 Säule im MRM-Mode.

PANTIRU (2004) überprüft im Rahmen der Entwicklung einer LC-MS/MS-Methode zur Analytik polarer Pflanzenschutzmittel-Wirkstoffe und ihrer Metabolite in Erntegütern mehrere Extraktions- und Aufbereitungsvarianten für die Bestimmung von 101 Substanzen aus der Gruppe der Carbamate, Harnstoffderivate, Carbonsäuren, Triazole und andere polare Pestizide, die mit der Gaschromatographie schwer bestimmbar sind. Die besten Resultate wurden bei den meisten Matrices nach Extraktion mit Methanol und bei den fettreichen Substraten mit Methanol und Acetonitril erzielt.

In einer Übersichtsarbeit vergleichen ALDER et al. (2006) 500 relevante Pflanzenschutzmittel-Wirkstoffe hinsichtlich ihrer Einsatzmöglichkeiten und Nachweisempfindlichkeit mittels GC-EI-MS und LC-MS-MS. Sie stellen fest, dass die LC/MS/MS bei den meisten Wirkstoffen infolge ihrer universellen Einsatzmöglichkeiten und besseren Empfindlichkeit die Methode der Wahl ist. Lediglich bei den Chlorkohlenwasserstoffen zeichnet sich die GC/MS durch größere Leistungsfähigkeit aus.

Methoden der Untersuchungsstelle für Bienenvergiftungen

Auf Grund der großen Anzahl der in Frage kommenden Wirkstoffe und der komplex zusammengesetzten Matrices wurden in der Untersuchungsstelle für Bienenvergiftungen des JKI bisher nur relativ einfache Extraktions- und Aufbereitungsverfahren eingesetzt (Abbildung 2). Von 1982 bis 2002 wurde für die Extraktion der Bienen- und Pflanzenproben das Lösungsmittelgemisch Hexan/Aceton (3:1) eingesetzt. Gegenwärtig wird in Anlehnung an die Gruppenmethode von KLEIN und ALDER (2003) das Gemisch Aceton/Wasser (2:1) in Verbindung mit einer Extraktreinigung an einer ChemElut-Säule zur Extraktion und Aufbereitung von Bienen und Pflanzenproben verwendet.

Die Extraktion der Wachsproben wurde anfangs mit dem Gemisch Hexan/Aceton (3:1) vorgenommen. Wegen der besseren Wiederfindungsraten bei den Phosphorganischen Insektiziden Dichlorvos, Dimethoat, Parathion-methyl, Parathion und Phosalon sowie weiteren Wirkstoffen wurde das Verfahren durch eine Acetonitril-Extraktion mit anschließender Chem-Elut Anreicherung ersetzt.

Zur Extraktion der Honigproben wurde die zeitaufwendige Extraktion mit Ether durch eine Aufarbeitung mit dem Gemisch Methanol/Wasser (1:1) in Verbindung mit einer HR-P Kartusche bzw. durch eine Aufarbeitung mit dem Gemisch Aceton/Wasser (2:1) in Verbindung mit einer Chem-Elut-Säule ersetzt.

Gezielte physikalische oder chemische Abtrennungen der Wirkstoffe von den Inhaltsstoffen der Probenmaterialien können nicht durchgeführt werden, weil man nicht weiß, welche Wirkstoffe in der Probe enthalten sind. Es kann daher in Abhängigkeit von der Art der zu untersuchenden Probe ein überaus komplexes Vielstoffgemisch vorliegen, das eine robuste chromatographisch-massenspektrometrische Bestimmung erfordert.

Zur Bestimmung wird in der Untersuchungsstelle für Bienenvergiftungen seit 1984 die Gerätekopplung Gaschromatographie/Massenspektrometrie genutzt. Durch GC/MS-Kopplung kann bei einer großen Anzahl thermisch stabiler Wirkstoffe eine eindeutige Identifizierung der Rückstände vorgenommen werden, die die Basis für valide und justiziable Befunde bildet.

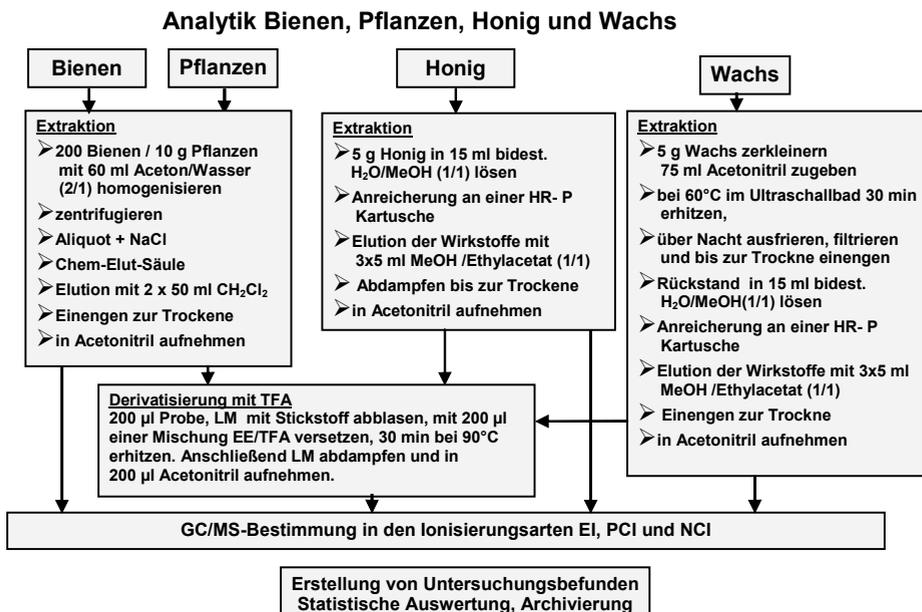


Abb. 2 Schema der Probenaufarbeitung und Bestimmung

Neben der GC/MS-Bestimmung wird für die Bienenuntersuchungen bei einigen thermisch instabilen und polaren Wirkstoffen in den letzten Jahren in zunehmendem Maße auch die LC/MS/MS eingesetzt. Eine der ersten Substanzen, die mit LC/MS/MS erfasst wurde, war der insektizide Wirkstoff Imidacloprid. Das systemisch wirkende Insektizid ist in einer Reihe von Pflanzenschutzmitteln enthalten, die zur Saatgutbehandlung gegen bodenbürtige Schädlinge und zur Spritzanwendung zugelassen sind. In allen Proben wird generell auf Imidacloprid nach Trifluoracetylierung mittels einer GC/MS-Methode geprüft. Zusätzlich werden seit dem Jahr 2000 alle Proben mit Verdacht einer Imidacloprid-Kontamination (Bienen-, Raps- und Sonnenblumenproben) mittels einer von SCHÖNING (2001) und SCHÖNING und SCHMUCK (2003) entwickelten LC-MS/MS-Bestimmungsmethode auf die Rückstände des Wirkstoffes und seiner Hauptmetaboliten (Hydroxy- und Olefin-Metabolit) überprüft. Ebenso werden seit 2005 weitere Insektizide wie Clothianidin, Thiamethoxam, Pymetrozin, Thiacloprid und Methamidophos mittels LC-MS/MS erfasst.

5.3.2 Extraktions- und Aufbereitungsverfahren

5.3.2.1 Experimentelles

Geräte:

Erlenmeyerkolben, 500 ml, 250 ml
 Festphasen-Extraktions-Einheit von Baker
 Glaswolle
 Kuderna-Danish-Birne, 1000 ml
 Kuderna-Danish-Verlängerungsrohr, L = 23 cm
 Kuderna-Kölbchen, 50 ml
 Messzylinder, 50 und 100 ml
 Metallthermostat mit Abblaseeinrichtung (Liebisch)
 Pyrexgläser, 10 ml
 Rotationsverdampfer, Rotavapor RE111 mit Intensivkühlung
 Rundkolben, 250 ml
 Rundkolben, 250 ml, braunes Glas
 Saugtrichter
 Schüttelmaschine (IKA-Labortechnik 600 Mot/min)
 Schütteltrichter, 500 ml
 Trichter
 Ultraschallbad, Transsonic 460/H
 Wasserumlaufkühler, WK 250
 Wasserbad Köttermann
 Zentrifugengläser, 100 ml
 Zentrifuge Megafuge 1.0
 Zentrifuge Eppendorf Research pro 20-300 ml und 100-5000 ml
 Zerkleinerungsgerät Ultra Turrax, T25
 diverse Pipettenspitzen
 Vials, 2 ml

Alle verwendeten Glasgeräte werden nach Gebrauch dreimal mit Aceton gespült und anschließend in einer Laborglaswaschmaschine gereinigt. Zur Vermeidung von Verschleppungen wird der Rotationsverdampfer nach jedem Einengen einer Analysenprobe mit Methanol ausgespritzt. Anschließend werden 150 ml Methanol bei ca. 100 mbar abdestilliert.

Chemikalien:

Aktivkohle, gekörnt
 Aceton Pestanal (34480 Riedel de Haën)
 Acetonitril Chromasolv (34851 Riedel de Haën)
 Chem-Elut-Säule (Varian Part. Nr. :1219-8008)
 Celite 574 (Merck)
 Chromabond HR-P Kartusche (1 g, 6 ml; Macherey-Nagel)
 Chromabond HR-P Kartusche (200 mg, 3 ml; Macherey-Nagel)
 Dichlormethan Pestanal (34488 Riedel de Haen)
 Ethylacetat Pestanal (34490 Riedel de Haën)
 n-Hexan Pestanal (34484 Riedel de Haën)
 Imidacloprid D4 (Ehrenstorfer) 500 pg/µl in Acetonitril
 Kalziumchlorid, wasserfrei
 Methanol Pestanal (34485 Riedel de Haën)
 Natriumchlorid zur Analyse (Merck)
 Natriumchloridlösung, 20 %-ig
 Natriumsulfat wasserfrei zur Analyse (Merck)
 Silica Gel-Säule (Varian Part. Nr. 1210-2037)
 Toluol Pestanal (34494 Riedel de Haën)
 Trifluoressigsäureanhydrid (Supelco) 1 ml in 4 ml Ethylacetat
 Trimethylsulfoniumhydroxid in Methanol 0,2 M (Macherey-Nagel)
 Triphenylphosphat (Ehrenstorfer) 40 ng/µl in Acetonitril
 Triphenylphosphat (Ehrenstorfer) 20 ng/µl und Alachlor 0,5 ng/µl in Acetonitril

5.3.2.2 Probenaufarbeitung Bienen

Ältere Methoden

Variante 1 (1985 bis 2002): 10 Bienen werden abgewogen und das Gewicht von 200 Bienen errechnet. 200 Bienen werden auf einer Alu-Folie abgewogen und in einem Erlenmeyerkolben mit ca. 80 ml eines Gemisches n-Hexan/Aceton (3:1) versetzt. Die Probe wird 2 h auf der Schüttelmaschine (IKA-Labortechnik) mit 600 Mot/min geschüttelt und durch einen mit Glaswolle abgedichteten Trichter filtriert. Die Hexan/Aceton-Lösung wird am Rotationsverdampfer bei 400 mbar bis 200 mbar auf ein Endvolumen von 5 ml eingengt. Die Kuderna-Danish-Birne wird dabei 2 x mit n-Hexan/Aceton-Gemisch nachgespült. Der Rückstand im Kölbchen wird mit n-Hexan auf 5 ml aufgefüllt und analysiert.

100 µl der unteren wässrigen Phase des Rohextraktes werden mit 70 mg Natriumchlorid versetzt, 2 min mit 200 µl Toluol ausgeschüttelt und 3 min bei 13000 U/min zentrifugiert. Anschließend wird die obere Toluolphase mit einer Spatelspitze Kalziumchlorid getrocknet und 3 min zentrifugiert. Die überstehende Phase wird analysiert.

Variante 2 (2003 bis 2005): 10 Bienen werden abgewogen und das Gewicht von 200 Bienen errechnet. 200 Bienen werden auf einer Alu-Folie abgewogen und in einem 500-ml Erlenmeyerkolben mit 100 ml eines Gemisches n-Hexan/Aceton (3:1) und 10 g Natriumsulfat versetzt. Die Probe wird 2 h auf der Schüttelmaschine (IKA-Labortechnik 600 Mot/min) geschüttelt und anschließend durch einen mit Glaswolle abgedichteten Trichter in einen Kuderna-Danish-Kolben filtriert. Der Erlenmeyerkolben wird noch einmal mit 20 ml des Lösungsmittelgemisches gespült und der Filtrerrückstand damit nachgewaschen.

Die Hexan/Aceton Lösung wird am Rotationsverdampfer bei 400 bis 200 mbar auf ein Endvolumen von 5 ml eingengt. Die Kuderna-Danish-Birne wird dabei 2 x mit n-Hexan/Aceton-Gemisch nachgespült. Der Rückstand im Kölbchen wird mit n-Hexan/Aceton Lösung in ein 10 ml Pyrexglas überspült und im Stickstoffstrom bis zur Trockene eingengt. Die Probe wird dann mit einer Auffülllösung von 20 ng/µl Triphenylphosphat in Toluol auf 5 ml aufgefüllt.

Aktuelle Methode (Klein & Alder, seit 2006): 10 Bienen werden abgewogen und das Gewicht von 200 Bienen errechnet. 200 Bienen werden auf einer Alu-Folie abgewogen und in einem 100-ml Zentrifugenglas mit 40 ml Aceton und einer entsprechenden Menge Wasser versetzt (ca. 15 ml), sodass die Probe insgesamt 20 ml Wasser enthält. Nach einer Einwirkungszeit von 30 min wird die Probe 3 min mit einem Zerkleinerungsgerät Ultra Turrax homogenisiert und anschließend 10 min bei 3000 U/min zentrifugiert.

15 ml der zentrifugierten Lösung werden mit 5 ml 20%iger Natriumchloridlösung versetzt und auf eine Chem-Elut-Säule (Varian 12198008) gegeben. Nach einer Einwirkungszeit von 15 min eluiert man zweimal mit 50 ml Dichlormethan in einen 250-ml Rundkolben. Anschließend wird die organische Phase am Rotationsverdampfer bei max. 40 °C bis zur Trockene eingengt. Der Rückstand wird mit Acetonitril mit 20 ng/µl Triphenylphosphat als Interner Standard auf ein definiertes Volumen aufgefüllt.

Die Wasseranteile einiger untersuchter Matrices und die zur Extraktion zugesetzten Wasservolumina sind in Tabelle 2 dargestellt.

Tab. 2 Wassergehalte der untersuchten Matrices

| Matrix | % Wasser | zugesetzte Wassermenge [ml Wasser/10g Probe] |
|-----------------------------|----------|--|
| Bienen (10 Bienen = 0,62 g) | 49,1 | 15,1 |
| Bienen (10 Bienen = 0,65 g) | 49,1 | 15,1 |
| Bienen (10 Bienen = 0,73 g) | 56,5 | 14,4 |
| Kartoffelpflanzen | 83,7 | 11,6 |
| Kirschzweige | 78,3 | 12,2 |
| Kohlblätter | 83,1 | 11,7 |
| Ölrettich | 83,7 | 11,6 |
| Raps | 82,9 | 11,7 |
| Rote Beeteblätter | 83,4 | 11,7 |
| Rübenblätter | 74,6 | 12,5 |
| Windenknoterich | 78,6 | 12,1 |
| Zuckerrübe | 81,9 | 11,8 |

In Tabelle 3 sind die mit unterschiedlichen Verfahren ermittelten Abdampfrückstände bezogen auf 1 g Probenmaterial dargestellt, die belegen, dass bei den Bienenproben im Vergleich zu den Pflanzenproben deutlich höhere Abdampfrückstände auftreten. Zwischen den Aufbereitungsverfahren bestehen bei Bienen keine wesentlichen Unterschiede.

Tab. 3 Abdampfrückstände unterschiedlicher Aufbereitungsverfahren

| Methode | Substrat | Abdampfrückstand | Abdampfrückstand |
|------------------------------------|--------------|------------------|------------------|
| | | [mg/g] Bereich | [mg/g] Mittel |
| Oberflächenextraktion | Bienen | 9-24 | 14,6 |
| Hexan/Aceton | Pflanzen | 1,0-3,0 | 1,9 |
| Oberflächenextraktion | Bienen | 13-38 | 19,2 |
| Hexan/Aceton | Spargel | 1,0 | 1,0 |
| mit Natriumsulfat | Kartoffeln | 1,5 | 1,5 |
| | Hornveilchen | 1,0 | 1,0 |
| | Raps | 3,0 | 3,0 |
| Aceton-Wasser (KLEIN & ALDER 2003) | Bienen | 8,0-25 | 18,4 |
| | Kartoffeln | 2,0 | 2,0 |
| | Raps | 0,5-2,0 | 1,3 |
| | Spargel | 3,0 | 3,0 |

5.3.2.3 Probenaufarbeitung Pflanzen

Ältere Methoden

Variante 1 (1985 bis 2002): 100 g des Probematerials sind mechanisch zu zerkleinern und gut zu durchmischen. 10 g Pflanzenmaterial werden auf einer Alu-Folie abgewogen und in einem 500-ml Erlenmeyerkolben mit 100 ml eines Gemisches n-Hexan/Aceton (3:1) versetzt. Die Probe wird 2 h auf der Schüttelmaschine (IKA-Labortechnik) mit 600 Mot/min geschüttelt und durch einen mit Glaswolle abgedichteten Trichter filtriert. Die Hexan/Aceton-Lösung wird am Rotationsverdampfer bei 400 mbar bis 200 mbar auf ein Endvolumen von 5 ml eingengt. Die Kuderna-Danish-Birne wird dabei 2 x mit n-Hexan/Aceton-Gemisch nachgespült. Der Rückstand im Kölbchen wird mit n-Hexan auf 5 ml aufgefüllt und analysiert.

Zur Bestimmung der wasserlöslichen Wirkstoffe werden 100 µl der unteren wässrigen Phase des Rohextraktes mit 70 mg Natriumchlorid versetzt und einmal mit 200 µl Toluol ausgeschüttelt und 3 Minuten bei 13000 U/min zentrifugiert. Anschließend wird die obere Toluolphase mit einer Spatelspitze Kalziumchlorid getrocknet und 3 Minuten zentrifugiert. Die überstehende Phase wird analysiert.

Variante 2 (2003 bis 2005): 100 g des Probematerials sind mechanisch zu zerkleinern und gut zu durchmischen. 10 g Pflanzenmaterial werden auf einer Alu-Folie abgewogen und in einem 500-ml Erlenmeyerkolben mit 100 ml eines Gemisches n-Hexan/Aceton (3:1) und 10 g Natriumsulfat versetzt. Die Probe wird 2 h auf der Schüttelmaschine (IKA-Labortechnik 600 Mot/min) geschüttelt und anschließend durch einen mit Glaswolle abgedichteten Trichter in einen Kuderna-Danish-Kolben filtriert. Der Erlenmeyerkolben wird noch einmal mit 20 ml des Lösungsmittelgemisches gespült und der Filtrierückstand damit nachgewaschen.

Die Hexan/Aceton Lösung wird am Rotationsverdampfer bei 400 bis 200 mbar auf ein Endvolumen von 5 ml eingengt. Die Kuderna-Danish-Birne wird dabei 2 x mit n-Hexan/Aceton-Gemisch nachgespült. Der Rückstand im Kölbchen wird mit n-Hexan/Aceton Lösung in ein 10 ml Pyrexglas überspült und im Stickstoffstrom bis zur Trockene eingengt. Die Probe wird dann mit einer Auffülllösung von 20 ng/µl Triphenylphosphat in Toluol auf 5 ml aufgefüllt.

Aktuelle Methode (Klein & Alder, seit 2006): 100 g des Probematerials sind mechanisch zu zerkleinern und zu durchmischen. 10 g des Probenmaterials werden in einem 100-ml-Zentrifugenglas mit 40 ml Aceton und einer entsprechenden Menge Wasser versetzt (ca. 12 ml), sodass die Probe insgesamt 20 ml Wasser enthält. Nach einer Einwirkungszeit von 30 min wird die Probe 3 min mit einem Ultra Turrax homogenisiert und anschließend 10 min bei 3000 U/min zentrifugiert. 15 ml der zentrifugierten Lösung werden mit 5 ml 20%iger Natriumchloridlösung versetzt und auf eine Chem-Elut-Säule (Varian 12198008) gegeben. Nach einer

Einwirkungszeit von 15 min eluiert man zweimal mit 50 ml Dichlormethan in einen 250-ml Rundkolben. Anschließend wird die organische Phase am Rotationsverdampfer bei max. 40 °C bis zur Trockene eingengt. Der Rückstand wird mit Acetonitril mit 20 ng/µl Triphenylphosphat als Internem Standard auf ein definiertes Volumen aufgefüllt.

5.3.2.4 Probenaufarbeitung Wachs

Alte Methode (1985 bis 2002)

Die Wachsplatten werden mechanisch zerkleinert, durchmischt und zu einer Durchschnittsprobe vereinigt. 10 g zerkleinertes Wachs werden in einem 250 Erlenmeyerkolben mit 80-100 ml n-Hexan/Aceton-Gemisch (3:1) 2 Stunden auf der Schüttelmaschine (IKA-Labortechnik mit 600 Mot/min geschüttelt. Die organische Phase wird über einen Trichter mit Glaswolle in einen Zentrifugenbecher filtriert und bei 4°C und 10000 U/min 15 min zentrifugiert. Die überstehende Lösung wird mit 40 ml Acetonitril versetzt und einmal 2 min im Schütteltrichter kräftig durchgeschüttelt. Der Acetonitrilauszug wird am Rotationsverdampfer eingengt und mit n-Hexan auf 5 ml aufgefüllt.

Der n-Hexanauszug wird über Nacht in den Gefrierschrank gestellt. Das ausgefallene Wachs wird mit einem Faltenfilter abfiltriert, kurz mit n-Hexan nachgewaschen. Anschließend wird die Lösung am Rotationsverdampfer eingengt und mit n-Hexan auf 5 ml aufgefüllt.

Aktuelle Methoden (seit 2003)

Aufarbeitung mittels HR-P-Kartusche: Die Wachsplatten werden mechanisch zerkleinert, durchmischt und zu einer Durchschnittsprobe vereinigt. 5 g zerkleinertes Wachs werden in einem 250-ml Kolben eingewogen, mit 75 ml Acetonitril versetzt und 30 min im Ultraschallbad auf 60 °C erhitzt. Anschließend lässt man die Probe über Nacht im Tiefkühlschrank ausfrieren. Die Probe wird über einen Saugtrichter mit Glaswolle filtriert und mit kaltem Acetonitril nachgewaschen. Die Acetonitril-Lösung wird am Rotationsverdampfer bei ca. 110 mbar und einer Badtemperatur von 35 °C bis zur Trockene eingengt.

Eine Chromabond HR-P Kartusche (1 g, 6 ml; Macherey-Nagel) ist nacheinander mit 5 ml Methanol, 5 ml aqua bidest, 5 ml Methanol/Wasser (1:1) zu konditionieren. Die in 15 ml Methanol/Wasser (1:1) gelöste Wachsprobe ist unter Anlegen von Vakuum durch die konditionierte Kartusche mit einer Durchflussrate von 2 ml/min zu saugen und anschließend mittels durch Kalziumchlorid und Aktivkohle geleiteter Luft zu trocknen. Die Wirkstoffe werden 3-mal mit 5 ml Methanol/Ethylacetat (1:1, v/v) eluiert und im Stickstoffstrom zur Trockene eingengt. Die Probe ist in 2,5 ml Auffülllösung (Acetonitril mit 20 ng/µl Triphenylphosphat) aufzunehmen.

Aufarbeitung mittels Chem-Elut-Säule: Die Wachsplatten werden mechanisch zerkleinert, durchmischt und zu einer Durchschnittsprobe vereinigt. 10 g zerkleinertes Wachs werden in einem 250-ml Kolben eingewogen, mit 75 ml Acetonitril versetzt und 30 min im Ultraschallbad auf 60 °C erhitzt. Anschließend lässt man die Probe über Nacht im Tiefkühlschrank ausfrieren. Die Probe wird über einen Saugtrichter mit Glaswolle filtriert und mit kaltem Acetonitril nachgewaschen. Die Acetonitril-Lösung wird am Rotationsverdampfer bei ca. 110 mbar und einer Badtemperatur von 35 °C bis zur Trockene eingengt.

Der Rückstand wird mit 20 ml Wasser und 60 ml Aceton 3 min mit einem Ultra Turrax homogenisiert und anschließend 10 min bei 3000 U/min zentrifugiert. 15 ml der zentrifugierten Lösung werden mit 5 ml 20%iger Natriumchloridlösung versetzt und auf eine Chem-Elut-Säule (Varian 12198008) gegeben. Nach einer Einwirkungszeit von 15 min eluiert man zweimal mit 50 ml Dichlormethan in einen 250-ml Rundkolben. Anschließend wird die organische Phase am Rotationsverdampfer bei max. 40 °C bis zur Trockene eingengt. Der Rückstand wird mit Acetonitril mit 20 ng/µl Triphenylphosphat als Internem Standard auf ein definiertes Volumen aufgefüllt.

5.3.2.5 Probenaufarbeitung Honig

Alte Methode (1985 bis 2002)

Der Honig wird im Glas des Einsenders bei 40 °C Wassertemperatur im Ultraschallbad und gleichzeitig durch mechanisches Rühren 45 min lang homogenisiert. 10 g der der homogenisierten Masse werden im Ultraschallbad in 200 ml dest. Wasser gelöst. Die wässrige Lösung wird 1-mal mit 80 ml Ether 2 min und anschließend 8-mal mit je 40 ml Ether 1 min extrahiert. Die vereinigten Etherextrakte werden 20 min mit wasserfreiem Natriumsulfat getrocknet, filtriert, am Rotationsverdampfer bei max. 40 °C bis zur Trockene eingengt und in 1 ml Hexan aufgenommen.

Aktuelle Methoden (seit 2003)

Aufarbeitung mittels HR-P-Kartusche: Der Honig wird im Glas des Einsenders bei 40 °C im Ultraschallbad 45 min lang mechanisch gerührt. 5 g Honig werden in 15 ml Methanol/Wasser (1:1) gelöst. Eine Chromabond HR-P Kartusche (200 mg, 3 ml; Macherey-Nagel) ist nacheinander mit 2 ml Methanol, 3 ml aqua bidest zu konditionieren. Die gelöste Honigprobe ist unter Anlegen von Vakuum durch die konditionierte Kartusche mit einer Durchflussrate von 2 ml/min zu saugen und anschließend mittels durch Kalziumchlorid und Aktivkohle geleiteter Luft zu trocknen. Die Wirkstoffe werden 3-mal mit 5 ml Methanol/Ethylacetat (1:1, v/v) eluiert und im Stickstoffstrom zur Trockene eingengt. Die Probe ist in 2,5 ml Auffülllösung (Acetonitril mit 20 ng/µl Triphenylphosphat) aufzunehmen.

Aufarbeitung mittels Chem-Elut-Säule: Der Honig wird im Glas des Einsenders bei 40 °C im Ultraschallbad 45 min lang mechanisch gerührt. 10 g Honig werden in 60 ml Aceton/Wasser (2:1) gelöst und 3 min im Ultra Turrax homogenisiert und anschließend 10 min bei 3000 u/min zentrifugiert. 15 ml der zentrifugierten Lösung werden mit 5 ml 20 %iger Natriumchloridlösung versetzt und auf eine Chem-Elut-Säule (Varian 12198008) gegeben. Nach einer Einwirkungszeit von 15 min eluiert man zweimal mit 50 ml Dichlormethan in einen 250 ml Rundkolben. Anschließend wird die organische Phase am Rotationsverdampfer bei max. 40 °C bis zur Trockene eingengt. Der Rückstand ist mit Acetonitril mit 20 ng/µl Triphenylphosphat als Internem Standard auf ein definiertes Volumen aufzufüllen.

5.3.2.6 Extraktion Wasser

10 ml Wasser werden über einen Trichter mit Glaswolle in ein 20 ml Reagenzglasröhrchen mit Schraubdeckel gefiltert. Dann wird 2-mal mit je 5 ml Dichlormethan 3 min kräftig geschüttelt. Dabei bildet sich eine starke Emulsion. Man nimmt die untere Phase mit Hilfe einer Pipette ab und teilt sie auf 6 kleine Reaktionsgefäße auf und zentrifugiert anschließend 5 min bei 13000 U/min. Die beiden organischen Phasen werden vereinigt und über Natriumsulfat getrocknet. Anschließend wird die organische Phase am Rotationsverdampfer bei max. 40 °C bis zur Trockene eingengt. Der Rückstand ist mit Acetonitril mit 20 ng/µl Triphenylphosphat als Internem Standard auf ein definiertes Volumen aufzufüllen.

5.3.2.7 Probenaufarbeitung Imidacloprid

Bienen: Etwa 20 g Bienen sind mechanisch zu zerkleinern und zu durchmischen. 2 g des Probenmaterials werden in einem 150-ml-Becherglas mit 30 ml Methanol/Wasser Gemisch (3:1 v/v) versetzt und eine halbe Stunde stehen gelassen. Danach wird die Probe 1 min im Ultra Turrax homogenisiert. Anschließend gibt man in einen Saugtrichter mit Glaswattebausch 2,5 g Celite und saugt die Lösung darüber ab. Der Filtrerrückstand wird mit 30 ml MeOH/Wasser Gemisch nachgewaschen und etwas ausgepresst. Die Lösung überführt man in ein 100-ml Messzylinder, gibt die Hälfte (Aliquot 1 g) in einen braunen 250 ml Rundkolben und engt am Rotationsverdampfer bei einer Wasserbadtemperatur von 40 °C bis zum wässrigen Rückstand von 5-10 ml ein. Der Rückstand wird auf 15 ml mit dest. Wasser aufgefüllt und über eine Chem-Elut-Säule gereinigt.

Pflanzen und Pollen: 100 g des Probenmaterials sind mechanisch zu zerkleinern und zu durchmischen. 5 g des Probenmaterials werden in ein 150-ml Becherglas mit 30 ml Methanol/Wasser Gemisch (3:1 v/v) versetzt und eine halbe Stunde stehen gelassen. Danach wird die Probe 1 min im Ultra Turrax homogenisiert. Anschließend gibt man in einen Saugtrichter mit Glaswattebausch 2,5 g Celite und saugt die Lösung darüber ab. Der Filtrerrückstand wird mit 30 ml MeOH/Wasser Gemisch nachgewaschen und etwas ausgepresst. Die Lösung überführt man in einen 100-ml Messzylinder, gibt die Hälfte der Lösung (Aliquot 2,5 g) in einen braunen 250-ml Rundkolben und engt am Rotationsverdampfer bei einer Wasserbadtemperatur von 40 °C bis zum wässrigen Rückstand von 5-10 ml ein. Der Rückstand wird auf 15 ml mit dest. Wasser aufgefüllt und über eine Chem-Elut-Säule gereinigt.

Reinigung über eine Chem-Elut-Säule: Den wässrigen Extrakt gibt man auf eine Chem-Elut-Säule und lässt 15 min einwirken. Anschließend eluiert man mit 140 ml Dichlormethan in einen braunen 250-ml Rundkolben und engt die organische Phase am Rotationsverdampfer bei max. 40 °C bis zur Trockene ein. Der Rückstand wird in 2 ml Toluol/Ethylacetat (85/15) gelöst.

Reinigung über eine Silicagel-Säule: Eine 3 ml-Silicagel-Säule wird mit 5 ml Acetonitril und 5 ml Toluol/Ethylacetat (70/30) konditioniert. Dann gibt man das Eluat der Chem-Elut-Säule auf die vorbereitete Silicagel-Säule und saugt es mit einer Flussrate von 1 ml/min durch diese. Die Säule wird mit 10 ml Toluol/Ethylacetat gewaschen. Anschließend werden Imidacloprid und seine Metabolite mit 5 ml Acetonitril eluiert und am Rotationsverdampfer bei max. 40 Grad bis zur Trockene eingengt. Der Rückstand ist mit Acetonitril mit 500 pg/µl Imidacloprid D4 als Internem Standard auf ein definiertes Volumen aufzufüllen.

5.3.3 Derivatisierung

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

Bei der Derivatisierung mit Trimethylsulfoniumhydroxid (TMSH) werden Carbonsäuren in die entsprechenden Methylester und Phenole in die entsprechenden Ether überführt.

5.3.3.1 Trifluoracetylierung mit TFA

200 µl Rohextrakt werden in ein 2-ml GC-Gläschen gegeben und im Stickstoffstrom zur Trockene eingengt. Anschließend wird mit 200 µl einer Mischung aus Essigester und Trifluoressigsäureanhydrid (4 ml + 1 ml) versetzt, mit einer Bördekkappe fest verschlossen und 30 min bei 90 °C in einem Metallblock erhitzt. Nach dem Abkühlen ist das Gläschen vorsichtig zu öffnen und das Lösungsmittel im Stickstoffstrom abzdampfen. Zur GC/MS-Messung ist der Rückstand mit Acetonitril, das 20 ng/µl Triphenylphosphat als Internen Standard enthält, auf ein definiertes Volumen aufzufüllen.

5.3.3.2 Methylierung mit TMSH

200 µl der Untersuchungsprobe werden in ein 2 ml Probengläschen gegeben und im Stickstoffstrom zur Trockene eingengt. Anschließend wird mit 200 µl Ethylacetat aufgenommen und mit 50 µl einer 0,2 molaren Lösung von TMSH in Methanol versetzt. Das Probengläschen ist mit einer Bördekkappe mit PTFE-Septum zu verschließen und 60 min bei 90 °C in einem Metallblock zu temperieren. Nach dem Abkühlen ist das Gläschen vorsichtig zu öffnen und das Lösungsmittel in einem leichten Stickstoffstrom abzdampfen. Zur GC/MS-Messung ist der Rückstand mit Acetonitril, das 20 ng/µl Triphenylphosphat als Internen Standard enthält, auf ein definiertes Volumen aufzufüllen.

5.3.4 GC-MS-Bestimmung

Die massenspektrometrischen Untersuchungen erfolgen an einem Tripel-Stage Quadrupol-Massenspektrometer TSQ 700 in Verbindung mit dem Gaschromatographen HP 5890 II. Alle Untersuchungsproben und Referenzstandardlösungen werden zunächst mit Triphenylphosphat (TPP) als Internen Standard versetzt, sodass die Untersuchungsproben 20 ng/µl TPP enthalten. Nach gaschromatographischer Trennung mittels einer 25 m langen BPX-5 Kapillarsäule mit integrierter Vorsäule Sil Guard werden die Komponenten der Analysenprobe in der Ionenquelle des Massenspektrometers in den Ionisationsarten Elektronenstoß- (EI) und negative chemische Ionisation (NCI) ionisiert und identifiziert (Tabelle 4). Die He-Flussrate ist so abzugleichen, dass der interne Standard TPP nach genau 34,50 min (SCAN 3000) eluiert wird. Die Signalhöhe muss bei EI-Betrieb für m/z 326 im Bereich von 5-100 10⁵ bei NCI-Betrieb für m/z 325 im Bereich 5-50 10⁵ liegen.

Das Kernstück der Stoffidentifizierung bildet eine in der Bienenuntersuchungsstelle erstellte Sammlung von Referenzspektren und eine Spektrenbibliothek, die derzeit 1062 Spektren von Pflanzenschutzmittel-Wirkstoffen und Metaboliten in den Ionisierungsarten EI, PCI und NCI enthält. Die Auswertung erfolgt über mehrere Ionenspuren, die entsprechend der gaschromatographischen Elution abgearbeitet werden. Als Screening-Methoden werden für die Auswertung der Chromatogramme in den Ionisationsarten EI und NCI sowie für die Auswertung der Derivate Makros eingesetzt, bei denen die gesamten Chromatogramme automatisch mit Zeitfenstern von ± 100 Scan vor und nach dem zu erwartenden Peak mit jeweils 3 Massenspuren der gesuchten Substanzen untersucht werden. Von jeder identifizierten Substanz wird nach Untergrundsubtraktion ein Vollspektrum erzeugt und zusammen mit einem Referenzspektrum dokumentiert. Eine Quantifizierung erfolgt nur auf Anforderung des Einsenders der Proben. Sie wird über Mehrpunktgleichung unter Verwendung eines Matrixstandards aus einer unbehandelten Probe mit Zusatz eines Internen Standards vorgenommen.

Tab. 4 Apparative Parameter der GC/MS-Bestimmung

| | | |
|------------------------|-----------------------|---|
| GC | Gerät | HP 5890 II der Fa. Hewlett Packard |
| | Injektor | 1. Split/Splitless, splitless time: 0,7 min 2. Gerstel KAS |
| | Liner | Supelco 2-0466,25, Single Taper unpacked |
| | Autosampler | CTC S200S |
| | Dosiervolumen | 0,5 µl NCI 1,0 µl EI |
| | Trennsäule | Fused-silica-Kapillare BPX-5, 25 m, 0,32 mm i.D., 0,5 µm Filmdicke mit 5 m Vorsäule Sil Guard |
| | Temperaturprogramm | 70 °C 2 min, 5 °/min, 320 °C 10 min |
| | Injektortemperatur | 260 °C |
| | Transferline | 290 °C |
| | Trägergas | He 5.0 |
| | Vordruck | 24 psi ; 1,66 Bar |
| | Lineargeschwindigkeit | 83 cm/s |
| | MS | Gerät |
| Ionisation | | EI: 70 eV, 200 °C PCI: 70 eV, 150 °C, CH ₄ NCI: 70 eV, 150 °C, CH ₄ |
| Filament-Strom | | 200 mA |
| Dynoden-Spannung | | 18000 V |
| Reaktant-Gas | | Methan 5.5 |
| Manifold pressure | | EI: 3,0 x 10 ⁻⁶ Torr PCI: 1,0 x 10 ⁻⁵ Torr NCI: 1,0 x 10 ⁻⁵ Torr |
| Solvent delay time | | 3 min |
| Scan time | | 0,62 s |
| Pre scan settling time | | 0,05 s |
| Scanbereich | | PCI: 30 – 750 NCI: 30 – 750 EI: 50 – 750 |
| EDV | | Rechner |
| | Software | ICIS 8.3 |

Abbildung 3 zeigt ein unter den in Tabelle 3 angegebenen Bedingungen aufgenommenes GC/MS-Chromatogramm einer Mix-Standard-Lösung.

In Abbildung 4 sind die GC-MS-Chromatogramme und Massenspektren einer Bienenprobe und einer zugehörigen Kartoffelkrautprobe mit den Wirkstoffen Alkylbenzyl-dithiocarbamate, Fluzinam und lambda-Cyhalothrin in der Ionisationsart NCI dargestellt.

In Abbildung 5 ist das GC-MS-Chromatogramm einer Honigprobe dargestellt, die im Rahmen eines Zusatzversuches mit ausgewählten Wirkstoffen der phosphororganischen Insektizide Dimethoat, Parathion-methyl, Chlorpyrifos, Parathion, Triphenylphosphat (ISTD), Phosalon und Coumaphos und der Pyrethroide lambda-Cyhalothrin, alpha-Cypermethrin, Fenvalerat und Deltamethrin untersucht wurde.

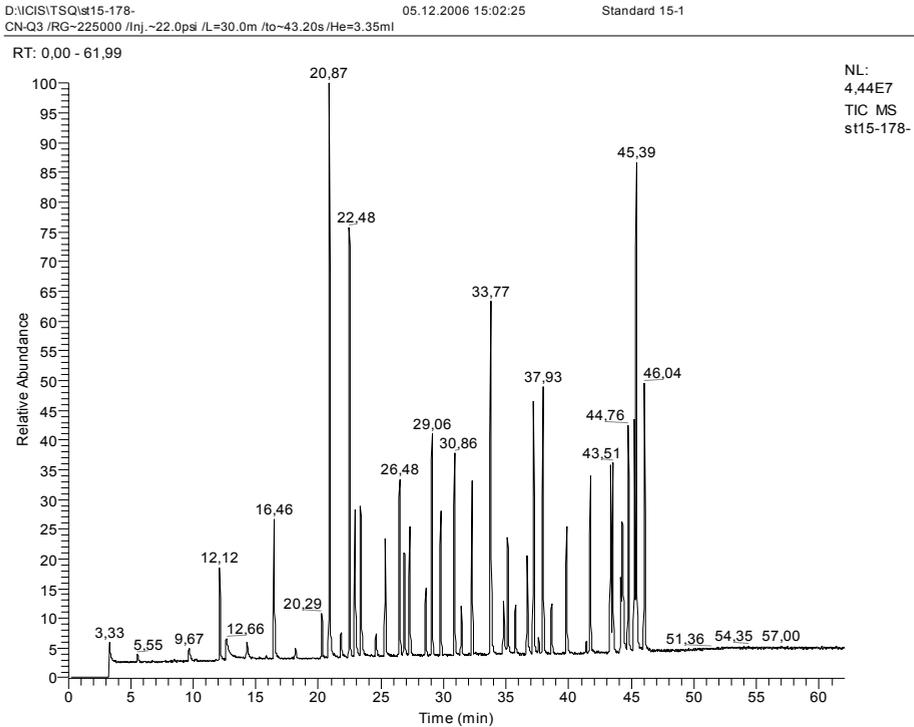
Tabelle 5 enthält eine Übersicht der untersuchten Wirkstoffe in alphabetischer Reihenfolge, in der SCAN, Retentionszeiten, nominale Molmassen und relevante Fragmente in den Ionisationsarten NCI, PCI und EI ausgewiesen sind. Die jeweils empfindlichste Ionisationsart ist fettgedruckt dargestellt.

Tabelle 6 enthält eine Übersicht der nach den Retentionszeiten geordneten Wirkstoffe, in der SCAN, Retentionszeiten, nominale Molmassen und relevante Fragmente in den Ionisationsarten NCI, PCI und EI ausgewiesen sind. Die jeweils empfindlichste Ionisationsart ist fettgedruckt dargestellt.

In Tabelle 7 sind die Retentionszeiten und Hauptfragmente der nach Pkt. 5.3.3.1 hergestellten Trifluoracetyl-Derivate in der Ionisationsart NCI dargestellt.

In Tabelle 8 sind die SCAN-Werte, Retentionszeiten, nominale Molmassen und Hauptfragmente der nach Pkt. 5.3.3.2 hergestellten Methylester- und Methylether-Derivate in den Ionisationsarten NCI und EI dargestellt.

In **Tabelle 9** sind Beobachtungen zum chromatographischen und spektroskopischen Verhalten für ausgewählte Wirkstoffe dargestellt.



| t_R (min) | Menge (pg) | Wirkstoff | t_R (min) | Menge (pg) | Wirkstoff |
|-------------|------------|------------------------|-------------|------------|----------------------|
| 9,67 | 500 | Dichlorvos | 32,29 | 50 | Endosulfan, beta- |
| 12,12 | 500 | Dichlobenil | 33,77 | 50 | Endosulfan-sulfat |
| 12,66 | 125 | 2,4,5-Trichlorphenol | 33,77 | 500 | Quinoxifen |
| 16,46 | 50 | Pentachlorbenzol | 34,79 | 10000 | Triphenylphosphat |
| 18,17 | 2500 | N,N-Diethyl-m-toluamid | 35,13 | 500 | Epoxiconazol |
| 20,29 | 50 | Trifluralin | 35,74 | 500 | Iprodion |
| 20,87 | 50 | Hexachlorbenzol | 36,69 | 125 | Bifenox |
| 21,81 | 50 | Dimethoat | 37,19 | 500 | Phosalon |
| 22,48 | 125 | Lindan | 37,93 | 500 | lambda-Cyhalothrin |
| 22,94 | 500 | Propyzamid | 38,63 | 500 | Azinphos-ethyl |
| 23,39 | 50 | Chlorthalonil | 39,82 | 500 | Coumaphos |
| 25,33 | 500 | Parathion-methyl | 41,71 | 500 | alpha-Cypermethrin |
| 26,48 | 500 | Diclofluanid | 43,34 | 500 | Fluvalinat-1 |
| 26,87 | 125 | Chlorpyrifos | 43,51 | 500 | Fluvalinat-2 |
| 27,29 | 500 | Parathion | 44,18 | 2500 | Difenoconazol, cis- |
| 28,58 | 125 | Tolylfluamid | 44,29 | 2500 | Difenoconazol, trans |
| 29,06 | 500 | Captan | 44,76 | 500 | Deltamethrin |
| 29,79 | 500 | Endosulfan, alpha | 45,24 | 500 | Azoxystrobin |
| 30,86 | 125 | p,p'-DDE | 45,39 | 2500 | Dimethomorph-Z |
| 31,42 | 500 | Kresoxim-methyl | 46,04 | 2500 | Dimethomorph-E |

Abb. 3 GC-MS-Chromatogramm einer Mixstandard-Lösung in der Ionisationsart NIC

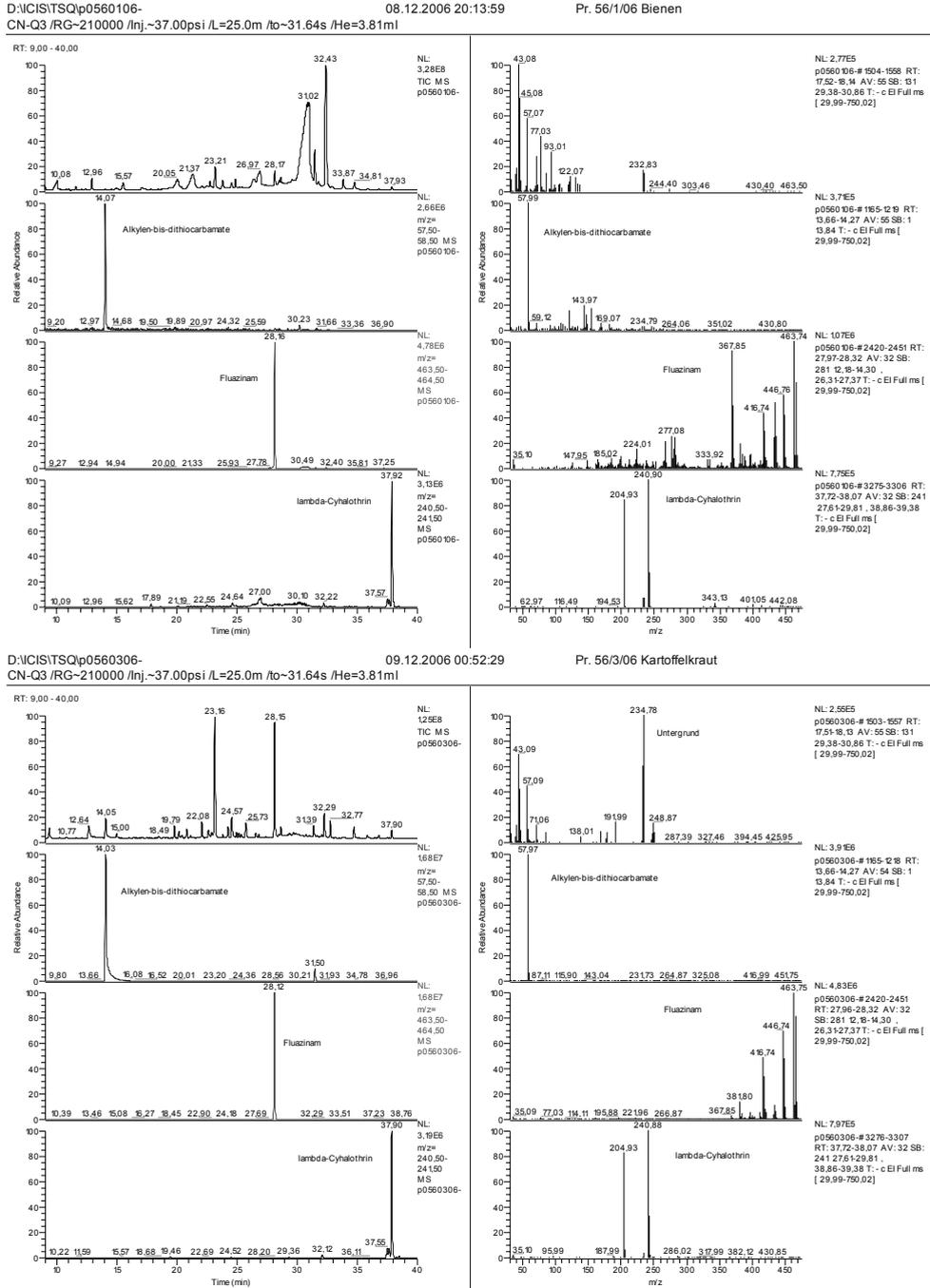


Abb. 4 GC-MS-Chromatogramm und Massenspektren einer Bienenprobe (p0560106) und einer zugehörigen Kartoffelkrautprobe (p0560306) mit den Wirkstoffen Alkylen-bis-dithiocarbamate, Fluzinam und lambda-Cyhalothrin in der Ionisationsart NCI.

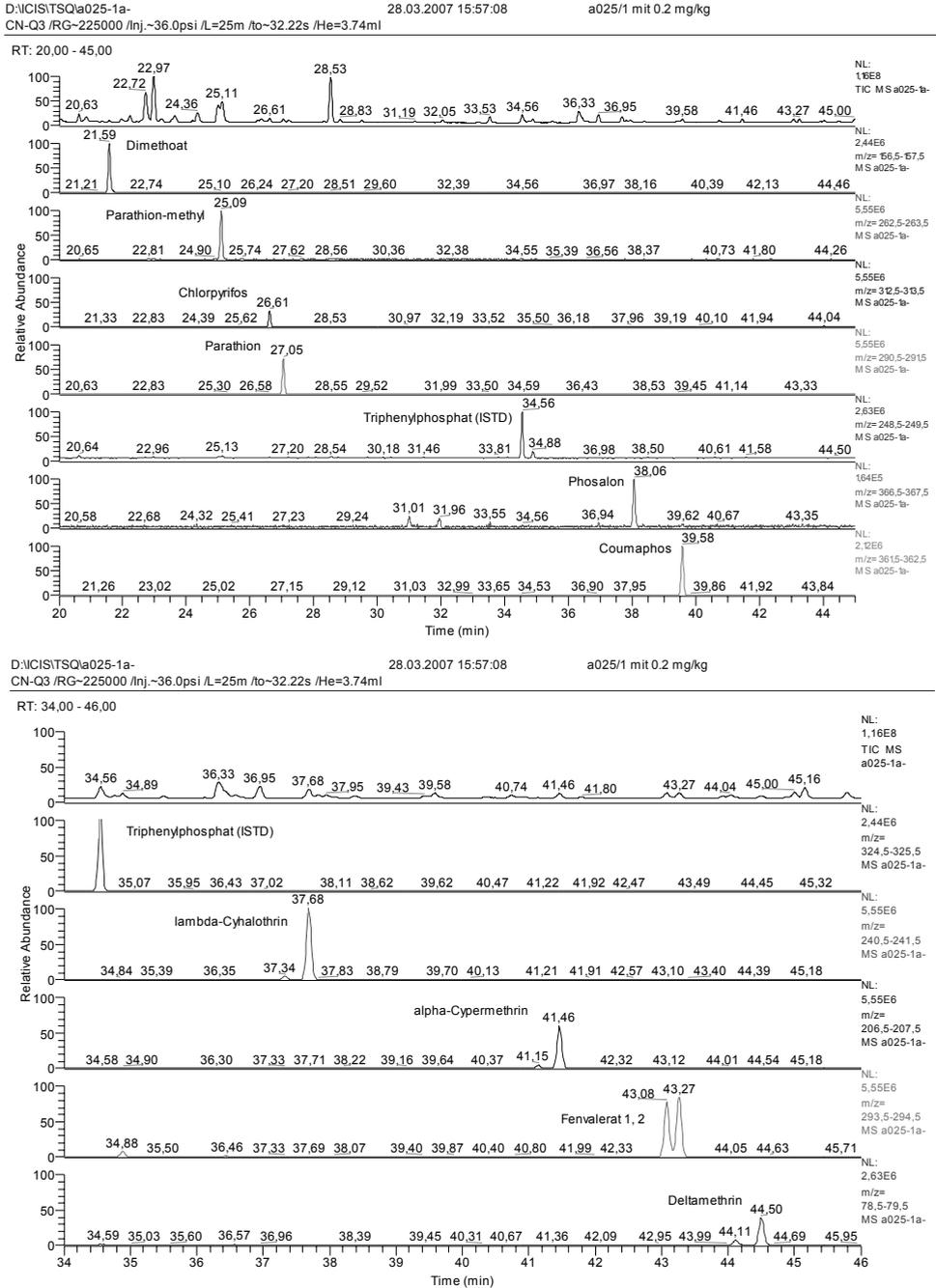


Abb. 5 GC-MS-Chromatogramm einer Honigprobe eines Zusatzversuches mit ausgewählten Wirkstoffen aus der Gruppe der phosphororganischen Insektizide und der Pyrethroide.

Tab. 5 SCAN, Retentionswerte t_R , nominale Molmassen und relevante Fragmente der untersuchten Wirkstoffe in den Ionisationsarten NCI, PCI und EI in alphabetischer Reihenfolge (Apparative Bedingungen siehe Tabelle 3)

| SCAN | t_R [min] | Wirkstoff | nom. Mol- masse | m/z NCI | m/z CI | m/z EI |
|------|----------------|--------------------------------------|-----------------------|--------------------------------------|-----------------------------------|--------------------------------------|
| 2564 | 29,57 | 2-(4-Phenoxyphenoxy)-ethyl-isocyanat | 255 | | | 255, 186, 77 |
| 2904 | 33,50 | 2,4,5-T-iso-octylester | 366 | 35, 37, 195, 197, 219, 221, 366, 368 | 113, 257, 255, 250, 285 | 254, 256, 57, 71, 366, 368 |
| 1967 | 22,83 | 2,4,5-T-methylester | 268 | 195, 197, 199, 35 | | 233, 235, 268, 270, 209, 211 |
| 2126 | 24,60 | 2,4-DB-methylester | 262 | | | 101, 59, 162, 231, 262 |
| 1690 | 19,65 | 2,4-D-methylester | 234 | 35, 37, 166, 162, 161, 163 | | 199, 234, 175, 236, 161 |
| 583 | 6,80 | 2-Chloranilin | 127 | | 128, 130, 156, 127, 129, 168, 158 | 127, 129, 100, 65 |
| 2206 | 25,68 | 3-(3-Indol)-propionsäure-methylester | 203 | | | 130, 203, 115, 143, 132 |
| 2054 | 23,78 | 3-Indol-essigsäure-methylester | 130 | | | 130, 189 |
| 2384 | 27,73 | 4-(3-Indol)-buttersäure-methylester | 217 | | | 130, 217, 143, 77, 186 |
| 1656 | 19,32 | 4-Brom-benzamid | 199 | | | 183, 185, 199, 201, 155, 157, 75, 50 |
| 1279 | 15,00 | Accephat | 183 | 168 | | 136, 94, 96 |
| 3097 | 35,63 | Acetamiprid | 222 | 96, 222, 224, 97 | | 152, 126, 155, 56 |
| 2822 | 32,52 | Aclonifen | 264 | 211, 228, 210, 264, 198, | | 264, 212, 194, 183, 182 |
| 2163 | 25,00 | Alachlor | 269 | 35, 37, 268, 202 | | |
| 2275 | 26,33 | Aldrin | 362 | 35, 37, 237, (258, 330) | | 66, 91, 101, 263, 261, 265 |
| 2465 | 28,43 | Allethrin, cis- | 302 | 167, 134, 168 | | |
| 2488 | 28,70 | Allethrin, trans- | 302 | 167, 168, 134 | | |
| 3276 | 37,69 | Amitraz | 293 | 161, 120, 134, 292, 148 | 134, 294, 163, 136, 177 | 121, 132, 162, 147, 106, 293 |
| 2465 | 28,65 | Anilazin | 274 | 238, 35, 240, 274, 204, 37, 66 | | 239, 241, 178, 143, 274 |
| 1915 | 22,18 | Atrazin | 215 | 35, 37, 66, 214, 136, 180, | 216, 180, 218, 244 | |
| 2700 | 31,17 | Azaconazol | 299 | 35, 256, 37, 258, 218, 299 | | 217, 173, 219, 175 |
| 3336 | 38,36 | Azinphos-ethyl | 345 | 185, 133, 111 | | 132, 77, 160, 97 |
| 3233 | 37,17 | Azinphos-methyl | 317 | 157, 111, 133 | 160, 132 | 160, 132, 77, 104, 125 |
| 3914 | 44,93 | Azoxystrobin | 403 | 403, 371, 356, 301 | | 344, 388, 403, 172, 329 |
| 1753 | 20,39 | Bendiocarb | 223 | 165, 178, 166, 162 | | 151, 166, 126, 223 |
| 3310 | 38,06 | Benfuracarb | 410 | 163, 156, 187, 128, 219, 409 | | 190, 163, 164, 353, 144, 135, 102 |
| 1255 | 14,63 | Benzamid, 2-chlor- | 155 | 35, 155, 37, 157 | | 139, 155, 111, 141, 157, 75 |
| 604 | 7,34 | Benzoessäure | 122 | | 123, 151, 105 | 122, 105, 77, 51 |

| SCAN | t _R [min] | Wirkstoff | nom. | | | |
|------|-------------------------|---------------------------|---------------|---------------------------------|---------------------------------------|---------------------------------------|
| | | | Mol- masse | m/z NCI | m/z CI | m/z EI |
| 1048 | 12,33 | Benzonitril, 2,6-dichlor- | 171 | 171, 173, 175, 35 | 172, 174, 173, 200 | |
| 619 | 7,45 | Benzonitril, 2-chlor | 137 | 35, 136, 37, 138 | | |
| 799 | 9,32 | Benzonitril, 3,5-dichlor- | 171 | 171, 173, 175, 35 | 172, 174, 173, 200 | 171, 173, 136, 100 |
| 3060 | 35,28 | Benzoylprop-ethyl | 365 | 264, 266, 35, 37 | | 105, 77, 292, 106, 365 |
| 1948 | 22,56 | Benzylbenzoat | 212 | 77, 121, 211, 91, 107 | | 105, 91, 212, 77, 194 |
| 3166 | 36,42 | Bifenox | 341 | 341, 343, 345, | | 341, 343, 173, 310, 189, 75 |
| 2757 | 31,78 | Binapacryl | 322 | 223, 239, 99 | | 83, 55, (117, 103, 163, 211) |
| 1104 | 12,99 | Biphenyl | 154 | 155, 153 | | 154, 153, 152, 155 |
| 3408 | 39,21 | Bitertanol | 337 | 169, 68, 337, 110, 170 | 269, 338, 171, 112, 152 | 170, 171, 169, 112, 337 |
| 3593 | 41,29 | Boscalid | 342 | 342, 35, 344, 37, 231, 243 | | |
| 2294 | 26,49 | Bromacil | 260 | 262, 260, 79, 81 | | 205, 162, 70, 207, 188 |
| 2385 | 27,52 | Bromophos | 364 | 257, 79, 81, 255, 259, 141, 270 | | 331, 329, 125, 109, 93, 79 |
| 2526 | 29,13 | Bromophos-ethyl | 392 | 79, 81, 257, 169, 358, 330 | | 97, 125, 109, 303, 359, 331 |
| 1787 | 20,76 | Bromoxynil | 275 | 196, 198, 79, 81, 277 | 278, 276, 280, 198, 120, 306 | 88, 277, 275, 279, 168, 117 |
| 1663 | 19,36 | Bromoxynil-methylether | 289 | 81, 79, 211, 291, | 292, 290, 294, 212, 320 | 291, 289, 293, 276, 248, 88 |
| 2892 | 33,36 | Bromoxynil-Octanoat | 401 | 79, 81, 196, 198 | 127, 404, 278, 402, 406 | 127, 57, 43, 41, 55, 128 |
| 3097 | 35,63 | Brompropylat | 426 | 79, 81, (428, 411) | 411, 413, 409, 229 | 341, 183, 185, 155, 104, (428) |
| 3084 | 35,49 | Bromuconazol -1 | 375 | 79, 81, 35, 37, 296, 298 | | |
| 3162 | 36,38 | Bromuconazol -2 | 375 | 79, 81, 35, 37, 296, 298 | | |
| 2691 | 31,02 | Bupirimat | 316 | 208, 124, 273, 64 | 317, 65 | 273, 208, 193, 316, 166, 150, 108, 96 |
| 2683 | 30,96 | Buprofezin | 305 | 136, 58, 33, 304 | | 172, 105, 175, 106, 305 |
| 2364 | 27,35 | Buturon | 236 | 236, 235, 237, 238, 181 | | |
| 3010 | 34,65 | Captafol | 347 | 150, 35, 37, 70, 217, (314) | 314, 152, 312, 350, 348, 352, 278, 93 | 79, 183, (264, 313, 249) |
| 2497 | 28,80 | Captan | 299 | 35,150, 149, 37, 70, 182 | 264, 266, 152, 302, 300 | 79, 149, 107, 264, 299, 301 |
| 2187 | 25,33 | Carbaryl | 201 | 127, 143, 156, 158 | 202, 145, 203, 144 | 144, 115, 116, 201 |
| 1872 | 21,85 | Carbofuran | 221 | | 222, 165, 193, 250 | 164, 149, 221, 122 |
| 3026 | 35,07 | Carbosulfan | 380 | | | 160, 118, 163, 160, 323, 164 |
| 2683 | 31,08 | Carboxin | 235 | 191, 234, 176, 83, 130 | | 143, 87, 235, 43 |
| 994 | 11,60 | Carvacrol | 150 | | | 135, 150, 91, 107 |

| SCAN | t _R [min] | Wirkstoff | nom. Mol- masse | m/z NCI | m/z CI | m/z EI |
|------|-------------------------|----------------------------------|-----------------------|--|------------------------------|------------------------------------|
| 2512 | 29,02 | Chinomethionat | 234 | | | 206, 234, 116, 174, 148 |
| 2050 | 23,73 | Chlorazin | 257 | | | 228, 257, 214, 230, 242, 72 |
| 2772 | 31,97 | Chlorbenzilat | 324 | 262, 250, 252, 264, 326, 278, 35 | 307, 309, 213, 251, 287, 325 | 251, 139, 253, 111, 141 |
| 2455 | 28,32 | Chlorbromuron | 292 | 79, 81, 294, 296 | | 61, 46, 294, 292, 206, 204, 233 |
| 1925 | 22,30 | Chlorbufam | 223 | | | 53, 127, 223, 164, 70 |
| 2551 | 29,48 | Chlordan, cis- | 406 | 35, 37, 410, 408, 412, 237 | | |
| 2509 | 29,00 | Chlordan, trans- | 406 | 35, 37, 410, 408, 412, 237, 235, 239 | | |
| 2432 | 28,07 | Chlorfenvinphos (E) | 358 | 153, 35, 37, 79, 108 | | 81, 267, 269, 109, 223, 295 |
| 2466 | 28,46 | Chlorfenvinphos (Z) | 358 | 153, 35, 37, 79, 108 | | 81, 267, 269, 109, 223, 295 |
| 2511 | 29,01 | Chlorflurenol-methyl | 274 | 243, 242, 245, 244, 257, 254 | | |
| 2954 | 34,01 | Chloridazon | 221 | 185, 35, 37, 158, 221 | | |
| 1275 | 14,87 | Chlormephos | 234 | 185, 35, 37, 170 | | |
| 1703 | 19,94 | Chlorpropham | 213 | | | 127, 213, 171, 154, 99 |
| 2773 | 31,98 | Chlorpropylat | 338 | 250, 252, 338, 340, 262, 278, 35 | 321, 323, 349, 185, 339, 301 | 251, 139, 253, 111, 141 |
| 2309 | 26,66 | Chlorpyrifos | 349 | 313, 315, 212, 214, 169, 35, 95, (349) | 352, 350, 354, 380 | 97, 197, 199, 258, 314 |
| 2008 | 23,25 | Chlorthalonil | 264 | 266, 264, 268, 230, 232 | | |
| 2136 | 24,95 | Chlorthiamid | 205 | 35, 37, 133, 171 | | 170, 205, 172, 207, 60 |
| 2780 | 32,02 | Chlorthiophos -1 | 360 | 169, 223, 225, 345, 35 | | 97, 65, 222, 224, 125, 257, 259 |
| 2805 | 32,33 | Chlorthiophos -2 | 360 | 35, 37, 324, 95 | | 97, 269, 65, 325, 125, 297, (360) |
| 2829 | 32,70 | Chlorthiophos -3 | 360 | 35, 37, 324, 95, (360) | | 97, 269, 65, 109, 125, 325, 360 |
| 2520 | 29,07 | Chlozolinat | 331 | 287, 289, 291, (215, 217) | | |
| 2687 | 31,02 | Cinerin -1 | 316 | 167 (316) | 317, 151, 149, 107 | 123, 156, 316, 93, 81, 107 |
| 3206 | 36,93 | Cinerin -2 | 360 | 211, (360) | 361, 151, 149, 107 | 107, 121, 149, 167, 93, (212, 329) |
| 1387 | 16,22 | cis-1,2,3,6-Tetrahydrophthalimid | 151 | 150, 149, 151, 147, 152 | | 151, 79, 122, 80, 123, 78 |
| 3396 | 39,09 | Clofentezin | 302 | 35, 279, 281, 301, 303 | | |
| 1882 | 21,99 | Clomazon | 239 | | 240, 242, 204, 241, 268, 128 | 204, 125, 127, 205 |

| SCAN | t _R [min] | Wirkstoff | nom. | m/z NCI | m/z CI | m/z EI |
|------|-------------------------|----------------------------|---------------|------------------------------------|---|--|
| | | | Mol- masse | | | |
| 1372 | 16,03 | Clothianidin GC-Produkt | | 151, 152, 55, 35 | | 170, 113, 87, 132 |
| 2317 | 26,79 | Clothianidin | 249 | 169, 205, 207, 170, 35 | | 170, 113, 87, 132 |
| 1448 | 16,90 | Codlemone | 182 | 181, 151, 183, 182 | | 81, 68, 79, 182 |
| 3443 | 39,57 | Coumaphos | 362 | 362, 364, 225, 35 | | 362, 226, 109, 210, 97 |
| 3582 | 41,23 | Cekafix | 406 | 408, 406, 79, 81, 269, 271 | | |
| 2519 | 29,05 | Crotoxyphos | 314 | 125 | | |
| 2363 | 27,32 | Cyanazin | 240 | 240, 242, 35 | | |
| 2926 | 33,74 | Cyazofamid | 324 | 218, 181, 217, 216 | | 108, 216, 324, 103 |
| 1964 | 22,75 | Cycluron | 198 | | | 72, 89, 127, 45, 198 |
| 3522 | 40,48 | Cyfluthrin -1 | 433 | 207, 209, 171, 35, (433) | | |
| 3543 | 40,71 | Cyfluthrin -2 | 433 | 207, 209, 171, 35, (433) | | |
| 3549 | 40,78 | Cyfluthrin -3 | 433 | 207, 209, 171, 35, (433) | | |
| 3559 | 40,90 | Cyfluthrin -4 | 433 | 207, 209, 171, 35, (433) | | |
| 3548 | 40,78 | Cyfluthrin, beta- 1 | 433 | 207, 209, 171, 35, (433) | | |
| 3557 | 40,88 | Cyfluthrin, beta- 2 | 433 | 207, 209, 171, 35, (433) | | |
| 3245 | 37,32 | Cyhalothrin, lambda- 1 | 449 | 241, 205, 243 | | |
| 3278 | 37,70 | Cyhalothrin, lambda- 2 | 449 | 241, 205, 243, 242 | | |
| 1646 | 19,13 | Cymoxanil | 198 | 122, 168, 167, 141, 143 | | 111, 167, 183, 128, 70, 124, 83, 72, 53 |
| 3578 | 41,10 | Cypermethrin -1 | 415 | 207, 209, 171, 35, (379, 415) | 208, 210, 199, 191, 193, 209, 416, 418 | |
| 3601 | 41,37 | Cypermethrin -2 | 415 | 207, 209, 171, 35, (379, 415) | | |
| 3604 | 41,41 | Cypermethrin -3 | 415 | 207, 209, 171, 35, (379, 415) | | |
| 3615 | 41,53 | Cypermethrin -4 | 415 | 207, 209, 171, 35, (379, 415) | | |
| 3608 | 41,45 | Cypermethrin, alpha- | 415 | 207, 209, 171, 35, (415, 379) | | |
| 2733 | 31,50 | Cyproconazol | 291 | 291, 293, 292, 35, 68, 111, 153 | | |
| 2436 | 28,12 | Cyprodinil | 225 | 224, 225, 226 | 226, 254, 225, 227, 224, 266, 228 | 224, 225, 210, 77, 226 |
| 1830 | 21,37 | Dazomet | 162 | | | 89, 162, 72, 163, 119 |
| 2579 | 29,75 | DDA- methylester | 294 | 35, 37, 262, 264, 294 | | 235, 165, 237, 199, 294 |
| 2668 | 30,81 | DDD, o,p"- | 318 | 35, 37, 71, 246, 248 | 209, 207, 285, 283, 321 | |

| SCAN | t _R [min] | Wirkstoff | nom. | | | |
|------|-------------------------|------------------------------|---------------|------------------------------------|---|-------------------------------------|
| | | | Mol- masse | m/z NCI | m/z CI | m/z EI |
| 2795 | 32,26 | DDD, p,p'- | 318 | 35, 37, 71, 250 | 207, 209, 283, 285, 249, 210, 137, 321 | 235, 237, 165 |
| 2529 | 29,21 | DDE, o,p'- | 316 | 35, 37, 235, 246, 248 | 319, 317, 321, 283, 281, 347 | 246, 318, 176, 316, 210 |
| 2657 | 30,62 | DDE, p,p'- | 316 | 35, 37, 318, 316, 283, 264, 262 | 319, 317, 283, 321, 249, 237 | 246, 318, 316, 320, 176 |
| 2791 | 32,20 | DDT, o,p'- | 352 | 35, 37, (246, 281) | 243, 241, 245, 319, 317, 355 | 235, 165, 176, 199, (281, 354) |
| 2928 | 33,71 | DDT, p,p'- | 352 | 35, 37, 71, 233 | 243, 241, 245, 319, (355) | 235, 237, 165, 176, (354) |
| 3873 | 44,47 | Deltamethrin | 503 | 79, 81, 297, 295, 299, 217 | 210, 199, 208, 281, 238 | 253, 181, 251, 255, 172, 93, 208 |
| 1644 | 19,10 | Demethon-S-methyl | 230 | 141, 47, 61, 95, 109 | 89, 63, 143 | 88, 60, 109, 142, 169, 230 |
| 2239 | 25,93 | Demethon-S-methyl- sulfon | 262 | 141, 93, (247) | 263, 121, 291 | 109, 169, 125, 142 |
| 1757 | 20,39 | Desethylatrazin | 187 | 35, 152, 37, 186 | | 172, 187, 145, 58 |
| 1770 | 20,55 | Desethyl-terbutylazin | 201 | 35, 37, 166, 200 | | 186, 188, 145, 104 |
| 1717 | 19,95 | Desisopropyl-atrazin | 173 | 172, 35, 174, 37, 138 | | 173, 158, 145, 68 |
| 3341 | 38,41 | Dialifos | 393 | 173, 185, 207, 111 | 174, 187, 208, 358, 394 | 208, 129, 210, 97, 181, 357 |
| 1766 | 20,54 | Diallat -1 | 269 | 35, 160, 100 | | 43, 86, 234, 128 |
| 1796 | 20,88 | Diallat -2 | 269 | 35, 160, 100 | | 43, 86, 234, 128 |
| 1969 | 22,83 | Diazinon | 304 | 169, 171, 170, 303, 95, 135 | | 179, 137, 304, 152, 93, 199 |
| 1739 | 20,28 | Dibrom | 378 | 79, 81, 35, 160, 116, 205, 251 | | 109, 145, 79, 301 |
| 2867 | 33,02 | Dibrombenzhydrol, 4,4'- | 340 | 79, 81, 342, 340 | | 183, 185, 77, 342 |
| 2743 | 31,61 | Dibrombenzophenon, 4,4'- | 338 | 79, 81, 340, 338, 342, 259 | 341, 183, 339, 343, 261 | 183, 185, 155, 340 157, 259 |
| 1016 | 11,95 | Dichlobenil | 171 | 171, 35, 173, 37 | | 171, 173, 100, 136 |
| 2274 | 26,27 | Dichlofluamid | 332 | 35, 99, 101, 155, 37, 199 | 99, 110, 101, 313, 94, 201 | 123, 167, 224, 226, 332 |
| 2369 | 27,36 | Dichlorbenzophenon, 4,4'- | 250 | 250, 252, 254, 251 | 251, 253, 139, 141 | 139, 111, 250, 252 |
| 1629 | 18,86 | Dichlorprop-methylester | 248 | 35, 37, 161, 163 | | 162, 164, 248, 189, 250, 191 |
| 804 | 9,55 | Dichlorvos | 220 | 35, 125, 37, 170, 134 | 221, 223, 225, 249, 185 | 109, 185, 186, 79, 145, 220 |
| 2670 | 30,83 | Diclobutrazol | 327 | 106, 224, 104, 222, 327 | | 270, 272, 159 |
| 1864 | 21,62 | Dicloran | 206 | 206, 208, 210, 190, 192 | | 206, 176, 124, 208, 178, 160 |
| 3115 | 35,91 | Dicofol | 368 | 35, 37, 71, 262, 297, 370 | 259, 257, 251, 137, 297, 353 | 139, 251, 111, 75 |
| 1785 | 20,70 | Dicrotophos, (E) | 237 | 125, 112, 141, 79, 166 | | 127, 67, 193, 237, 44, 72, 109 |
| 2646 | 30,55 | Dieldrin | 378 | 35, 37, 237, (380, 346, 311) | 345, 347, 279, 309, 343, 245, 147 | 79, 108, 237, 263, 277 |
| 1011 | 11,80 | Dienochlor, (GC-Produkt) | 470 | 35, 37, 203, 201, 237 | | |

| SCAN | t _R [min] | Wirkstoff | nom. Mol- masse | m/z NCI | m/z CI | m/z EI |
|------|-------------------------|---------------------------------|-----------------------|---------------------------------|--|-----------------------------------|
| 2310 | 26,90 | Diethofencarb | 267 | | | 225, 267, 196, 168, 197 |
| 3820 | 43,86 | Difenoconazol, cis- | 405 | 310, 348, 35, 126, 312, 346 | | 323, 325, 265, 267, |
| 3830 | 43,98 | Difenoconazol, trans- | 405 | 348, 350, 35, 310, 349, 312 | | 323, 325, 265, 267 |
| 3000 | 34,52 | Diflufenican | 394 | 394, 395, 396, 249 | 395, 375, 423, 396, 143, 127, 130 | 266, 394, 246, 218, 169 |
| 2424 | 27,98 | Dimefuron | 338 | 293, 295, 236, 294, 238 | | |
| 2119 | 24,51 | Dimethachlor | 255 | 35, 37, 254, 224 | 256, 224, 258, 222, 284, 226, 257, 220 | 134, 197, 199, 210, 132 |
| 2134 | 24,92 | Dimethenamid | 275 | | | 154, 230, 203 |
| 1863 | 21,60 | Dimethoat | 229 | 157, 111, 197 | 230, 74, 199, 127, 258 | 87, 93, 125, 143, 229 |
| 3984 | 45,73 | Dimethomorph, (E) | 387 | 387, 389, 388 | | 301, 302, 387, 165 |
| 3929 | 45,11 | Dimethomorph, (Z) | 387 | 387, 389, 388, 390 | | 301, 387, 303, 165 |
| 1368 | 15,97 | Dimethyl-formanilid, 2,4- | 149 | | | 149, 120, 106, 132, 77, 91 |
| 3085 | 35,53 | Dimoxystrobin | 326 | 121, 173, 325 | | 116, 205, 58, 295 |
| 1420 | 16,57 | Dinitrophenol, 2,4- | 184 | 167, 154, 184, 137 | | 184, 63, 91, 53, 107, 154 |
| 1965 | 22,77 | Dinitrophenyl-methylether, 2,4- | 198 | 183, 198, 168, 167 | | 168, 198, 76, 151, 79, 63 |
| 2528 | 29,17 | Dinobuton | 326 | 103, 223 | | 211, 240, 205, 163, 147 |
| 2045 | 23,67 | Dinoseb | 240 | 240, 223, 210 | 241, 269 | 211, 163, 240 |
| 2247 | 26,03 | Dinoseb-azetat | 282 | 223, 59 | | 240, 211, 77, 89, 163, 224, 282 |
| 2034 | 23,55 | Dinoterb | 240 | 240, 223, 241, 210 | | 225, 177, 131, 77, 240 |
| 3449 | 39,80 | Dioxathion, cis- | 456 | | 271, 155, 119, 187 | 271, 153, 125, 185, 97 |
| 1966 | 22,80 | Dioxathion, trans | 456 | 153, 154, 95, 155 | 271, 119, 155 | 97, 125, 270, 197, 153 |
| 3224 | 37,08 | Dithianon, (GC-Artefakt) | 264 | 264, 266, 265, 233 | | 264, 236, 208, 76, 164, 104 |
| 2047 | 23,70 | Diurno, 3-N-methyl | 246 | 35, 37, 232, 234, 245 | | 72, 246, 248 |
| 2459 | 28,57 | Diuron | 232 | 232, 234, 233, 189 | | 72, 232, 234, 224, 152, 252 |
| 1647 | 19,18 | DNOC | 198 | 181, 198, 168 | | |
| 2563 | 29,56 | Endosulfan, alpha- | 404 | 35, 37, 406, 237 | 407, 409, 405, 277, 371, 343 | 195, 170, 207, 159, 237, 265 |
| 2779 | 32,01 | Endosulfan, beta- | 404 | 35, 406, 370, 237 | 277, 279, 343, 407, 409, 325 | 195, 159, 170, 207, 337, 367, 339 |
| 2758 | 31,84 | Endosulfan-di-ol | 358 | 35, 37, 214, 360, 362, 358, 364 | 343, 345, 341, 347, 277, 307 | 69, 193, 229, 259, 272 |
| 2071 | 23,95 | Endosulfan-ether | 340 | 35, 37, 342, 237 | 343, 307, 345, 309, 305 | 69, 307, 239, 272 |
| 2452 | 28,28 | Endosulfan-lacton | 354 | 284, 282, 286, 35, 356, 358 | 357, 359, 355, 361, (385, 387, 399) | 277, 321, 239, 263, 193, 356 |

| SCAN | t _R [min] | Wirkstoff | nom. | | | |
|------|-------------------------|----------------------------------|---------------|----------------------------------|-----------------------------------|--|
| | | | Mol- masse | m/z NCI | m/z CI | m/z EI |
| 2912 | 33,53 | Endosulfan-sulfat | 420 | 386, 97, 35, 422 | 423, 425, 325, 327, 421, 387 | 272, 229, 287, 422 |
| 2718 | 31,37 | Endrin | 378 | 35, 37, 70, 72, 237, 308, 380 | 345, 347, 343, 281, 309, 381, 381 | 263, 81, 243, 67, 279 |
| 3057 | 35,25 | EPN | 323 | 138, 323, 154, 201, 307 | | |
| 3029 | 34,86 | Epoconazol | 329 | 293, 224, 247, 68 | | 192, 165, 194, 138 |
| 1102 | 12,93 | EPTC | 189 | | | 43, 128, 86, 189 |
| 3772 | 43,31 | Esfenvalerat | 419 | 211, 213, 214, 392 | | |
| 2659 | 30,65 | Ethanol, 2,2-bis(p-chlorphenyl)- | 266 | 35, 248, 250, 266, 37, 268 | | 235, 237, 165, 199, 266, 268 |
| 2123 | 24,56 | Ethiofencarb | 225 | 167, 106, 180, 120, 168 | 164, 107, 169, 226 | 107, 168, 77 |
| 2793 | 32,23 | Ethion | 384 | 185, 111, 187, 186 | | |
| 2244 | 26,14 | Ethofumesat | 286 | | | 207, 161, 137, 179, 266 |
| 2108 | 24,42 | Etrimfos | 292 | 141, 95, (291, 263) | | 181, 292, 52, 125, 153 |
| 3950 | 45,38 | Famoxadone | 374 | 330, 331, 282 | | 330, 196, 329, 224 |
| 3147 | 36,24 | Fenamidone | 311 | 296, 297, 205, 269 | | 238, 268, 237, 206, 311 |
| 3304 | 37,99 | Fenarimol | 330 | 276, 294, 278, 277 | | 139, 107, 219, 151, 330 |
| 3120 | 36,19 | Fenzaquin | 306 | | 307, 161, 308, 335, 160, 147 | 145, 160, 146, 117, 160, 147 |
| 3522 | 40,50 | Fenbuconazol | 336 | 336, 338, 35, 68, 267 | | 198, 129, 125, 199, 211 |
| 4023 | 46,18 | Fenbutatinoxid, (GC-Produkt) | 1052 | 421, 419, 423, 417 | | 421, 91, 419, 133, 417, 423 |
| 2242 | 25,92 | Fenchlorphos | 320 | 213, 211, 215, 141, 270, 35, 284 | | |
| 2166 | 25,07 | Fenfluthrin | 388 | 207, 209 | 181, 182, 183, 389, 191, 163 | 181, 1163, 168, 91, 127, 207, 209, 253 |
| 2909 | 33,54 | Fenhexamid | 301 | 265, 267, 35, 71, 301 | | 97, 55, 177, 303, 301 |
| 2263 | 26,15 | Fenitrothion | 277 | 277, 168, 141 | | 277, 260, 109, 125 |
| 1895 | 21,99 | Fenoprop-methylester | 282 | 35, 195, 197, 37, 196 | | 196, 198, 282, 284, 223, 225 |
| 3448 | 39,78 | Fenoxaprop-P-ethyl | 361 | 168, 35, 260, 360 | | 288, 361, 261, 290 |
| 3092 | 35,86 | Fenoxycarb | 301 | | 302, 256, 330, 116 | 88, 186, 255, 116, 77, (301) |
| 3057 | 35,24 | Fenpiclonil | 236 | 200, 202, 236, 238, 35, 37 | | 236, 238, 201, 174 |
| 3120 | 35,96 | Fenpropathrin | 349 | 141, 142, 207 | | |
| 2197 | 25,57 | Fenpropidin | 273 | | 274, 272, 273, 275, 258, 302 | 98, 99, 273, 117, 145, 96, 55, 115 |
| 2294 | 26,72 | Fenpropimorph | 303 | | 304, 302, 332, 288, 128 | 128, 303, 303 |
| 1867 | 21,80 | Fenpyroximat | 421 | | | 213, 212, 142 |
| 2333 | 26,98 | Fenthion | 278 | 263, 277, 141, 95 | 279, 307 | 278, 125, 109, 169, 93, 79 |

| SCAN | t _R [min] | Wirkstoff | nom. Mol- masse | m/z NCI | m/z CI | m/z EI |
|------|-------------------------|---------------------------------|-----------------------|---|--|--|
| 3468 | 40,15 | Fentinhydroxid | 367 | | | 349, 351, 196, 194, 347, 119, 274, 350 |
| 1658 | 19,4 | Fenuron | 164 | | | 72, 164, 77, 119 |
| 3735 | 42,89 | Fenvalerat -1 | 419 | 211, 213, 167 | | |
| 3774 | 43,33 | Fenvalerat -2 | 419 | 211, 213, 167 | | |
| 2447 | 28,25 | Fipronil | 436 | 366, 331, 368, 384, 333, 400, 367, 369 | 437, 439, 438, 464, 441, 467, 367, 369 | 367, 369, 213, 215, 368, 371, 255, 370 |
| 2766 | 31,94 | Flamprop-Isopropyl | 363 | (249, 250, 251, 77) | | 105, 276, 77, 363 |
| 2701 | 31,18 | Flamprop-methyl | 335 | | | 105, 77, 335, 276, 230 |
| 2753 | 31,74 | Fluazifop-butyl | 383 | (162, 254, 175, 124, 382) | 384, 364, 383, 412, 413, 382, 282, 424, | 282, 254, 383, 255, 146, 227, 238, 283, |
| 2429 | 28,13 | Fluazinam | 464 | 464, 466, 447, 449, 417, 419, 434, 382 | | |
| 2793 | 32,29 | Fluazinam, (GC – Artefakt 1) | | 434, 436, 387, 417, 368, 435 | | |
| 2831 | 32,72 | Fluazinam, (GC – Artefakt 2) | | 417, 419, 387, 418, 389, 421, 353 | | |
| 2476 | 28,67 | Fluazinam, Verunreinigung | | 453, 455, 437, 438, 417, 387, 419 | | |
| 2755 | 31,75 | Flubenzimin | 416 | 416, 417, 378, 397, 263 | | 135, 186, 416, 212, 77 |
| 2658 | 30,65 | Fludioxonil | 248 | 260, 247, 262, 274, 184, 194 | | |
| 2351 | 27,15 | Flufenazet | 363 | 169, 170, 171, 127 | 194, 170, 171, 127 | 151, 211, 123, 136 |
| 4505 | 51,66 | Flumethrin-1 | 509 | 247, 283 | | |
| 4542 | 52,08 | Flumethrin-2 | 509 | 247, 283 | | |
| 3319 | 38,23 | Fluoroglycofen-ethyl | 447 | 447, 449, 448, 196, 450 | | 344, 447, 345, 207, 223 |
| 4143 | 47,60 | Fluoxastrobin | 458 | 238, 240, 118, 204, 127 | | 188, 219, 360, 306 |
| 3446 | 39,60 | Fluquinconazol | 375 | 339, 348, 350, 341, 230, 312, 375 | | |
| 2396 | 27,66 | Flurochloridon | 311 | 35, 37, 71, 275 | 311, 242, 314, 292, 222, 293 | 311, 145, 313, 187, 174, 172 |
| 2979 | 34,30 | Fluroxypyr-meptyl | 366 | 366, 368, 160, 210, 196, 35 | | 209, 181, 57, 71, 254, 366 |
| 3202 | 36,83 | Flurtamone | 333 | 333, 334, 335, 317, 331, 347, 318 | 334, 362, 314, 335, 333 | 120, 333, 157, 199, 121, 247, 334, 178, |
| 2690 | 31,01 | Flusilazol | 315 | 314, 288, 274, 247, 233, 106 | | 233, 206, 315, 220, 152, 165 |
| 2606 | 30,05 | Flutriafol | 301 | 218, 219, 199, 300, 137 | | 123, 164, 219, 83, 95 |
| 3750 | 43,07 | Fluvalinat-1 | 502 | 294, 296, 258, 502, 504 | | |
| 3767 | 43,26 | Fluvalinat-2 | 502 | 294, 296, 258, 502, 504 | | |
| 2518 | 29,04 | Folpet | 295 | 146, 35, 37 | 260, 262, 148, 298 | 104, 76, 117, 260, 295, 297 |
| 1942 | 22,53 | Fonofos | 246 | 169, 109 | | 109, 137, 246, |

| SCAN | t _R [min] | Wirkstoff | nom. Mol- masse | m/z NCI | m/z CI | m/z EI |
|------|-------------------------|---------------------|-----------------------|----------------------------------|------------------------------|-----------------------------------|
| 2388 | 27,77 | Fosthiazate-1 | 283 | | | 195, 97, 139, 283, 166, 97 |
| 2400 | 27,90 | Fosthiazate-2 | 283 | | | 195, 166, 97 |
| 2188 | 25,31 | Fuberidazol | 184 | | | 184, 183, 156, 185, 92 |
| 2507 | 28,92 | Halacrinat | 311 | 231, 79, 81, 259 | | 55, 259, 257, 114, 313 |
| 1794 | 20,80 | HCH, alpha- | 288 | 71, 35, 72, 37, 255 | | 219, 183, 181, 217, 109 |
| 1925 | 22,30 | HCH, beta- | 288 | 35, 71, 37, 73, 255 | | 181, 109, 219, 183, 111, 290 |
| 2063 | 23,86 | HCH, delta- | 288 | 71, 35, 73, 70, 37, 255 | | 181, 183, 219, 109, 217, 111, 254 |
| 2080 | 24,11 | HCH, epsilon- | 288 | 70, 71, 35, 73, 72, 255, 37, 253 | | 181, 183, 111, 109, 219, 217 |
| 2152 | 24,93 | Heptachlor | 370 | 35, 37, 300, 266 | | |
| 2440 | 28,21 | Heptachlorepoxid | 386 | 35, 37, 237, 239, 235, 280 | | |
| 1524 | 17,77 | Heptenophos | 250 | 35, 37, 104, 235, 125, 79, 106 | | 124, 89, 109, 215, 77, 250 |
| 1784 | 20,69 | Hexachlorbenzol | 282 | 284, 286, 282, 288, 250 | 285, 287, 283, 289, 251, 313 | 284, 286, 282, 142, 249, 107 |
| 2552 | 29,48 | Hexythiazox | 352 | 58, 35, 227, 42, 96 | | 156, 227, 184, 155, 157 |
| 686 | 8,23 | Hymexanol | 99 | | | 99, 71, 54 |
| 2643 | 30,53 | Imazalil | 296 | 35, 37, (296, 240, 218) | | 215, 173, 217, 81, 175, 240, 296 |
| 3850 | 44,19 | Indoxacarb | 527 | 497, 499, 498, 500, 237 | | 218, 203, 527, 150, 264 |
| 2297 | 26,55 | Ioxynil | 371 | 127, 371, 244 | 372, 400, 245 | 371, 117, 88, 127, 216, 243 |
| 2201 | 25,48 | Ioxynil-methylether | 385 | 127, 131 | 386, 134, 148, 414 | 385, 370, 243, 88 |
| 3300 | 37,95 | Ioxynil-octanoat | 497 | 127, 244, 371, 370 | 127, 498, 372, 246, 400 | 57, 127, 55, 43, 243 |
| 3084 | 35,49 | Iprodion | 329 | 329, 331, 35, 37 | | 314, 316, 245, 187, 216, 271, 329 |
| 2687 | 31,01 | Iprovalicarb -1 | 320 | 119, 259, 42, 319 | | 119, 116, 134 158, 320 |
| 2720 | 31,39 | Iprovalicarb -2 | 320 | 119, 259, 42, 319 | | 134, 158, 116 |
| 2382 | 27,54 | Isodrin | 362 | 35, 37, 237, (263, 330, 366) | | 193, 195, 66, 263, 147 |
| 2501 | 28,85 | Isofenphos | 345 | 244, 182, 95 | 245, 287, 273 | |
| 2174 | 25,34 | Isoproturon | 206 | | 207, 235, 191, 136 | 72, 206, 146, 191 |
| 3032 | 34,95 | iso-Pyrethrin-1 | 328 | 167, 160, 328 | 161, 163, 329 | 123, 133, 161, 328 |
| 3359 | 38,67 | iso-Pyrethrin-2 | 372 | 211, (372) | 161, 373, 163, 213 | 161, 133, 91, 107, (372) |
| 3351 | 38,55 | Isoxaben | 332 | | | 165, 166, 150, 107, 221, |
| 2811 | 32,43 | Jasmolin-1 | 330 | 167, 168, (360) | 331, 163, 165 | 123, 164, (330) |
| 3311 | 38,15 | Jasmolin-2 | 374 | 211, (374) | 375, 165, 163 | 107, 163, 135, 121, 93, 55 |

| SCAN | t _R [min] | Wirkstoff | nom. | | | |
|------|-------------------------|------------------------|---------------|------------------------------------|---|--|
| | | | Mol- masse | m/z NCI | m/z CI | m/z EI |
| 4093 | 47,29 | Kadethrin | 396 | 396, 397, 226, 99, 398 | | 170, 171, 143, 128, (396) |
| 2707 | 31,2 | Kresoxim-methyl | 313 | 174, 107, 175, 108 | | 116, 206, 313 |
| 1922 | 22,26 | Lindan | 288 | 35, 71, 73, 70, 37, 255 | 219, 217, 221, 147, 183 | 181, 183, 111, 109, 219, 217 |
| 2272 | 26,25 | Linuron | 248 | 248, 250, 218, 35 | | 61, 248, 250, 46, 160 |
| 2289 | 26,49 | Malathion | 330 | 157, 172, 111, 159, | | |
| 1222 | 14,25 | Maneb, (GC-Produkt) | 265 | 58 | | 72, 144, 60 |
| 1531 | 17,84 | MCPA-methylester | 214 | 213, 122, 157, 198, 136 | | 214, 141, 155, 125, 216 |
| 1995 | 23,10 | MCPB-methylester | 242 | | | 101, 59, 242, 142, 211 |
| 1483 | 17,28 | Mecoprop-methylester | 228 | 141, 35, 143, 196 | | 169, 142, 107, 228 |
| 3134 | 36,19 | Mefenpyr-diethyl | 372 | 336, 338, 372, 35, | | 253, 255, 299, 227 |
| 2188 | 25,33 | Metalaxyl | 279 | 246, 216, 278, 192 | | 206, 220, 160, 146, 249, 279 |
| 2434 | 28,1 | Metazachlor | 277 | 35, 37, 241, 277 | | |
| 3157 | 36,36 | Metconazol | 319 | 234, 319, 236, 68, 321, 320 | | 70, 125, 83, 138, 250, 319 |
| 751 | 9,03 | Methamidophos | 141 | | 142, 170, 94, 144, 91, 182, 103, 96 | 94, 141, 95, 47, 64, 46, 126, 45, 111 |
| 2535 | 29,24 | Methidathion | 302 | 157, 111, 159 | 145, 147, 303 | 145, 85, 93, 125, 302 |
| 2273 | 26,26 | Methiocarb | 225 | 165, 167, 181, 179, 121 | | 168, 153, 91, 225, 103, 45 |
| 3128 | 35,98 | Methoxychlor | 344 | 35, 37, 70, 72 | 239, 237, 309, 311, 275, 241, 345 | 227, 114, 196, (344) |
| 3401 | 39,13 | Methoxyfenocide | 368 | 219, 220, 42 | | 149, 312, 91, 150 |
| 2098 | 24,27 | Metobromuron | 259 | 81, 228, 230, 257, 259, 79 | | |
| 2292 | 26,48 | Metolachlor | 283 | 35, 37, 252, 282, 254, 284, 253 | 284, 252, 286, 250, 312, 218, 248, 254 | 162, 238, 240, 146, 211 |
| 3332 | 38,33 | Metrafenone | 408 | 79, 81, 329, 330 | | 395, 393, 377, 379 |
| 2165 | 25,05 | Metribuzin | 214 | 198, 199, 184, 200 | 215, 200, 243, 216, 198, 57, 213, 55 | 198, 57, 199, 144, 47, 182, 103, 61 |
| 1226 | 14,37 | Mevinphos | 224 | 125, 178 | 193, 225, 85, 101, 117, 129 | 127, 109, 192, 64, 164 |
| 1787 | 20,76 | Monocrotophos | 223 | 125, 98, 176, 114, 222 | | 127, 192, 97, 58, 223 |
| 1890 | 21,95 | Monolinuron | 215 | 213, 215, 183, 184, 214 | | |
| 2690 | 31,01 | Myclobutanil | 288 | 288, 290, 289 | | |
| 1545 | 17,98 | N,N-Diethyl-m-toluamid | 191 | 91, 190, 192, 176, 166, 119 | | 119, 91, 190, 191, 65 |
| 642 | 7,76 | Naphthalin | 128 | | 129, 157, 130, 169 | 128, 127, 102, 129 |
| 2609 | 30,08 | Napropamid | 271 | 156, 143, 270, 169, 271, 197 | 272, 128, 130, 300, 271, 273 | 100, 72, 128, 271, 127, 115 |
| 2401 | 28,02 | Neburon, 3-N-methyl- | 288 | | | 57, 114, 288, 290, 202 |

| SCAN | t _R [min] | Wirkstoff | nom. | | | |
|------|-------------------------|---|---------------|--------------------------------------|------------------------------|------------------------------|
| | | | Mol- masse | m/z NCI | m/z CI | m/z EI |
| 1102 | 12,93 | Nikotin | 162 | 161, 163 | 163, 191 | 84, 133, 162 |
| 2787 | 32,18 | Nitrofen | 283 | 283, 285, 138, 267 | | 283, 285, 202, 139, 50, 63 |
| 2373 | 27,40 | Nitrothal-Isopropyl | 295 | 295, 296, 279 | 296, 254, 212, 324 | 236, 194, 212, 254, 148, 295 |
| 2955 | 34,06 | Nuarimol | 314 | 260, 278, 261, 279 | | |
| 3929 | 45,19 | Octachlordibenzo-p-dioxin | 456 | 425, 423, 35, 427, 420, 37, 460, 428 | | 460, 458, 462, 456 |
| 1593 | 18,52 | Omethoat | 213 | 141, 95 | | 156, 110, 79, 58, 213 |
| 2656 | 30,66 | Oxadiazon | 216 | 35, 344, 37, 42, 346, (379) | | |
| 2815 | 32,48 | Oxadixyl | 278 | | | 45, 163, 105, 132, 120, 278 |
| 2171 | 25,09 | Oxydemeton-methyl | 246 | 141, 33, 47, 61 | 247, 169, 89, 111, 63 | 109, 169, 125, 79 |
| 2227 | 25,74 | Paraoxon | 275 | 275, 276, 153 | | |
| 2345 | 27,08 | Parathion | 291 | 291, 154, 169, 138 | 292, 320, 247, 262 | 109, 97, 139, 155, 291 |
| 2171 | 25,09 | Parathion-methyl | 263 | 263, 154, 141 | 264, 234, 292, 110 | 109, 263, 125, 79, 93 |
| 2174 | 25,26 | PCB 28 | 256 | 35, 37, 221, 223, | | |
| 2275 | 26,42 | PCB 52 | 290 | 35, 37, 291, 289 | | |
| 2755 | 31,90 | PCB 77 | 292 | 292, 290, 294, 291 | | |
| 2577 | 29,86 | PCB 101 | 326 | 326, 324, 328, 35 | | |
| 2932 | 33,92 | PCB 138 | 360 | 360, 362, 358, 364 | | |
| 2873 | 33,10 | PCB 153 | 358 | 360, 362, 358, 364 | | |
| 3182 | 36,61 | PCB 180 | 392 | 396, 394, 392, 398 | | |
| 3439 | 39,73 | PCB 194 | 430 | 430, 432, 394, 396 | | |
| 3541 | 40,89 | PCB 206 | 461 | 461, 465, 463, 429 | | |
| 2457 | 28,35 | Penconazol | 283 | 241, 35, 243, 283 | | 159, 248, 161, 250 |
| 1763 | 20,48 | Pencycuron | 328 | 208, 35, 125, 210 | | 180, 125, 209, 166 |
| 2424 | 27,98 | Pendimethalin | 281 | 281, 282, 251, 219, 179 | | 252, 162, 192, 281 |
| 2075 | 24,00 | Pentachloranilin | 263 | 265, 263, 267, 35, 230, 37 | 266, 265, 267, 268, 294, 232 | 265, 263, 267, 192 |
| 1398 | 16,30 | Pentachlorbenzol | 248 | 250, 248, 252, 35, 254, 37 | | 250, 248, 252, 108, 215 |
| 1898 | 22,01 | Pentachlorphenol | 264 | 35, 230, 228, 37, 231 | 267, 269, 265, 232, 295 | 266, 264, 268, 165, 167 |
| 1977 | 22,92 | Pentachlorphenyl-ethylether | 292 | 231, 229, 35, 233, 37, 195, 197 | | |
| 1808 | 20,99 | Pentachlorphenyl-methylether | 278 | 35, 280, 282, 278, 37, 265, 244, 263 | 281, 283, 279, 285, 309 | 280, 265, 237, 278, 282, 165 |
| 3421 | 39,33 | Permethrin, cis- | 390 | 207, 209, 35, 354, 37, 171 | | 183, 163, 165, 255, 390 |
| 3447 | 39,62 | Permethrin, trans- | 390 | 35, 207, 209, 37, 354, 171, 390 | | 183, 163, 165, 255, 390 |
| 1353 | 15,93 | Phenol, di-tert-butyl-4-methyl- 2,6 (BHT) | 220 | | 221-CL, 203, 205, 165, 109 | 205, 220, 57, 177 |

| SCAN | t _R [min] | Wirkstoff | nom. | | | |
|------|-------------------------|---|---------------|---|--------------------------------------|---------------------------------|
| | | | Mol- masse | m/z NCI | m/z CI | m/z EI |
| 3186 | 36,71 | Phenothrin | 350 | 167, 349, 151, 183, 106, 294, | | |
| 1004 | 11,72 | Phenylisocyanat, 3,4- dichlor | 186 | 35, 189, 187, 191 | | 187, 189, 124, 159 |
| 320 | 3,73 | Phenylisocyanat, 4- trifluormethoxy- | 203 | 85, 204 | 204, 184, 232, 203, 205, 244, 134 | 203, 134, 106 |
| 548 | 6,64 | Phenylisocyanat, 4-chlor | 153 | 154,35,152,37 | | 153, 155, 125, 90 |
| 802 | 9,35 | Phenylisocyanat, 4- isopropyl | 161 | | | 146, 161, 128 |
| 3211 | 36,93 | Phosalon | 367 | 185, 187, 186 | 184, 368, 182, 155 | 182, 367, 121, 155, 184, 369 |
| 3084 | 35,54 | Phosmet | 317 | 157, 161, 111, 193 | 318, 160, 162, 127 | |
| 1972 | 22,86 | Phosphamidon, alpha- | 299 | 35, 125, 37, 249, 178 | | |
| 2109 | 24,42 | Phosphamidon-beta | 299 | 35, 125, 37, 249, 178 | | |
| 2576 | 29,71 | Phoxim | 298 | 169, 170, 171, 95 | | |
| 2591 | 29,93 | Picoxystrobin | 367 | 162, 160, 142, 175, 366 | | 145, 335, 204, 303, 367 |
| 2990 | 34,47 | Piperonyl-butoxid | 338 | 176, 161, 191, 337, 148 | 177, 179, 163, 207 | 176, 149, 193, 338 |
| 2076 | 24,01 | Pirimicarb | 238 | 44, 33, 237, 150 | 239, 267, 74, 152, 279 | 166, 72, 238 |
| 2107 | 24,41 | Pirimicarb-desmethyl | 224 | 44, 33, 223, 32 | | 152, 72, 224 |
| 2458 | 28,41 | Pirimicarb-desmethyl- formamid | 252 | 96, 44, 128, 192, 251 | | 72, 224, 152, 252 |
| 2240 | 25,92 | Pirimiphos-methyl | 305 | 141, 95, 291, (304) | | 305, 290, 276, 233 |
| 2187 | 25,30 | Plifenat | 334 | 35, 37, 95, 186, 59 | 277, 275, 280, 173, 187 | 43, 217, 175, 219 |
| 3457 | 39,72 | Prochloraz | 375 | 35, 37, 161, 163, 375, 377, 340, 342 | 43, 70, 180, 308, 310, 207, 266 | 43, 70 ,180, 41, 308, 310 |
| 2498 | 28,81 | Procymidon | 283 | 35, 37, (283, 247) | 284, 286, 312, 264 | 96, 283, 285, 67, 69, 53 |
| 1786 | 20,75 | Promecarb | 207 | | | 135, 150, 91, 121, 77, (207) |
| 2222 | 25,71 | Prometryn | 241 | 240, 254, 193, 194 | | 241, 184, 226, 106 |
| 1126 | 13,31 | Propamocarb (freie Base) | 188 | | | 58, 188, 129, 72, 143, 84 |
| 1145 | 13,59 | Propamocarb x HCl | 224 | | 189, 129, 217, 187 | 58, 188, 129, 143 |
| 4140 | 47,54 | Propaquizafop | 443 | 443, 444, 445, 271 | | 299, 243, 56, 163, 443, 371 |
| 1928 | 22,36 | Propazin | 229 | 228, 35, 230, 37, 194, 66, 150 | | 229, 214, 172, 58 |
| 2913 | 33,53 | Propiconazol-1 | 341 | 35, 37, 126, 218, 256, 341 | 342, 344, 87, 70, 256, (382) | 173, 259, 175, 261, 69, 128 |
| 2931 | 33,74 | Propiconazol-2 | 341 | 35, 256, 258, 37, 218, 341 | | 173, 259, 175, 261, 69, 128 |
| 1173 | 13,80 | Propineb | 289 | 58, 60 | | |
| 1627 | 18,91 | Propoxur | 209 | 106, 164, 120, 93, 151 | 168, 210, 153, 238, 111 | 110, 152, 58, 209 |

| SCAN | t _R [min] | Wirkstoff | nom. | | | |
|------|-------------------------|----------------|---------------|---|---|--------------------------------------|
| | | | Mol- masse | m/z NCI | m/z CI | m/z EI |
| 1663 | 22,73 | Propyzamid | 255 | 255, 257, 35, 37, 171, 189, 220 | | 173, 175, 258, 145, 147, 109 |
| 2236 | 25,84 | Prosulfocarb | 251 | 160, 250, 100, 161, 123, 91 | 252, 128, 280, 253, 254, 292, 250, 129 | 128, 91, 251, 86, 65, 252, 129 |
| 2616 | 30,21 | Prothiofos | 344 | 237, 301, 239, 303, 269, 280 | | |
| 2680 | 30,93 | Pymetrozin | 217 | 112, 111, 293, 217, 113 | | 98, 113, 112, 105, 217 |
| 3388 | 38,99 | Pyraclostrobin | 387 | 193, 195, 194, 132 | | 132, 325, 111, 133 |
| 3309 | 38,05 | Pyrazophos | 373 | 373, 372, 375, 169 | | 221, 232, 373, 97, 265 |
| 2859 | 32,98 | Pyrethrin-1 | 328 | 167, 160, (328) | | |
| 3325 | 38,29 | Pyrethrin-2 | 372 | 211, 212, 213, 372 | 373, 161, 163, 165, 213 | 107, 91, 133, 161, 167, 55, (372) |
| 3073 | 35,40 | Pyridafenthion | 340 | 340, 169, 172, 341 | | 97, 199, 340, 188 |
| 2469 | 28,49 | Pyrifenox-1 | 294 | 226, 228, 35, 171, 37, 258 | 295, 297, 323, 172, 174, 325 | |
| 2557 | 29,49 | Pyrifenox-2 | 294 | 226, 228, 35, 227, 261, 171, 37 | 295, 297, 323, 172, 174, 325 | |
| 1992 | 23,06 | Pyrimethanil | 199 | 198, 199, 92 | | 198, 199, 200 |
| 2292 | 26,51 | Quinoclamrin | 207 | 207, 209, 173 | | 207, 172, 209, 208 |
| 2914 | 33,56 | Quinoxifen | 307 | 271, 273, 272, 35, 274, 37 | 308, 310, 336, 288, 272, 306, 312, 338 | 237, 272, 307, 309, 237, 274 |
| 1890 | 21,91 | Quintozen | 293 | 249, 251, 247, 265, 263, 267, 35, 37 | 296, 294, 298, 266, 268, 324, | 237, 239, 214, 142, 249, 295 |
| 3026 | 34,85 | Resmethrin | 338 | 167, 151, 337, 41 | | 123, 143, 171, 91 |
| 4181 | 48,35 | Rothenon | | 394, 395, 396 | | 192, 394, 191, 177 |
| 2202 | 25,63 | S 421 | 374 | 35, 37, 70, 72 | | |
| 2457 | 28,41 | Schwefel | 256 | 96, 128, 192, 33, 160, 64 | 257, 193, 259, 161, 125 | 64, 128, 256, 160 192 |
| 2067 | 23,95 | Silthiofam | 267 | 266, 212, 183, 113, | | 252, 253, 212, 267 |
| 1902 | 22,04 | Simazin | 201 | 35, 37, 200, 166, 202, 66, 136 | | 201, (68), 186, 173, 96 |
| 1863 | 21,60 | Simeton | 197 | | | 197, 139, 154, 182, 169 |
| 3362 | 38,7 | Spirodiclofen | 410 | 313, 311, 276, 315 | | 71, 312, 99, 157 |
| 2120 | 24,69 | Spiroxamin-1 | 297 | | | 100, 101, 198, 297 |
| 2213 | 25,76 | Spiroxamin-2 | 297 | | | 100, 101, 198, 297 |
| 1725 | 20,17 | Sulfotep | 322 | | | 322, 202, 238, 266, 97 |
| 1907 | 22,13 | Swep | 219 | 219, 221, 35, 37, 189, 191 | | 219, 221, 187, 174, 160 |
| 3032 | 34,89 | Tebuconazol | 307 | 68, 180, 249, 307 | 308, 310, 336, 290, 250 | 250, 125, 83, 70, 252, 127, 307 |
| 3275 | 37,81 | Tebufenozide | 352 | | | 133, 105, 297 |
| 3117 | 36,11 | Tebufenpyrad | 333 | | | 318, 333, 171, 276, 320, 335 |
| 1551 | 18,07 | Tecnazen | 259 | 215, 213, 217, 231, 229, 233 | | |
| 802 | 9,33 | Teflubenzuron | 380 | 223, 225, 227, 35 | | 223, 160, 195 |

| SCAN | t _R [min] | Wirkstoff | nom. | | | |
|------|-------------------------|--------------------------------|---------------|------------------------------------|--------------------------------|---|
| | | | Mol- masse | m/z NCI | m/z CI | m/z EI |
| 2017 | 23,43 | Tefluthrin | 418 | 241, 243, 205, 35 | | 177, 197, 141, 417 |
| 1937 | 22,44 | Terbufos | 288 | 111, 185, 47 | | 57, 231, 103, 153, 288, 97, 125, 186 |
| 2263 | 26,17 | Terbutryn | 241 | 240, 254, 226, 241, 194 | | 226, 185, 241, 170 |
| 1960 | 22,70 | Terbutylazin | 229 | 35, 37, 136, 228, 66, 194 | 230, 194, 232, 258, 174 | 214, 173, 68, 229 |
| 2549 | 29,45 | Tetrachlorvinphos | 364 | 125, 35, 37, 240, 79, 222 | | |
| 3195 | 36,74 | Tetradifon | 354 | 320, 318, 245, 356, 284 | 357, 355, 359, 321, 319 | 159, 227, 111, 229, 356, 354 |
| 3090 | 35,56 | Tetramethrin, cis- | 331 | 331, 167, 151, 333 | | |
| 3120 | 35,90 | Tetramethrin, trans- | 331 | 331, 167, 151, 333 | | |
| 2817 | 32,50 | Tetrasul | 322 | 35, 37, 71, 73, 286, 288 | | |
| 2501 | 28,86 | Thiabendazol | 201 | (200, 58, 86) | | 201, 174, 202, 175, 129, 130, 101 |
| 3725 | 42,95 | Thiaclopid | 252 | 126, 252, 127, 128 | | 101, 126, 251, 224 |
| 2430 | 28,05 | Thiamethoxam | 291 | 211, 247, 35, 249 | | 212, 182, 247, 132, 99 |
| 1376 | 16,05 | Thiocyclam-hydrogen- oxalat | 271 | 64, 181, 136 | | |
| 899 | 10,65 | Thymol | 150 | 149, 150, 163, 164 | | 135, 150, 91, 115 |
| 2155 | 24,96 | Tolclofos-methyl | 300 | 250, 35, 37, 141, 95, 264, 252 | | 265, 267, 250, 93, 125 |
| 2457 | 28,36 | Tolyfluanid | 346 | 212, 35, 37, 248, 99 | | 137, 238, 240, 181, (346, 348) |
| 2353 | 27,17 | Triadimefon | 293 | 127, 166, 129, 68, 35, 218 | 294, 296, 322, 225 | 57, 208, 128, 95, 293 |
| 2502 | 28,86 | Triadimenol-1 | 295 | 127, 68, 295, 191, 140 | 129, 98, 227, 168, 112, 296 | 112, 168, 57, 128, 70 |
| 2530 | 29,18 | Triadimenol-2 | 295 | 127, 68, 295, 191 | | 112, 168, 57, 128, 70 |
| 2027 | 23,46 | Triallat | 303 | 160, 161, 162, 104 | | 86, 268, 270 |
| 2878 | 33,18 | Triazophos | 313 | 169, 312, 141, 143, 95, 285, 79 | | 161, 162, 257, 172, 77, 97, 134 |
| 3025 | 34,86 | Triazoxid | 247 | 247, 249, 231, 233, 250, 165 | | |
| 1678 | 19,48 | Tribromphenol, 2,4,6- | 328 | 330, 79, 81, 332, 328, 334 | | |
| 1336 | 15,58 | Trichlorfon | 256 | 35, 37, 147, 149 | 111, 147, 149, 257, 221 | 79, 109, 80, 109, 110, 84, 145 |
| 2356 | 27,21 | Trichloronat | 332 | 211, 213, 35, 296, 298 | | |
| 1020 | 12,00 | Trichlorphenol, 2,3,5- | 196 | 196, 198, 35, 200 | | 196, 198, 97, 160 |
| 1118 | 13,27 | Trichlorphenol, 2,3,6- | 196 | 35, 37, 196, 198, 161, 163, 200 | | 196, 198, 160, 132, 97 |
| 1063 | 12,50 | Trichlorphenol, 2,4,5- | 196 | 196, 198, 200, 35 | | 196, 198, 97, 132 |
| 1049 | 12,33 | Trichlorphenol, 2,4,6- | 196 | 196, 198, 35, 200, 201, 161 | | 196, 198, 97, 132, 200, 134, 160 |
| 1993 | 23,08 | Trietazin | 229 | | | 200, 229, 186, 214 |

| SCAN | t_R [min] | Wirkstoff | nom. Mol- masse | m/z | | |
|------|----------------|--------------------------|-----------------------|----------------------------|--------------------|--------------------------------|
| | | | | NCI | CI | EI |
| 2916 | 33,58 | Trifloxystrobin | 408 | 190, 301, 317, 202, 361 | | 116, 222, 131, 186 |
| 1734 | 20,12 | Trifluralin | 335 | 335, 305 | | |
| 3001 | 34,55 | Triphenylphosphat (ISTD) | 326 | 249, 325, 326, 250, 106 | 327, 355, 328, 326 | 326, 325, 215, 327, 170 |
| 3197 | 36,82 | Triticonazol | 317 | 299, 317, 301, 234 | | 217, 235, 83, 299, 301, 317 |
| 2159 | 24,96 | Vinclozolin | 285 | 241, 243, 245 | 286, 288, 242, 314 | 212, 54, 187, 124, 285 |
| 1178 | 13,86 | Zineb | 275 | 58, 60 | | 144, 72, 117 |
| 3031 | 34,89 | Zoxamide | 335 | 271, 273, 337, 335 | | 187, 258, 260, 159 |

Tab. 6 SCAN, Retentionswerte, nominale Molmassen und relevante Fragmente der untersuchten Wirkstoffe in den Ionisationsarten NCI, PCI und EI nach Retentionszeiten geordnet (Apparative Bedingungen siehe Tab. 3)

| SCAN | t_R [min] | Wirkstoff | nom. Mol- masse | m/z | | |
|------|----------------|---|-----------------------|--------------------------------|--|--|
| | | | | CN | CI | EI |
| 320 | 3,73 | Phenylisocyanat, 4-trifluormethoxy- (aus Triflumuron) | 203 | 85, 204 | 204, 184, 232, 203, 205, 244, 134 | 203, 134, 106 |
| 548 | 6,64 | Phenylisocyanat, 4-chlor (aus Diflubenzuron) | 153 | 154,35,152,37 | | 153, 155, 125, 90 |
| 583 | 6,80 | 2-Chloranilin | 127 | | 128, 130, 156, 127, 129, 168, 158 | 127, 129, 100, 65 |
| 604 | 7,34 | Benzoessäure | 122 | | 123, 151, 105 | 122, 105, 77, 51 |
| 619 | 7,45 | Benzonitril, 2-chlor (aus Clofentizin) | 137 | 35, 136, 37, 138 | | |
| 642 | 7,76 | Naphthalin | 128 | | 129, 157, 130, 169 | 128, 127, 102, 129 |
| 686 | 8,23 | Hymexanol | 99 | | | 99, 71, 54 |
| 751 | 9,03 | Methamidophos | 141 | | 142, 170, 94, 144, 91, 182, 103, 96 | 94, 141, 95, 47, 64, 46, 126, 45, 111 |
| 799 | 9,32 | Benzonitril, 3,5-dichlor- | 171 | 171, 173, 175, 35 | 172, 174, 173, 200 | 171, 173, 136, 100 |
| 802 | 9,33 | Teflubenzuron | 380 | 223, 225, 227, 35 | | 223, 160, 195 |
| 802 | 9,35 | Phenylisocyanat, 4-isopropyl | 161 | | | 146, 161, 128 |
| 804 | 9,55 | Dichlorvos | 220 | 35, 125, 37, 170, 134 | 221, 223, 225, 249, 185 | 109, 185, 186,79, 145, 220 |
| 899 | 10,65 | Thymol | 150 | 149, 150, 163, 164 | | 135, 150, 91, 115 |
| 994 | 11,60 | Carvacrol | 150 | | | 135, 150, 91, 107 |
| 1004 | 11,72 | Phenylisocyanat, 3,4-dichlor | 186 | 35, 189, 187, 191 | | 187, 189, 124, 159 |
| 1011 | 11,80 | Dienochlor, (GC-Produkt) | 470 | 35, 37, 203, 201, 237 | | |
| 1016 | 11,95 | Dichlobenil | 171 | 171, 35, 173, 37 | | 171, 173, 100, 136 |
| 1020 | 12,00 | Trichlorphenol, 2,3,5- | 196 | 196, 198, 35, 200 | | 196, 198, 97, 160 |
| 1048 | 12,33 | Benzonitril, 2,6-dichlor- | 171 | 171, 173, 175, 35 | 172, 174, 173, 200 | |
| 1049 | 12,33 | Trichlorphenol, 2,4,6- | 196 | 196, 198, 35, 200, 201, 161 | | 196, 198, 97, 132, 200, 134, 160 |
| 1063 | 12,50 | Trichlorphenol, 2,4,5- | 196 | 196, 198, 200, 35 | | 196, 198, 97, 132 |

| SCAN | t _R [min] | Wirkstoff | nom. Mol- masse | m/z CN | m/z CI | m/z EI |
|------|-------------------------|--|-----------------------|------------------------------------|--------------------------------|-----------------------------------|
| 1102 | 12,93 | EPTC | 189 | | | 43, 128, 86, 189 |
| 1102 | 12,93 | Nikotin | 162 | 161, 163 | 163, 191 | 84, 133, 162 |
| 1104 | 12,99 | Biphenyl | 154 | 155, 153 | | 154, 153, 152, 155 |
| 1118 | 13,27 | Trichlorphenol, 2,3,6- | 196 | 35, 37, 196, 198, 161, 163, 200 | | 196, 198, 160, 132, 97 |
| 1126 | 13,31 | Propamocarb (freie Base) | 188 | | | 58, 188, 129, 72, 143, 84 |
| 1145 | 13,59 | Propamocarb x HCl | 224 | | 189, 129, 217, 187 | 58, 188, 129, 143 |
| 1173 | 13,80 | Propineb | 289 | 58, 60 | | |
| 1178 | 13,86 | Zineb | 275 | 58, 60 | | 144, 72, 117 |
| 1222 | 14,25 | Maneb, (GC-Produkt) | 265 | 58 | | 72, 144, 60 |
| 1226 | 14,37 | Mevinphos | 224 | 125, 178 | 193, 225, 85, 101, 117, 129 | 127, 109, 192, 64, 164 |
| 1255 | 14,63 | Benzamid, 2-chlor- | 155 | 35, 155, 37, 157 | | 139, 155, 111, 141, 157, 75 |
| 1275 | 14,87 | Chlormephos | 234 | 185, 35, 37, 170 | | |
| 1279 | 15,00 | Acephat | 183 | 168 | | 136, 94, 96 |
| 1336 | 15,58 | Trichlorfon | 256 | 35, 37, 147, 149 | 111, 147, 149, 257, 221 | 79, 109, 80, 109, 110, 84, 145 |
| 1353 | 15,93 | Phenol, di-tert-butyl-4- methyl-2,6 (BHT) | 220 | | 221-CL, 203, 205, 165, 109 | 205, 220, 57, 177 |
| 1368 | 15,97 | Dimethyl-formanilid, 2,4- | 149 | | | 149, 120, 106, 132, 77, 91 |
| 1372 | 16,03 | Clothianidin (GC-Produkt) | | 151, 152, 55, 35 | | 170, 113, 87, 132 |
| 1376 | 16,05 | Thiocyclam-hydrogen- oxalat | 271 | 64, 181, 136 | | |
| 1387 | 16,22 | cis-1,2,3,6- Tetrahydrophthalimid | 151 | 150, 149, 151, 147, 152 | | 151, 79, 122, 80, 123, 78 |
| 1398 | 16,30 | Pentachlorbenzol | 248 | 250, 248, 252, 35, 254, 37 | | 250, 248, 252, 108, 215 |
| 1420 | 16,57 | Dinitrophenol, 2,4- | 184 | 167, 154, 184, 137 | | 184, 63, 91, 53, 107, 154 |
| 1448 | 16,90 | Codlemone | 182 | 181, 151, 183, 182 | | 81, 68, 79, 182 |
| 1483 | 17,28 | Mecoprop-methylester | 228 | 141, 35, 143, 196 | | 169, 142, 107, 228 |
| 1524 | 17,77 | Heptenophos | 250 | 35, 37, 104, 235, 125, 79, 106 | | 124, 89, 109, 215, 77, 250 |
| 1531 | 17,84 | MCPA-methylester | 214 | 213, 122, 157, 198, 136 | | 214, 141, 155, 125, 216 |
| 1545 | 17,98 | N,N-Diethyl-m-toluamid | 191 | 91, 190, 192, 176, 166, 119 | | 119, 91, 190, 191, 65 |
| 1551 | 18,07 | Tecnazen | 259 | 215, 213, 217, 231, 229, 233 | | |
| 1593 | 18,52 | Omethoat | 213 | 141, 95 | | 156, 110, 79, 58, 213 |
| 1629 | 18,86 | Dichlorprop-methylester | 248 | 35, 37, 161, 163 | | 162, 164, 248, 189, 250, 191 |
| 1627 | 18,91 | Propoxur | 209 | 106, 164, 120, 93, 151 | 168, 210, 153, 238, 111 | 110, 152, 58, 209 |

| SCAN | t _R [min] | Wirkstoff | nom. Mol- masse | m/z CN | m/z CI | m/z EI |
|------|-------------------------|----------------------------------|-----------------------|---|---------------------------------|--|
| 1644 | 19,10 | Demethon-S-methyl | 230 | 141, 47, 61, 95, 109 | 89, 63, 143 | 88, 60, 109, 142, 169, 230 |
| 1646 | 19,13 | Cymoxanil | 198 | 122, 168, 167, 141, 143 | | 111, 167, 183, 128, 70, 124, 83, 72, 53 |
| 1647 | 19,18 | DNOC | 198 | 181, 198, 168 | | |
| 1656 | 19,32 | 4-Brom-benzamid | 199 | | | 183, 185, 199, 201, 155, 157, 75, 50 |
| 1663 | 19,36 | Bromoxynil-methylether | 289 | 81, 79, 211, 291, | 292, 290, 294, 212, 320 | 291, 289, 293, 276, 248, 88 |
| 1658 | 19,4 | Fenuron | 164 | | | 72, 164, 77, 119 |
| 1678 | 19,48 | Tribromphenol, 2,4,6- | 328 | 330, 79, 81, 332, 328, 334 | | |
| 1690 | 19,65 | 2,4-D-methylester | 234 | 35, 37, 166, 162, 161, 163 | | 199, 234, 175, 236, 161 |
| 1703 | 19,94 | Chlorpropham | 213 | | | 127, 213, 171, 154, 99 |
| 1717 | 19,95 | Desisopropyl-atrazin | 173 | 172, 35, 174, 37, 138 | | 173, 158, 145, 68 |
| 1734 | 20,12 | Trifluralin | 335 | 335, 305 | | |
| 1725 | 20,17 | Sulfotep | 322 | | | 322, 202, 238, 266, 97 |
| 1739 | 20,28 | Dibrom | 378 | 79, 81, 35, 160, 116, 205, 251 | | 109, 145, 79, 301 |
| 1753 | 20,39 | Bendiocarb | 223 | 165, 178, 166, 162 | | 151, 166, 126, 223 |
| 1757 | 20,39 | Desethylatrazin | 187 | 35, 152, 37, 186 | | 172, 187, 145, 58 |
| 1763 | 20,48 | Pencycuron | 328 | 208, 35, 125, 210 | | 180, 125, 209, 166 |
| 1766 | 20,54 | Diallat -1 | 269 | 35, 160, 100 | | 43, 86, 234, 128 |
| 1770 | 20,55 | Desethyl-terbutylazin | 201 | 35, 37, 166, 200 | | 186, 188, 145, 104 |
| 1784 | 20,69 | Hexachlorbenzol | 282 | 284, 286, 282, 288, 250 | 285, 287, 283, 289, 251, 313 | 284, 286, 282, 142, 249, 107 |
| 1785 | 20,70 | Dicrotophos, (E) | 237 | 125, 112, 141, 79, 166 | | 127, 67, 193, 237, 44, 72, 109 |
| 1786 | 20,75 | Promecarb | 207 | | | 135, 150, 91, 121, 77, (207) |
| 1787 | 20,76 | Bromoxynil | 275 | 196, 198, 79, 81, 277 | 278, 276, 280, 198, 120, 306 | 88, 277, 275, 279, 168, 117 |
| 1787 | 20,76 | Monocrotophos | 223 | 125, 98, 176, 114, 222 | | 127, 192, 97, 58, 223 |
| 1794 | 20,80 | HCH, alpha- | 288 | 71, 35, 72, 37, 255 | | 219, 183, 181, 217, 109 |
| 1796 | 20,88 | Diallat-2 | 269 | 35, 160, 100 | | 43, 86, 234, 128 |
| 1808 | 20,99 | Pentachlorphenyl- methylether | 278 | 35, 280, 282, 278, 37, 265, 244, 263 | 281, 283, 279, 285, 309 | 280, 265, 237, 278, 282, 165 |
| 1830 | 21,37 | Dazomet | 162 | | | 89, 162, 72, 163, 119 |
| 1863 | 21,60 | Dimethoat | 229 | 157, 111, 197 | 230, 74, 199, 127, 258 | 87, 93, 125, 143, 229 |
| 1863 | 21,60 | Simeton | 197 | | | 197, 139, 154, 182, 169 |
| 1864 | 21,62 | Dicloran | 206 | 206, 208, 210, 190, 192 | | 206, 176, 124, 208, 178, 160 |
| 1867 | 21,80 | Fenpyroximat | 421 | | | 213, 212, 142 |
| 1872 | 21,85 | Carbofuran | 221 | | 222, 165, 193, 250 | 164, 149, 221, 122 |

| SCAN | t _R [min] | Wirkstoff | nom. Mol- masse | m/z CN | m/z CI | m/z EI |
|------|-------------------------|------------------------------------|-----------------------|---|----------------------------------|---|
| 1890 | 21,91 | Quintozen | 293 | 249, 251, 247, 265, 263, 267, 35, 37 | 296, 294, 298, 266, 268, 324, | 237, 239, 214, 142, 249, 295 |
| 1890 | 21,95 | Monolinuron | 215 | 213, 215, 183, 184, 214 | | |
| 1882 | 21,99 | Clomazon | 239 | | 240, 242, 204, 241, 268, 128 | 204, 125, 127, 205 |
| 1895 | 21,99 | Fenoprop-methylester | 282 | 35, 195, 197, 37, 196 | | 196, 198, 282, 284, 223, 225 |
| 1898 | 22,01 | Pentachlorphenol | 264 | 35, 230, 228, 37, 231 | 267, 269, 265, 232, 295 | 266, 264, 268, 165, 167 |
| 1902 | 22,04 | Simazin | 201 | 35, 37, 200, 166, 202, 66, 136 | | 201, (68), 186, 173, 96 |
| 1907 | 22,13 | Swep | 219 | 219, 221, 35, 37, 189, 191 | | 219, 221, 187, 174, 160 |
| 1915 | 22,18 | Atrazin | 215 | 35, 37, 66, 214, 136, 180, | 216, 180, 218, 244 | |
| 1922 | 22,26 | Lindan | 288 | 35, 71, 73, 70, 37, 255 | 219, 217, 221, 147, 183 | 181, 183, 111, 109, 219, 217 |
| 1925 | 22,30 | Chlorbufam | 223 | | | 53, 127, 223, 164, 70 |
| 1925 | 22,30 | HCH, beta- | 288 | 35, 71, 37, 73, 255 | | 181, 109, 219, 183, 111, 290 |
| 1928 | 22,36 | Propazin | 229 | 228, 35, 230, 37, 194, 66, 150 | | 229, 214, 172, 58 |
| 1937 | 22,44 | Terbufos | 288 | 111, 185, 47 | | 57, 231, 103, 153, 288, 97, 125, 186 |
| 1942 | 22,53 | Fonofos | 246 | 169, 109 | | 109, 137, 246, |
| 1948 | 22,56 | Benzylbenzoat | 212 | 77, 121, 211, 91, 107 | | 105, 91, 212, 77, 194 |
| 1960 | 22,70 | Terbutylazin | 229 | 35, 37, 136, 228, 66, 194 | 230, 194, 232, 258, 174 | 214, 173, 68, 229 |
| 1663 | 22,73 | Propyzamid | 255 | 255, 257, 35, 37, 171, 189, 220 | | 173, 175, 258, 145, 147, 109 |
| 1964 | 22,75 | Cycluron | 198 | | | 72, 89, 127, 45, 198 |
| 1965 | 22,77 | Dinitrophenyl-methylether, 2,4- | 198 | 183, 198, 168, 167 | | 168, 198, 76, 151, 79, 63 |
| 1966 | 22,80 | Dioxathion, trans | 456 | 153, 154, 95, 155 | 271, 119, 155 | 97, 125, 270, 197, 153 |
| 1967 | 22,83 | 2,4,5-T-methylester | 268 | 195, 197, 199, 35 | | 233, 235, 268, 270, 209, 211 |
| 1969 | 22,83 | Diazinon | 304 | 169, 171, 170, 303, 95, 135 | | 179, 137, 304, 152, 93, 199 |
| 1972 | 22,86 | Phosphamidon, alpha- | 299 | 35, 125, 37, 249, 178 | | |
| 1977 | 22,92 | Pentachlorphenyl- ethylether | 292 | 231, 229, 35, 233, 37, 195, 197 | | |
| 1992 | 23,06 | Pyrimethanil | 199 | 198, 199, 92 | | 198, 199, 200 |
| 1993 | 23,08 | Trietazin | 229 | | | 200, 229, 186, 214 |
| 1995 | 23,10 | MCPB-methylester | 242 | | | 101, 59, 242, 142, 211 |
| 2008 | 23,25 | Chlorthalonil | 264 | 266, 264, 268, 230, 232 | | |
| 2017 | 23,43 | Tefluthrin | 418 | 241, 243, 205, 35 | | 177, 197, 141, 417 |

| SCAN | t _R [min] | Wirkstoff | nom. Mol- masse | m/z CN | m/z CI | m/z EI |
|------|-------------------------|---------------------------------|-----------------------|----------------------------------|--|--|
| 2027 | 23,46 | Triallat | 303 | 160, 161, 162, 104 | | 86, 268, 270 |
| 2034 | 23,55 | Dinoterb | 240 | 240, 223, 241, 210 | | 225, 177, 131, 77, 240 |
| 2045 | 23,67 | Dinoseb | 240 | 240, 223, 210 | 241, 269 | 211, 163, 240 |
| 2047 | 23,70 | Diuron, 3-N-methyl | 246 | 35, 37, 232, 234, 245 | | 72, 246, 248 |
| 2050 | 23,73 | Chlorazin | 257 | | | 228, 257, 214, 230, 242, 72 |
| 2054 | 23,78 | 3-Indol-essigsaeure-methylester | 130 | | | 130, 189 |
| 2063 | 23,86 | HCH, delta- | 288 | 71, 35, 73, 70, 37, 255 | | 181, 183, 219, 109, 217, 111, 254 |
| 2071 | 23,95 | Endosulfan-ether | 340 | 35, 37, 342, 237 | 343, 307, 345, 309, 305 | 69, 307, 239, 272 |
| 2067 | 23,95 | Silthiofam | 267 | 266, 212, 183, 113, | | 252, 253, 212, 267 |
| 2075 | 24,00 | Pentachloranilin | 263 | 265, 263, 267, 35, 230, 37 | 266, 265, 267, 268, 294, 232 | 265, 263, 267, 192 |
| 2076 | 24,01 | Pirimicarb | 238 | 44, 33, 237, 150 | 239, 267, 74, 152, 279 | 166, 72, 238 |
| 2080 | 24,11 | HCH, epsilon- | 288 | 70, 71, 35, 73, 72, 255, 37, 253 | | 181, 183, 111, 109, 219, 217 |
| 2098 | 24,27 | Metobromuron | 259 | 81, 228, 230, 257, 259, 79 | | |
| 2107 | 24,41 | Pirimicarb-desmethyl | 224 | 44, 33, 223, 32 | | 152, 72, 224 |
| 2108 | 24,42 | Etrimfos | 292 | 141, 95, (291, 263) | | 181, 292, 52, 125, 153 |
| 2109 | 24,42 | Phosphamidon-beta | 299 | 35, 125, 37, 249, 178 | | |
| 2119 | 24,51 | Dimethachlor | 255 | 35, 37, 254, 224 | 256, 224, 258, 222, 284, 226, 257, 220 | 134, 197, 199, 210, 132 |
| 2123 | 24,56 | Ethiofencarb | 225 | 167, 106, 180, 120, 168 | 164, 107, 169, 226 | 107, 168, 77 |
| 2126 | 24,60 | 2,4-DB-methylester | 262 | | | 101, 59, 162, 231, 262 |
| 2120 | 24,69 | Spiroxamin-I | 297 | | | 100, 101, 198, 297 |
| 2134 | 24,92 | Dimethenamid | 275 | | | 154, 230, 203 |
| 2152 | 24,93 | Heptachlor | 370 | 35, 37, 300, 266 | | |
| 2136 | 24,95 | Chlorthiamid | 205 | 35, 37, 133, 171 | | 170, 205, 172, 207, 60 |
| 2155 | 24,96 | Tolclofos-methyl | 300 | 250, 35, 37, 141, 95, 264, 252 | | 265, 267, 250, 93, 125 |
| 2159 | 24,96 | Vinclozolin | 285 | 241, 243, 245 | 286, 288, 242, 314 | 212, 54, 187, 124, 285 |
| 2163 | 25,00 | Alachlor | 269 | 35, 37, 268, 202 | | |
| 2165 | 25,05 | Metribuzin | 214 | 198, 199, 184, 200 | 215, 200, 243, 216, 198, 57, 213, 55 | 198, 57, 199, 144, 47, 182, 103, 61 |
| 2166 | 25,07 | Fenfluthrin | 388 | 207, 209 | 181, 182, 183, 389, 191, 163 | 181, 1163, 168, 91, 127, 207, 209, 253 |
| 2171 | 25,09 | Oxydemeton-methyl | 246 | 141, 33, 47, 61 | 247, 169, 89, 111, 63 | 109, 169, 125, 79 |
| 2171 | 25,09 | Parathion-methyl | 263 | 263, 154, 141 | 264, 234, 292, 110 | 109, 263, 125, 79, 93 |
| 2174 | 25,26 | PCB 28 | 256 | 35, 37, 221, 223 | | |
| 2187 | 25,30 | Plifenat | 334 | 35, 37, 95, 186, 59 | 277, 275, 280, 173, 187 | 43, 217, 175, 219 |
| 2188 | 25,31 | Fuberidazol | 184 | | | 184, 183, 156, 185, 92 |

| SCAN | t _R [min] | Wirkstoff | nom. Mol- masse | m/z CN | m/z CI | m/z EI |
|------|-------------------------|--|-----------------------|---|---|---------------------------------------|
| 2187 | 25,33 | Carbaryl | 201 | 127, 143, 156, 158 | 202, 145, 203, 144 | 144, 115, 116, 201 |
| 2188 | 25,33 | Metalaxyl | 279 | 246, 216, 278, 192 | | 206, 220, 160, 146, 249, 279 |
| 2174 | 25,34 | Isoproturon | 206 | | 207, 235, 191, 136 | 72, 206, 146, 191 |
| 2201 | 25,48 | Ioxynil-methylether | 385 | 127, 131 | 386, 134, 148, 414 | 385, 370, 243, 88 |
| 2197 | 25,57 | Fenpropidin | 273 | | 274, 272, 273, 275, 258, 302 | 98, 99, 273, 117, 145, 96, 55, 115 |
| 2202 | 25,63 | S 421 | 374 | 35, 37, 70, 72 | | |
| 2206 | 25,68 | 3-(3-Indol)-propionsäure- methylester | 203 | | | 130, 203, 115, 143, 132 |
| 2222 | 25,71 | Prometryn | 241 | 240, 254, 193, 194 | | 241, 184, 226, 106 |
| 2227 | 25,74 | Paraoxon | 275 | 275, 276, 153 | | |
| 2213 | 25,76 | Spiroxamin-2 | 297 | | | 100, 101, 198, 297 |
| 2236 | 25,84 | Prosulfocarb | 251 | 160, 250, 100, 161, 123, 91 | 252, 128, 280, 253, 254, 292, 250, 129 | 128, 91, 251, 86, 65, 252, 129 |
| 2242 | 25,92 | Fenchlorphos | 320 | 213, 211, 215, 141, 270, 35, 284 | | |
| 2240 | 25,92 | Pirimiphos-methyl | 305 | 141, 95, 291, (304) | | 305, 290, 276, 233 |
| 2239 | 25,93 | Demethon-S-methyl- sulfon | 262 | 141, 93, (247) | 263, 121, 291 | 109, 169, 125, 142 |
| 2247 | 26,03 | Dinoseb-azetat | 282 | 223, 59 | | 240 211, 77, 89, 163, 224, 282 |
| 2244 | 26,14 | Ethofumesat | 286 | | | 207, 161, 137, 179, 266 |
| 2263 | 26,15 | Fenitrothion | 277 | 277, 168, 141 | | 277, 260, 109, 125 |
| 2263 | 26,17 | Terbutryn | 241 | 240, 254, 226, 241, 194 | | 226, 185, 241, 170 |
| 2272 | 26,25 | Linuron | 248 | 248, 250, 218, 35 | | 61, 248, 250, 46, 160 |
| 2273 | 26,26 | Methiocarb | 225 | 165, 167, 181, 179, 121 | | 168, 153, 91, 225, 103, 45 |
| 2274 | 26,27 | Dichlofluanid | 332 | 35, 99, 101, 155, 37, 199 | 99, 110, 101, 313, 94, 201 | 123, 167, 224, 226, 332 |
| 2275 | 26,33 | Aldrin | 362 | 35, 37, 237, (258, 330) | | 66, 91, 101, 263, 261, 265 |
| 2275 | 26,42 | PCB 52 | 290 | 35, 37, 291, 289 | | |
| 2292 | 26,48 | Metolachlor | 283 | 35, 37, 252, 282, 254, 284, 253 | 284, 252, 286, 250, 312, 218, 248, 254 | 162, 238, 240, 146, 211 |
| 2294 | 26,49 | Bromacil | 260 | 262, 260, 79, 81 | | 205, 162, 70, 207, 188 |
| 2289 | 26,49 | Malathion | 330 | 157, 172, 111, 159, | | |
| 2292 | 26,51 | Quinoclammin | 207 | 207, 209, 173 | | 207, 172, 209, 208 |
| 2297 | 26,55 | Ioxynil | 371 | 127, 371, 244 | 372, 400, 245 | 371, 117, 88, 127, 216, 243 |
| 2309 | 26,66 | Chlorpyrifos | 349 | 313, 315, 212, 214, 169, 35, 95, (349) | 352, 350, 354, 380 | 97, 197, 199, 258, 314 |
| 2294 | 26,72 | Fenpropimorph | 303 | | 304, 302, 332, 288, 128 | 128, 303, 303 |
| 2317 | 26,79 | Clothianidin | 249 | 169, 205, 207, 170, 35 | | 170, 113, 87, 132 |

| SCAN | t _R [min] | Wirkstoff | nom. Mol- masse | m/z CN | m/z CI | m/z EI |
|------|-------------------------|-------------------------------------|-----------------------|--|--|--|
| 2310 | 26,90 | Diethofencarb | 267 | | | 225, 267, 196, 168, 197 |
| 2333 | 26,98 | Fenthion | 278 | 263, 277, 141, 95 | 279, 307 | 278, 125, 109, 169, 93, 79 |
| 2345 | 27,08 | Parathion | 291 | 291, 154, 169, 138 | 292, 320, 247, 262 | 109, 97, 139, 155, 291 |
| 2351 | 27,15 | Flufenazet | 363 | 169, 170, 171, 127 | 194, 170, 171, 127 | 151, 211, 123, 136 |
| 2353 | 27,17 | Triadimefon | 293 | 127, 166, 129, 68, 35, 218 | 294, 296, 322, 225 | 57, 208, 128, 95, 293 |
| 2356 | 27,21 | Trichloronat | 332 | 211, 213, 35, 296, 298 | | |
| 2363 | 27,32 | Cyanazin | 240 | 240, 242, 35 | | |
| 2364 | 27,35 | Buturon | 236 | 236, 235, 237, 238, 181 | | |
| 2369 | 27,36 | Dichlorbenzophenon, 4,4'- | 250 | 250, 252, 254, 251 | 251, 253, 139, 141 | 139, 111, 250, 252 |
| 2373 | 27,40 | Nitrothal-Isopropyl | 295 | 295, 296, 279 | 296, 254, 212, 324 | 236, 194, 212, 254, 148, 295 |
| 2385 | 27,52 | Bromophos | 364 | 257, 79, 81, 255, 259, 141, 270 | | 331, 329, 125, 109, 93, 79 |
| 2382 | 27,54 | Isodrin | 362 | 35, 37, 237, (263, 330, 366) | | 193, 195, 66, 263, 147 |
| 2396 | 27,66 | Flurochloridon | 311 | 35, 37, 71, 275 | 311, 242, 314, 292, 222, 293 | 311, 145, 313, 187, 174, 172 |
| 2384 | 27,73 | 4-(3-Indol)-buttersäure-methylester | 217 | | | 130, 217, 143, 77, 186 |
| 2388 | 27,77 | Fosthiazate-1 | 283 | | | 195, 97, 139, 283, 166, 97 |
| 2400 | 27,90 | Fosthiazate-2 | 283 | | | 195, 166, 97 |
| 2424 | 27,98 | Dimefuron | 338 | 293, 295, 236, 294, 238 | | |
| 2424 | 27,98 | Pendimethalin | 281 | 281, 282, 251, 219, 179 | | 252, 162, 192, 281 |
| 2401 | 28,02 | Neburon, 3-N-methyl- | 288 | | | 57, 114, 288, 290, 202 |
| 2430 | 28,05 | Thiamethoxam | 291 | 211, 247, 35, 249 | | 212, 182, 247, 132, 99 |
| 2432 | 28,07 | Chlorfenvinphos (E) | 358 | 153, 35, 37, 79, 108 | | 81, 267, 269, 109, 223, 295 |
| 2434 | 28,1 | Metazachlor | 277 | 35, 37, 241, 277 | | |
| 2436 | 28,12 | Cyprodinil | 225 | 224, 225, 226 | 226, 254, 225, 227, 224, 266, 228 | 224, 225, 210, 77, 226 |
| 2429 | 28,13 | Fluazinam | 464 | 464, 466, 447, 449, 417, 419, 434, 382 | | |
| 2440 | 28,21 | Heptachlorepoxyd | 386 | 35, 37, 237, 239, 235, 280 | | |
| 2447 | 28,25 | Fipronil | 436 | 366, 331, 368, 384, 333, 400, 367, 369 | 437, 439, 438, 464, 441, 467, 367, 369 | 367, 369, 213, 215, 368, 371, 255, 370 |
| 2452 | 28,28 | Endosulfan-lacton | 354 | 284, 282, 286, 35, 356, 358 | 357, 359, 355, 361, (385, 387, 399) | 277, 321, 239, 263, 193, 356 |
| 2455 | 28,32 | Chlorbromuron | 292 | 79, 81, 294, 296 | | 61, 46, 294, 292, 206, 204, 233 |
| 2457 | 28,35 | Penconazol | 283 | 241, 35, 243, 283 | | 159, 248, 161, 250 |
| 2457 | 28,36 | Tolyfluanid | 346 | 212, 35, 37, 248, 99 | | 137, 238, 240, 181, (346, 348) |

| SCAN | t _R [min] | Wirkstoff | nom. Mol- masse | m/z CN | m/z CI | m/z EI |
|------|-------------------------|-----------------------------------|-----------------------|---|---------------------------------|--------------------------------------|
| 2458 | 28,41 | Pirimicarb-desmethyl- formamid | 252 | 96, 44, 128, 192, 251 | | 72, 224, 152, 252 |
| 2457 | 28,41 | Schwefel | 256 | 96, 128, 192, 33, 160, 64 | 257, 193, 259, 161, 125 | 64, 128, 256, 160 192 |
| 2465 | 28,43 | Allethrin, cis- | 302 | 167, 134, 168 | | |
| 2466 | 28,46 | Chlorfenvinphos (Z) | 358 | 153, 35, 37, 79, 108 | | 81, 267, 269, 109, 223, 295 |
| 2469 | 28,49 | Pyrifenoxy-1 | 294 | 226, 228, 35, 171, 37, 258 | 295, 297, 323, 172, 174, 325 | |
| 2459 | 28,57 | Diuron | 232 | 232, 234, 233, 189 | | 72, 232, 234, 224, 152, 252 |
| 2465 | 28,65 | Anilazin | 274 | 238, 35, 240, 274, 204, 37, 66 | | 239, 241, 178, 143, 274 |
| 2476 | 28,67 | Fluazinam, Verunreinigung | | 453, 455, 437, 438, 417, 387, 419 | | |
| 2488 | 28,70 | Allethrin, trans- | 302 | 167, 168, 134 | | |
| 2497 | 28,80 | Captan | 299 | 35,150, 149, 37, 70, 182 | 264, 266, 152, 302, 300 | 79, 149, 107, 264, 299, 301 |
| 2498 | 28,81 | Procymidon | 283 | 35, 37, (283, 247) | 284, 286, 312, 264 | 96, 283, 285, 67, 69, 53 |
| 2501 | 28,85 | Isofenphos | 345 | 244, 182, 95 | 245, 287, 273 | |
| 2501 | 28,86 | Thiabendazol | 201 | (200, 58, 86) | | 201, 174, 202, 175, 129, 130, 101 |
| 2502 | 28,86 | Triadimenol-1 | 295 | 127, 68, 295, 191, 140 | 129, 98, 227, 168, 112, 296 | 112, 168, 57, 128, 70 |
| 2507 | 28,92 | Halacrinat | 311 | 231, 79, 81, 259 | | 55, 259, 257, 114, 313 |
| 2509 | 29,00 | Chlordan, trans- | 406 | 35, 37, 410, 408, 412, 237, 235, 239 | | |
| 2511 | 29,01 | Chlorflurenol-methyl | 274 | 243, 242, 245, 244, 257, 254 | | |
| 2512 | 29,02 | Chinomethionat | 234 | | | 206, 234, 116, 174, 148 |
| 2518 | 29,04 | Folpet | 295 | 146, 35, 37 | 260, 262, 148, 298 | 104, 76, 117, 260, 295, 297 |
| 2519 | 29,05 | Crotoxyphos | 314 | 125 | | |
| 2520 | 29,07 | Chlozolinat | 331 | 287, 289, 291, (215, 217) | | |
| 2526 | 29,13 | Bromophos-ethyl | 392 | 79, 81, 257, 169, 358, 330 | | 97, 125, 109, 303, 359, 331 |
| 2528 | 29,17 | Dinobuton | 326 | 103, 223 | | 211, 240, 205, 163, 147 |
| 2530 | 29,18 | Triadimenol-2 | 295 | 127, 68, 295, 191 | | 112, 168, 57, 128, 70 |
| 2529 | 29,21 | DDE, o,p'- | 316 | 35, 37, 235, 246, 248 | 319, 317, 321, 283, 281, 347 | 246, 318, 176, 316, 210 |
| 2535 | 29,24 | Methidathion | 302 | 157, 111,159 | 145, 147, 303 | 145, 85, 93, 125, 302 |
| 2549 | 29,45 | Tetrachlorvinphos | 364 | 125, 35, 37, 240, 79, 222 | | |
| 2551 | 29,48 | Chlordan, cis- | 406 | 35, 37, 410, 408, 412, 237 | | |
| 2552 | 29,48 | Hexythiazox | 352 | 58, 35, 227, 42, 96 | | 156, 227, 184, 155, 157 |

| SCAN | t _R [min] | Wirkstoff | nom. Mol- masse | m/z CN | m/z CI | m/z EI |
|------|-------------------------|--|-----------------------|------------------------------------|--------------------------------------|--|
| 2557 | 29,49 | Pyrifenox-2 | 294 | 226, 228, 35, 227, 261, 171, 37 | 295, 297, 323, 172, 174, 325 | |
| 2563 | 29,56 | Endosulfan, alpha- | 404 | 35, 37, 406, 237 | 407, 409, 405, 277, 371, 343 | 195, 170, 207, 159, 237, 265 |
| 2564 | 29,57 | 2-(4-Phenoxyphenoxy)- ethyl-isocyanat | 255 | | | 255, 186, 77 |
| 2576 | 29,71 | Phoxim | 298 | 169, 170, 171, 95 | | |
| 2579 | 29,75 | DDA- methylester | 294 | 35, 37, 262, 264, 294 | | 235, 165, 237, 199, 294 |
| 2577 | 28,86 | PCB 101 | 324 | 326, 324, 328, 35 | | |
| 2591 | 29,93 | Picoxystrobin | 367 | 162, 160, 142, 175, 366 | | 145, 335, 204, 303, 367 |
| 2606 | 30,05 | Flutriafol | 301 | 218, 219, 199, 300, 137 | | 123, 164, 219, 83, 95 |
| 2609 | 30,08 | Napropamid | 271 | 156, 143, 270, 169, 271, 197 | 272, 128, 130, 300, 271, 273 | 100, 72, 128, 271, 127, 115 |
| 2616 | 30,21 | Prothiofos | 344 | 237, 301, 239, 303, 269, 280 | | |
| 2643 | 30,53 | Imazalil | 296 | 35, 37, (296, 240, 218) | | 215, 173, 217, 81, 175, 240, 296 |
| 2646 | 30,55 | Dieldrin | 378 | 35, 37, 237, (380, 346, 311) | 345, 347, 279, 309, 343, 245, 147 | 79, 108, 237, 263, 277 |
| 2657 | 30,62 | DDE, p,p'- | 316 | 35, 37, 318, 316, 283, 264, 262 | 319, 317, 283, 321, 249, 237 | 246, 318, 316, 320, 176 |
| 2659 | 30,65 | Ethanol, 2,2-bis(p- chlorphenyl)- | 266 | 35, 248, 250, 266, 37, 268 | | 235, 237, 165, 199, 266, 268 |
| 2658 | 30,65 | Fludioxonil | 248 | 260, 247, 262, 274, 184, 194 | | |
| 2656 | 30,66 | Oxadiazon | 216 | 35, 344, 37, 42, 346, (379) | | |
| 2668 | 30,81 | DDD, o,p'- | 318 | 35, 37, 71, 246, 248 | 209, 207, 285, 283, 321 | |
| 2670 | 30,83 | Diclobutrazol | 327 | 106, 224, 104, 222, 327 | | 270, 272, 159 |
| 2680 | 30,93 | Pymetrozin | 217 | 112, 111, 293, 217, 113 | | 98, 113, 112, 105, 217 |
| 2683 | 30,96 | Buprofezin | 305 | 136, 58, 33, 304 | | 172, 105, 175, 106, 305 |
| 2690 | 31,01 | Flusilazol | 315 | 314, 288, 274, 247, 233, 106 | | 233, 206, 315, 220, 152, 165 |
| 2687 | 31,01 | Iprovalicarb-1 | 320 | 119, 259, 42, 319 | | 119, 116, 134 158, 320 |
| 2690 | 31,01 | Myclobutanil | 288 | 288, 290, 289 | | |
| 2691 | 31,02 | Bupirimat | 316 | 208, 124, 273, 64 | 317, 65 | 273, 208, 193, 316, 166, 150, 108, 96 |
| 2687 | 31,02 | Cinerin-1 | 316 | 167 (316) | 317, 151, 149, 107 | 123, 156, 316, 93, 81, 107 |
| 2683 | 31,08 | Carboxin | 235 | 191, 234, 176, 83, 130 | | 143, 87, 235, 43 |
| 2700 | 31,17 | Azaconazol | 299 | 35, 256, 37, 258, 218, 299 | | 217, 173, 219, 175 |

| SCAN | t _R [min] | Wirkstoff | nom. Mol- masse | m/z CN | m/z CI | m/z EI |
|------|-------------------------|---------------------------------|-----------------------|--------------------------------------|--|--|
| 2701 | 31,18 | Flamprop-methyl | 335 | | | 105, 77, 335, 276, 230 |
| 2707 | 31,2 | Kresoxim-methyl | 313 | 174, 107, 175, 108 | | 116, 206, 313 |
| 2718 | 31,37 | Endrin | 378 | 35, 37, 70, 72, 237, 308, 380 | 345, 347, 343, 281, 309, 381, 381 | 263, 81, 243, 67, 279 |
| 2720 | 31,39 | Iprovalicarb-2 | 320 | 119, 259, 42, 319 | | 134, 158, 116 |
| 2733 | 31,50 | Cyproconazol | 291 | 291, 293, 292, 35, 68, 111, 153 | | |
| 2743 | 31,61 | Dibrombenzophenon, 4,4'- | 338 | 79, 81, 340, 338, 342, 259 | 341, 183, 339, 343, 261 | 183, 185, 155, 340 157, 259 |
| 2753 | 31,74 | Fluazifop-butyl | 383 | (162, 254, 175, 124, 382) | 384, 364, 383, 412, 413, 382, 282, 424, | 282, 254, 383, 255, 146, 227, 238, 283, |
| 2755 | 31,75 | Flubenzimin | 416 | 416, 417, 378, 397, 263 | | 135, 186, 416, 212, 77 |
| 2757 | 31,78 | Binapacryl | 322 | 223, 239, 99 | | 83, 55, (117, 103, 163, 211) |
| 2758 | 31,84 | Endosulfan-diol | 358 | 35, 37, 214, 360, 362, 358, 364 | 343, 345, 341, 347, 277, 307 | 69, 193, 229, 259, 272 |
| 2763 | 31,90 | PCB 77 | 290 | 292, 290, 294, 291 | | |
| 2766 | 31,94 | Flamprop-Isopropyl | 363 | (249, 250, 251, 77) | | 105, 276, 77, 363 |
| 2772 | 31,97 | Chlorbenzilat | 324 | 262, 250, 252, 264, 326, 278, 35 | 307, 309, 213, 251, 287, 325 | 251, 139, 253, 111, 141 |
| 2773 | 31,98 | Chlorpropylat | 338 | 250, 252, 338, 340, 262, 278, 35 | 321, 323, 349, 185, 339, 301 | 251, 139, 253, 111, 141 |
| 2779 | 32,01 | Endosulfan, beta- | 404 | 35, 406, 370, 237 | 277, 279, 343, 407, 409, 325 | 195, 159, 170, 207, 337, 367, 339 |
| 2780 | 32,02 | Chlorthiophos-1 | 360 | 169, 223, 225, 345, 35 | | 97, 65, 222, 224, 125, 257, 259 |
| 2787 | 32,18 | Nitrofen | 283 | 283, 285, 138, 267 | | 283, 285, 202, 139, 50, 63 |
| 2791 | 32,20 | DDT, o,p'- | 352 | 35, 37, (246, 281) | 243, 241, 245, 319, 317, 355 | 235, 165, 176, 199, (281, 354) |
| 2793 | 32,23 | Ethion | 384 | 185, 111, 187, 186 | | |
| 2795 | 32,26 | DDD, p,p'- | 318 | 35, 37, 71, 250 | 207, 209, 283, 285, 249, 210, 137, 321 | 235, 237, 165 |
| 2793 | 32,29 | Fluazinam, (GC – Artefakt 1) | | 434, 436, 387, 417, 368, 435 | | |
| 2805 | 32,33 | Chlorthiophos-2 | 360 | 35, 37, 324, 95 | | 97, 269, 65, 325, 125, 297, (360) |
| 2811 | 32,43 | Jasmolin-1 | 330 | 167, 168, (360) | 331, 163, 165 | 123, 164, (330) |
| 2815 | 32,48 | Oxadixyl | 278 | | | 45, 163, 105, 132, 120, 278 |
| 2817 | 32,50 | Tetrasul | 322 | 35, 37, 71, 73, 286, 288 | | |
| 2822 | 32,52 | Aclonifen | 264 | 211, 228, 210, 264, 198, | | 264, 212, 194, 183, 182 |
| 2829 | 32,70 | Chlorthiophos-3 | 360 | 35, 37, 324, 95, (360) | | 97, 269, 65, 109, 125, 325, 360 |
| 2831 | 32,72 | Fluazinam, (GC–Artefakt 2) | | 417, 419, 387, 418, 389, 421, 353 | | |
| 2859 | 32,98 | Pyrethrin-1 | 328 | 167, 160, (328) | | |

| SCAN | t _R [min] | Wirkstoff | nom. Mol- masse | m/z CN | m/z CI | m/z EI |
|------|-------------------------|--------------------------|-----------------------|---|---|------------------------------------|
| 2867 | 33,02 | Dibrombenzhydrol, 4,4'- | 340 | 79, 81, 342, 340 | | 183, 185, 77, 342 |
| 2873 | 33,10 | PCB 153 | 358 | 360, 362, 358, 364 | | |
| 2878 | 33,18 | Triazophos | 313 | 169, 312, 141, 143, 95, 285, 79 | | 161, 162, 257, 172, 77, 97, 134 |
| 2892 | 33,36 | Bromoxynil-Octanoat | 401 | 79, 81, 196, 198 | 127, 404, 278, 402, 406 | 127, 57, 43, 41, 55, 128 |
| 2904 | 33,50 | 2,4,5-T-iso-octylester | 366 | 35, 37, 195, 197, 219, 221, 366, 368 | 113, 257, 255, 250, 285 | 254, 256, 57, 71, 366, 368 |
| 2912 | 33,53 | Endosulfan-sulfat | 420 | 386, 97, 35, 422 | 423, 425, 325, 327, 421, 387 | 272, 229, 287, 422 |
| 2913 | 33,53 | Propiconazol -1 | 341 | 35, 37, 126, 218, 256, 341 | 342, 344, 87, 70, 256, (382) | 173, 259, 175, 261, 69, 128 |
| 2909 | 33,54 | Fenhexamid | 301 | 265, 267, 35, 71, 301 | | 97, 55, 177, 303, 301 |
| 2914 | 33,56 | Quinoxifen | 307 | 271, 273, 272, 35, 274, 37 | 308, 310, 336, 288, 272, 306, 312, 338 | 237, 272, 307, 309, 237, 274 |
| 2916 | 33,58 | Trifloxystrobin | 408 | 190, 301, 317, 202, 361 | | 116, 222, 131, 186 |
| 2928 | 33,71 | DDT, p,p'- | 352 | 35, 37, 71, 233 | 243, 241, 245, 319, (355) | 235, 237, 165, 176, (354) |
| 2926 | 33,74 | Cyazofamid | 324 | 218, 181, 217, 216 | | 108, 216, 324, 103 |
| 2931 | 33,74 | Propiconazol-2 | 341 | 35, 256, 258, 37, 218, 341 | | 173, 259, 175, 261, 69, 128 |
| 2932 | 33,92 | PCB 138 | 358 | 360, 362, 358, 364 | | |
| 2954 | 34,01 | Chloridazon | 221 | 185, 35, 37, 158, 221 | | |
| 2955 | 34,06 | Nuarimol | 314 | 260, 278, 261, 279 | | |
| 2979 | 34,30 | Fluroxypyr-meptyl | 366 | 366, 368, 160, 210, 196, 35 | | 209, 181, 57, 71, 254, 366 |
| 2990 | 34,47 | Piperonyl-butoxid | 338 | 176, 161, 191, 337, 148 | 177, 179, 163, 207 | 176, 149, 193, 338 |
| 3000 | 34,52 | Diffufenican | 394 | 394, 395, 396, 249 | 395, 375, 423, 396 143, 127, 130 | 266, 394, 246, 218, 169 |
| 3001 | 34,55 | Triphenylphosphat (ISTD) | 326 | 249, 325, 326, 250, 106 | 327, 355, 328, 326 | 326, 325, 215, 327, 170 |
| 3010 | 34,65 | Captafol | 347 | 150, 35, 37, 70, 217, (314) | 314, 152, 312, 350, 348, 352, 278, 93 | 79, 183, (264, 313, 249) |
| 3026 | 34,85 | Resmethrin | 338 | 167, 151, 337, 41 | | 123, 143, 171, 91 |
| 3029 | 34,86 | Epoconazol | 329 | 293, 224, 247, 68 | | 192, 165, 194, 138 |
| 3025 | 34,86 | Triazoxid | 247 | 247, 249, 231, 233, 250, 165 | | |
| 3032 | 34,89 | Tebuconazol | 307 | 68, 180, 249, 307 | 308, 310, 336, 290, 250 | 250, 125, 83, 70, 252, 127, 307 |
| 3031 | 34,89 | Zoxamide | 335 | 271, 273, 337, 335 | | 187, 258, 260, 159 |
| 3032 | 34,95 | iso-Pyrethrin-1 | 328 | 167, 160, 328 | 161, 163, 329 | 123, 133, 161, 328 |
| 3026 | 35,07 | Carbosulfan | 380 | | | 160, 118, 163, 160, 323, 164 |
| 3057 | 35,24 | Fenpiclonil | 236 | 200, 202, 236, 238, 35, 37 | | 236, 238, 201, 174 |
| 3057 | 35,25 | EPN | 323 | 138, 323, 154, 201, 307 | | |

| SCAN | t _R [min] | Wirkstoff | nom. Mol- masse | m/z CN | m/z CI | m/z EI |
|------|-------------------------|--------------------------|-----------------------|--------------------------------------|--------------------------------------|--|
| 3060 | 35,28 | Benzoylprop-ethyl | 365 | 264, 266, 35, 37 | | 105, 77, 292, 106, 365 |
| 3073 | 35,40 | Pyridafenthion | 340 | 340, 169, 172, 341 | | 97, 199, 340, 188 |
| 3084 | 35,49 | Bromuconazol-1 | 375 | 79, 81, 35, 37, 296, 298 | | |
| 3084 | 35,49 | Iprodion | 329 | 329, 331, 35, 37 | | 314, 316, 245, 187, 216, 271, 329 |
| 3085 | 35,53 | Dimoxystrobin | 326 | 121, 173, 325 | | 116, 205, 58, 295 |
| 3084 | 35,54 | Phosmet | 317 | 157, 161, 111, 193 | 318, 160, 162, 127 | |
| 3090 | 35,56 | Tetramethrin, cis- | 331 | 331, 167, 151, 333 | | |
| 3097 | 35,63 | Acetamiprid | 222 | 96, 222, 224, 97 | | 152, 126, 155, 56 |
| 3097 | 35,63 | Brompropylat | 426 | 79, 81, (428, 411) | 411, 413, 409, 229 | 341, 183, 185, 155, 104, (428) |
| 3092 | 35,86 | Fenoxycarb | 301 | | 302, 256, 330, 116 | 88, 186, 255, 116, 77, (301) |
| 3120 | 35,90 | Tetramethrin, trans- | 331 | 331, 167, 151, 333 | | |
| 3115 | 35,91 | Dicofol | 368 | 35, 37, 71, 262, 297, 370 | 259, 257, 251, 137, 297, 353 | 139, 251, 111, 75 |
| 3120 | 35,96 | Fenpropathrin | 349 | 141, 142, 207 | | |
| 3128 | 35,98 | Methoxychlor | 344 | 35, 37, 70, 72 | 239, 237, 309, 311, 275, 241, 345 | 227, 114, 196, (344) |
| 3117 | 36,11 | Tebufenpyrad | 333 | | | 318, 333, 171, 276, 320, 335 |
| 3120 | 36,19 | Fenazaquin | 306 | | 307, 161, 308, 335, 160, 147 | 145, 160, 146, 117, |
| 3134 | 36,19 | Mefenpyr-diethyl | 372 | 336, 338, 372, 35, | | 253, 255, 299, 227 |
| 3147 | 36,24 | Fenamidone | 311 | 296, 297, 205, 269 | | 238, 268, 237, 206, 311 |
| 3150 | 36,34 | PCB 180 | 392 | 396, 394, 392, 398 | | |
| 3157 | 36,36 | Metconazol | 319 | 234, 319, 236, 68, 321, 320 | | 70, 125, 83, 138, 250, 319 |
| 3162 | 36,38 | Bromuconazol-2 | 375 | 79, 81, 35, 37, 296, 298 | | |
| 3166 | 36,42 | Bifenox | 341 | 341, 343, 345, | | 341, 343, 173, 310, 189, 75 |
| 3186 | 36,71 | Phenothrin | 350 | 167, 349, 151, 183, 106, 294, | | |
| 3195 | 36,74 | Tetradifon | 354 | 320, 318, 245, 356, 284 | 357, 355, 359, 321, 319 | 159, 227, 111, 229, 356, 354 |
| 3197 | 36,82 | Triticonazol | 317 | 299, 317, 301, 234 | | 217, 235, 83, 299, 301, 317 |
| 3202 | 36,83 | Flurtamone | 333 | 333, 334, 335, 317, 331, 347, 318 | 334, 362, 314, 335, 333 | 120, 333, 157, 199, 121, 247, 334, 178, |
| 3206 | 36,93 | Cinerin-2 | 360 | 211, (360) | 361, 151, 149, 107 | 107, 121, 149, 167, 93, (212, 329) |
| 3211 | 36,93 | Phosalon | 367 | 185, 187, 186 | 184, 368, 182, 155 | 182, 367, 121, 155, 184, 369 |
| 3224 | 37,08 | Dithianon, (GC-Artefakt) | 264 | 264, 266, 265, 233 | | 264, 236, 208, 76, 164, 104 |
| 3233 | 37,17 | Azinphos-methyl | 317 | 157, 111, 133 | 160, 132 | 160, 132, 77, 104, 125 |
| 3245 | 37,32 | Cyhalothrin, lambda-1 | 449 | 241, 205, 243 | | |

| SCAN | t _R [min] | Wirkstoff | nom. Mol- masse | m/z CN | m/z CI | m/z EI |
|------|-------------------------|-----------------------|-----------------------|---|------------------------------------|---|
| 3276 | 37,69 | Amitraz | 293 | 161, 120,134,292,148 | 134, 294, 163, 136, 177 | 121, 132, 162, 147, 106, 293 |
| 3278 | 37,70 | Cyhalothrin, lambda-2 | 449 | 241, 205, 243, 242 | | |
| 3275 | 37,81 | Tebufenozide | 352 | | | 133, 105, 297 |
| 3300 | 37,95 | Ioxynil-octanoat | 497 | 127, 244, 371, 370 | 127, 498, 372, 246, 400 | 57, 127, 55, 43, 243 |
| 3304 | 37,99 | Fenarimol | 330 | 276, 294, 278, 277 | | 139, 107, 219, 151, 330 |
| 3309 | 38,05 | Pyrazophos | 373 | 373, 372, 375, 169 | | 221, 232, 373, 97, 265 |
| 3310 | 38,06 | Benfuracarb | 410 | 163, 156, 187, 128, 219, 409 | | 190, 163, 164, 353, 144, 135, 102 |
| 3311 | 38,15 | Jasmolin-2 | 374 | 211, (374) | 375, 165, 163 | 107, 163, 135, 121, 93, 55 |
| 3319 | 38,23 | Fluoroglycofen-ethyl | 447 | 447, 449, 448, 196, 450 | | 344, 447, 345, 207, 223 |
| 3325 | 38,29 | Pyrethrin-2 | 372 | 211, 212, 213, 372 | 373, 161, 163, 165, 213 | 107, 91, 133, 161, 167, 55, (372) |
| 3332 | 38,33 | Metrafenone | 408 | 79, 81, 329, 330 | | 395, 393, 377, 379 |
| 3336 | 38,36 | Azinphos-ethyl | 345 | 185, 133, 111 | | 132, 77, 160, 97 |
| 3341 | 38,41 | Dialifos | 393 | 173, 185, 207, 111 | 174, 187, 208, 358, 394 | 208, 129, 210, 97, 181, 357 |
| 3351 | 38,55 | Isoxaben | 332 | | | 165, 166, 150, 107, 221, |
| 3359 | 38,67 | iso-Pyrethrin-2 | 372 | 211, (372) | 161, 373, 163, 213 | 161, 133, 91, 107, (372) |
| 3362 | 38,7 | Spirodiclofen | 410 | 313, 311, 276, 315 | | 71, 312, 99, 157 |
| 3388 | 38,99 | Pyraclostrobin | 387 | 193, 195, 194, 132 | | 132, 325, 111, 133 |
| 3396 | 39,09 | Clofentezin | 302 | 35, 279, 281, 301, 303 | | |
| 3401 | 39,13 | Methoxyfenocide | 368 | 219, 220, 42 | | 149, 312, 91, 150 |
| 3408 | 39,21 | Bitertanol | 337 | 169, 68, 337, 110, 170 | 269, 338, 171, 112, 152 | 170, 171, 169, 112, 337 |
| 3421 | 39,33 | Permethrin, cis- | 390 | 207, 209, 35, 354, 37, 171 | | 183, 163, 165, 255, 390 |
| 3443 | 39,57 | Coumaphos | 362 | 362, 364, 225, 35 | | 362, 226, 109, 210, 97 |
| 3446 | 39,60 | Fluquinconazol | 375 | 339, 348, 350, 341, 230, 312, 375 | | |
| 3447 | 39,62 | Permethrin, trans- | 390 | 35, 207, 209, 37, 354, 171, 390 | | 183, 163, 165, 255, 390 |
| 3457 | 39,72 | Prochloraz | 375 | 35, 37, 161, 163, 375, 377, 340, 342 | 43, 70, 180, 308, 310, 207, 266 | 43, 70, 180, 41, 308, 310 |
| 3449 | 39,73 | PCB 194 | 426 | 430, 432, 394, 396 | | |
| 3448 | 39,78 | Fenoxaprop-P-ethyl | 361 | 168, 35, 260, 360 | | 288, 361, 261, 290 |
| 3449 | 39,80 | Dioxathion, cis- | 456 | | 271, 155, 119, 187 | 271, 153, 125, 185, 97 |
| 3468 | 40,15 | Fentinhydroxid | 367 | | | 349, 351, 196, 194, 347, 119, 274, 350 |
| 3522 | 40,48 | Cyfluthrin-1 | 433 | 207, 209, 171, 35, (433) | | |
| 3522 | 40,50 | Fenbuconazol | 336 | 336, 338, 35, 68, 267 | | 198, 129, 125, 199, 211 |

| SCAN | t _R [min] | Wirkstoff | nom. Mol- masse | m/z CN | m/z CI | m/z EI |
|------|-------------------------|---------------------------------|-----------------------|---|---|-------------------------------------|
| 3543 | 40,71 | Cyfluthrin-2 | 433 | 207, 209, 171, 35, (433) | | |
| 3549 | 40,78 | Cyfluthrin-3 | 433 | 207, 209, 171, 35, (433) | | |
| 3548 | 40,78 | Cyfluthrin, beta-1 | 433 | 207, 209, 171, 35, (433) | | |
| 3557 | 40,88 | Cyfluthrin, beta-2 | 433 | 207, 209, 171, 35, (433) | | |
| | 40,89 | PCB 206 | 460 | 461, 427 | | |
| 3559 | 40,90 | Cyfluthrin-4 | 433 | 207, 209, 171, 35, (433) | | |
| 3578 | 41,10 | Cypermethrin-1 | 415 | 207, 209, 171, 35, (379, 415) | 208, 210, 199, 191, 193, 209, 416, 418 | |
| 3582 | 41,23 | Cekafix | 406 | 408, 406, 79, 81, 269, 271 | | |
| 3593 | 41,29 | Boscalid | 342 | 342, 35, 344, 37, 231, 243 | | |
| 3601 | 41,37 | Cypermethrin-2 | 415 | 207, 209, 171, 35, (379, 415) | | |
| 3604 | 41,41 | Cypermethrin-3 | 415 | 207, 209, 171, 35, (379, 415) | | |
| 3608 | 41,45 | Cypermethrin, alpha- | 415 | 207, 209, 171, 35, (415, 379) | | |
| 3615 | 41,53 | Cypermethrin-4 | 415 | 207, 209, 171, 35, (379, 415) | | |
| 3623 | 41,83 | PCB 209 | 494 | 497, 463 | | |
| 3735 | 42,89 | Fenvalerat-1 | 419 | 211, 213, 167 | | |
| 3725 | 42,95 | Thiacloprid | 252 | 126, 252, 127, 128 | | 101, 126, 251, 224 |
| 3750 | 43,07 | Fluvalinat-1 | 502 | 294, 296, 258, 502, 504 | | |
| 3767 | 43,26 | Fluvalinat-2 | 502 | 294, 296, 258, 502, 504 | | |
| 3772 | 43,31 | Esfenvalerat | 419 | 211, 213, 214, 392 | | |
| 3774 | 43,33 | Fenvalerat-2 | 419 | 211, 213, 167 | | |
| 3820 | 43,86 | Difenoconazol, cis- | 405 | 310, 348, 35, 126, 312, 346 | | 323, 325, 265, 267, |
| 3830 | 43,98 | Difenoconazol, trans- | 405 | 348, 350, 35, 310, 349, 312 | | 323, 325, 265, 267 |
| 3850 | 44,19 | Indoxacarb | 527 | 497, 499, 498, 500, 237 | | 218, 203, 527, 150, 264 |
| 3873 | 44,47 | Deltamethrin | 503 | 79, 81, 297, 295, 299, 217 | 210, 199, 208, 281, 238 | 253, 181, 251, 255, 172, 93, 208 |
| 3914 | 44,93 | Azoxystrobin | 403 | 403, 371, 356, 301 | | 344, 388, 403, 172, 329 |
| 3929 | 45,11 | Dimethomorph, (Z) | 387 | 387, 389, 388, 390 | | 301, 387, 303, 165 |
| 3929 | 45,19 | Octachlordibenzo-p-dioxin | 456 | 425, 423, 35, 427, 420, 37, 460, 428 | | 460, 458, 462, 456 |
| 3950 | 45,38 | Famoxadone | 374 | 330, 331, 282 | | 330, 196, 329, 224 |
| 3984 | 45,73 | Dimethomorph, (E) | 387 | 387, 389, 388 | | 301, 302, 387, 165 |
| 4023 | 46,18 | Fenbutatinoxid, (GC-Produkt) | 1052 | 421, 419, 423, 417 | | 421, 91, 419, 133, 417, 423 |

| SCAN | t _R [min] | Wirkstoff | nom. Molmasse | m/z CN | m/z CI | m/z EI |
|------|----------------------|---------------|---------------|-------------------------|--------|-----------------------------|
| 4093 | 47,29 | Kadethrin | 396 | 396, 397, 226, 99, 398 | | 170, 171, 143, 128, (396) |
| 4140 | 47,54 | Propaquizafop | 443 | 443, 444, 445, 271 | | 299, 243, 56, 163, 443, 371 |
| 4143 | 47,60 | Fluoxastrobin | 458 | 238, 240, 118, 204, 127 | | 188, 219, 360, 306 |
| 4181 | 48,35 | Rothenon | | 394, 395, 396 | | 192, 394, 191, 177 |
| 4505 | 51,66 | Flumethrin-1 | 509 | 247, 283 | | |
| 4542 | 52,08 | Flumethrin-2 | 509 | 247, 283 | | |

Tab. 7 SCAN, Retentionszeiten, nominale Molmassen und Hauptfragmente der untersuchten Trifluoracetyl-Derivate mit Negativer Chemischer Ionisation (Apparative Bedingungen siehe Tabelle 3)

| SCAN | t _R [min] | Wirkstoff | nominale Molmasse | m/z CN |
|------|----------------------|--------------------------------------|-------------------|-------------------------|
| 535 | 6,50 | Methomyl, N-trifluoracetyl | 258 | 214, 215, 216 |
| 928 | 10,97 | Teflubenzuron, N-trifluoracetyl | 381 | 257, 273, 258, 275, 277 |
| 954 | 11,27 | Diflubenzuron, N-trifluoracetyl | 406 | 223, 187, 35, 225 |
| 1212 | 14,21 | Desmedipham, N-trifluoracetyl | 396 | 276, 300, 373, 277 |
| 1355 | 15,84 | Bromoxynil, N-trifluoracetyl | 371 | 276, 274, 278 |
| 1396 | 16,31 | Butoxycarboxim, N-trifluoracetyl | 286 | 126, 212, 127 |
| 1491 | 17,39 | Propoxur, N-trifluoracetyl | 305 | 305, 306, 126 |
| 1526 | 18,01 | Carbendazim, N-trifluoracetyl | 287 | 254, 255, 138, 256 |
| 1558 | 18,18 | Swep, N-trifluoracetyl- | 315 | 218, 220, 256 |
| 1598 | 18,61 | Promecarb, N-trifluoracetyl | 303 | 126, 303, 304, 190 |
| 1653 | 19,24 | Dimethoat, N-trifluoracetyl- | 325 | 157, 159, 111 |
| 1689 | 19,65 | Carbofuran, N-trifluoracetyl | 317 | 126, 204, 73, 244, 317 |
| 1697 | 19,25 | Monolinuron, N-trifluoracetyl | 310 | 222, 126, 224, 223 |
| 1799 | 20,90 | Carbetamid, N-trifluoracetyl | 332 | 188, 189, 195, 332 |
| 1822 | 21,16 | Silthiofam, N-trifluoracetyl | 363 | 273, 322, 250, 274 |
| 1859 | 21,58 | Isoproturon, N-trifluoracetyl | 302 | 286, 230, 205, 154, 302 |
| 1867 | 21,67 | Chlortoluron, N-trifluoracetyl | 308 | 236, 211, 308, 238, 213 |
| 1909 | 22,15 | Ioxynil, N-trifluoracetyl | 465 | 370, 127, 371, 340, 244 |
| 1911 | 22,18 | Ethioencarb, N-trifluoracetyl | 321 | 321, 322, 215, 167 |
| 1922 | 22,30 | Buturon, N-trifluoracetyl | 332 | 332, 234, 179, 235, 236 |
| 1957 | 22,70 | Linuron, N-trifluoracetyl | 344 | 256, 258, 126, 260 |
| 1979 | 22,95 | Carbaryl, N-trifluoracetyl | 297 | 199, 170, 126, 143, 297 |
| 2066 | 23,94 | Methiocarb, N-trifluoracetyl | 321 | 321, 126, 167, 301, 208 |
| 2483 | 28,69 | Zoxamide, N-trifluoracetyl Vorpeak | 431 | 35, 319, 317, 321 |
| 2515 | 29,06 | Zoxamide, N-trifluoracetyl Hauptpeak | 431 | 35, 319, 317, 321 |
| 2652 | 30,61 | Fenhexamid, N-trifluoracetyl | 397 | 113, 300, 237, 302 |
| 2691 | 31,06 | Imidacloprid, N-trifluoracetyl | 351 | 307, 181, 309, 308 |
| 2795 | 32,25 | Phenmedipham, N-trifluoracetyl | 396 | 262, 202, 263, 359, 395 |
| 2981 | 34,36 | Fenoxycarb, N-trifluoracetyl | 397 | 397, 324, 398, 184, 139 |
| 2988 | 34,44 | Triphenylphosphat (ISTD) | 326 | 325, 249 |
| 3234 | 37,38 | Pencycuron, N-trifluoracetyl | 424 | 327, 326, 328, 188, 425 |
| 3209 | 36,96 | Boscalid, N-trifluoracetyl | 438 | 298, 300, 299, 301, 401 |

Tab. 8 SCAN, Retentionszeiten, nominale Molmassen und Hauptfragmente der untersuchten Methyl-Derivate in den Ionisationsarten NCI und EI (Apparative Bedingungen siehe Tabelle 3)

| SCAN | t _R [min] | Wirkstoff | nominale Molmasse | m/z NCI | m/z EI |
|------|----------------------|------------------------------|-------------------|--------------------------------------|------------------------------|
| 1483 | 17,28 | Mecoprop-methylester | 228 | 141, 35, 143, 196 | 169, 142, 107, 228 |
| 1531 | 17,84 | MCPA-Methylester | 214 | 213, 122, 157, 198, 136 | 214, 141, 155, 125, 216 |
| 1629 | 18,86 | Dichlorprop-methylester | 248 | 35, 37, 161, 163 | 162, 164, 248, 189, 250, 191 |
| 1663 | 19,36 | Bromoxynil-methylether | 289 | 81, 79, 211, 291, | 291, 289, 293, 276, 248, 88 |
| 1690 | 19,65 | 2,4-D-methylester | 234 | 35, 37, 166, 162, 161, 163 | 199, 234, 175, 236, 161 |
| 1808 | 20,99 | Pentachlorphenyl-methylether | 278 | 35, 280, 282, 278, 37, 265, 244, 263 | 280, 265, 237, 278, 282, 165 |
| 1895 | 21,99 | Fenoprop-methylester | 282 | 35, 195, 197, 37, 196 | 196, 198, 282, 284, 223, 225 |
| 1980 | 23,10 | MCPB-methylester | 242 | | 101, 59, 242, 142, 211, |
| 1967 | 22,83 | 2,4,5-T-methylester | 268 | 195, 197, 199, 35 | 233, 235, 268, 270, 209, 211 |
| 2201 | 25,48 | Ioxynil-methylether | 385 | 127, 131 | 385, 370, 243, 88 |
| 2988 | 34,44 | Triphenylphosphat (ISTD) | 326 | 325, 249 | |

Tab. 9 Beobachtungen bei der gaschromatographischen Untersuchung von PSM-Rückständen in Bienen und Pflanzenproben

| Wirkstoff | Bemerkungen |
|--------------------|---|
| Captan | Adsorption im unteren Konzentrationsbereich Abbauprodukt cis-1,2,3,6-Tetrahydrophthalimid miterfassen |
| Clofentezin | Zersetzung zu 2-Chlor-benzonitril |
| Clothianidin | GC-Produkt m/z 151 |
| Cypermethrin | 4 Isomere, 4. Isomeres = alpha-Cypermethrin |
| Deltamethrin | 2 Isomeren, 2 Peak Hauptpeak |
| Dicofol | zerfällt im Injektor zu 4,4'-Dichlorbenzophenon |
| Dienochlor | GC-Produkt m/z 35 t _R 11,80 |
| Diflubenzuron | zerfällt zu Phenylisocyanat, 4-chlor |
| Dimethoat | Tailing bei verschmutzter Säule und/oder Liner |
| Dithianon | GC-Artefakt m/z 264, t _R 37,08 min |
| Dithiocarbamate | Zersetzungsprodukt m/z 58, t _R 14,25 min |
| Fenbutatinoxid | GC-Produkt m/z 421, t _R 46,18 min |
| Fenoxycarb | Zersetzungsprodukt 2-Ethyl-(4-phenoxy-phenoxy)-isocyanat |
| Fenvalerat | 2 Isomere |
| Fluazinam | Bildung von 2 GC-Artefakten m/z 434 und m/z 417 |
| Isoproturon | Bildung von 4-Isopropyl-phenylisocyanat, t _R 9,35 min |
| lambda-Cyhalothrin | 2 Peaks, 2. Peak = Hauptpeak |
| Methamidophos | Zersetzung bei split/splitless-Injektion, besser mit on column-Injektion |
| Triadimenol | 2 Isomere |
| Triflumuron | Zersetzung zu 4-Trifluormethoxy-phenylisocyanat und 2-Chlor-benzoesäureamid |

5.3.5 LC-MS/MS-Bestimmung

Mittels der HPLC-MS/MS-Kopplung wurden seit 2000 Imidacloprid und dessen Hydroxy- und Olefin-Metabolit erfasst. Weiterhin wurden seit 2003 Methamidophos und seit 2005 Thiacloprid, Clothianidin, Thiamethoxam und Pymetrozin mittels LC-MS/MS quantifiziert. In den Tabellen 10 A + B und 11 A + B sind die wesentlichen Geräte- und Arbeitsparameter der HPLC-MS/MS-Kopplung zusammengefasst. Die zugehörigen LC-MS/MS-Chromatogramme sind in den Abbildungen 6a bis 6c dargestellt. Die Auswertung erfolgte über die relativen Peakflächen unter Verwendung von Imidacloprid D4 als interner Standard.

Tab. 10 A+B Parameter der LC-MS/MS-Bestimmung von Imidacloprid, Clothianidin, Thiamethoxam und Pymetrozin

A: Parameter des HPLC-Systems

| Geräte | Perkin-Elmer Serie 200 Micro Pump Perkin-Elmer Serie 200 Autosampler | | | |
|--------------------|---|----------------|---------------|---------------|
| Säule | Gemini C18, Länge: 150 mm, i.D.: 3,0 mm, Korngröße: 5 µm | | | |
| Injektionsvolumen | 10 µl | | | |
| Ofentemperatur: | 30 °C | | | |
| Solvent A | Methanol + 0,1 % Essigsäure | | | |
| Solvent B | Wasser + 0,1 % Essigsäure | | | |
| Gradientenprogramm | Zeit [min] | Fluss [µl/min] | Solvent A [%] | Solvent B [%] |
| | 0,0 | 600 | 5,0 | 95,0 |
| | 10,0 | 600 | 95,0 | 5,0 |
| | 10,1 | 600 | 5,0 | 95,0 |
| | 15,0 | 600 | 5,0 | 95,0 |

B: Parameter der Massenspektrometrie

| Gerät | Triple Quadrupol-LC-MS/MS-Massenspektrometer API 2000 der Fa. Applied Biosystems mit Turbo Ion Spray Source | | | | |
|------------------------|--|---------------|---------------|-----------------|-----------------------|
| Software | Analyst 1.4.1 | | | | |
| Ionisation | Electrospray (ESI) | | | | |
| Curtain Gas | Stickstoff, 40 l/min | | | | |
| Temperatur | 450 °C | | | | |
| Turbo Gas | Stickstoff, 35 l/min | | | | |
| Scan Type | Multiple Reaction Monitoring (MRM) | | | | |
| Polarität | positiv | | | | |
| Verbindung | t _R [min] | Q1 Mass [amu] | Q3 Mass [amu] | Dwell time [ms] | Collision energy [eV] |
| Imidacloprid | 6,44 | 256,12 | 209,04 | 300 | 21,0 |
| Imidacloprid D4 (ISTD) | 6,40 | 260,14 | 213,10 | 300 | 29,0 |
| Olefin-Metabolit | 5,97 | 254,04 | 236,03 | 300 | 13,0 |
| Hydroxy-Metabolit | 6,11 | 272,07 | 191,02 | 300 | 23,0 |
| Thiacloprid | 7,39 | 256,85 | 125,85 | 300 | 29,0 |
| Clothianidin | 6,64 | 250,05 | 169,00 | 500 | 17,0 |
| Thiamethoxam | 5,67 | 292,21 | 211,00 | 500 | 17,0 |
| Pymetrozin | 4,28 | 217,94 | 105,12 | 500 | 25,0 |
| Alachlor (ISTD) | 10,59 | 270,00 | 238,30 | 500 | 15,0 |

Tab. 11 A+B Parameter der LC-MS/MS-Bestimmung von Methamidophos

A: Parameter des HPLC-Systems

| | | | | |
|--------------------|---|----------------|---------------|---------------|
| Geräte | Perkin-Elmer Serie 200 Micro Pump Perkin-Elmer Serie 200 Autosampler | | | |
| Säule | Synergi Polar, Länge: 150 mm, i.D.: 3,0 mm, Korngröße: 4 µm | | | |
| Injektionsvolumen | 10 µl | | | |
| Ofentemperatur: | 30 °C | | | |
| Solvent A | Methanol + 0,1 % Essigsäure. | | | |
| Solvent B | Wasser + 0,1 % Essigsäure | | | |
| Gradientenprogramm | Zeit [min] | Fluss [µl/min] | Solvent A [%] | Solvent B [%] |
| | 0,0 | 400 | 50,0 | 50,0 |
| | 5,0 | 400 | 50,0 | 50,0 |

B: Parameter der Massenspektrometrie

| | | | | | |
|---------------|---|---------------|---------------|-----------------|-----------------------|
| Gerät | Triple Quadrupol-LC-MS/MS-Massenspektrometer API 2000 der Fa. Applied Biosystems mit Turbo Ion Spray Source | | | | |
| Software | Analyst 1.4.1 | | | | |
| Ionisation | Electrospray (ESI) | | | | |
| Curtain Gas | Stickstoff, 40 l/min | | | | |
| Temperatur | 450 °C | | | | |
| Turbo Gas | Stickstoff, 35 l/min | | | | |
| Scan Type | MRM | | | | |
| Polarität | negativ | | | | |
| Verbindung | t _R [min] | Q1 Mass [amu] | Q3 Mass [amu] | Dwell time [ms] | Collision energy [eV] |
| Methamidophos | 2,02 | 141,94 | 94,00 | 1000 | 9,0 |

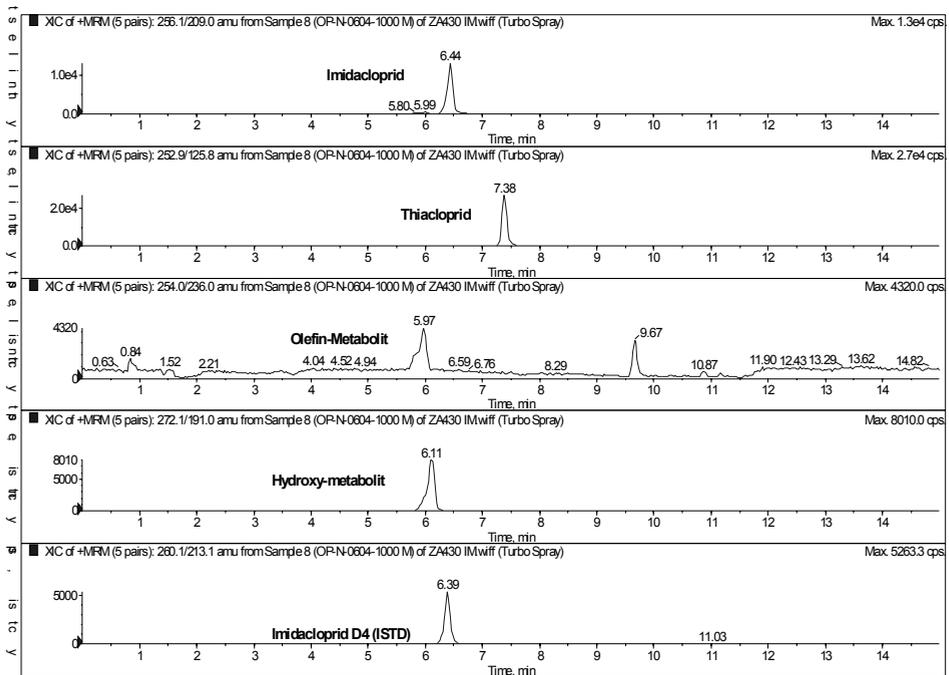


Abb. 6a LC-MS/MS-Chromatogramme von Imidacloprid, Hydroxy-Metabolit, Olefin-Metabolit, Thiacloprid und Imidacloprid D4 (ISTD)

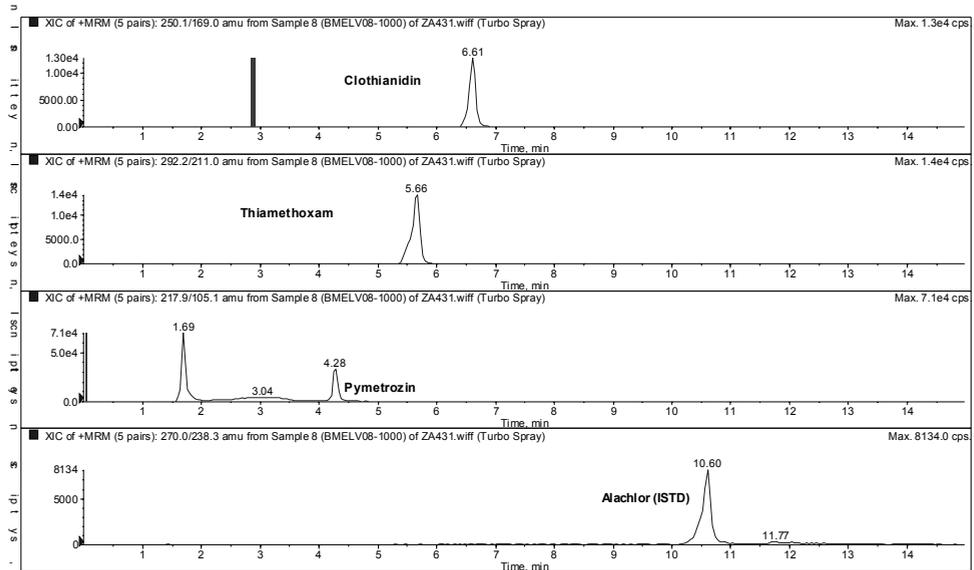


Abb. 6b LC-MS/MS-Chromatogramme von Pymetrozin, Clothianidin, Thiamethoxam und Alachlor (ISTD)

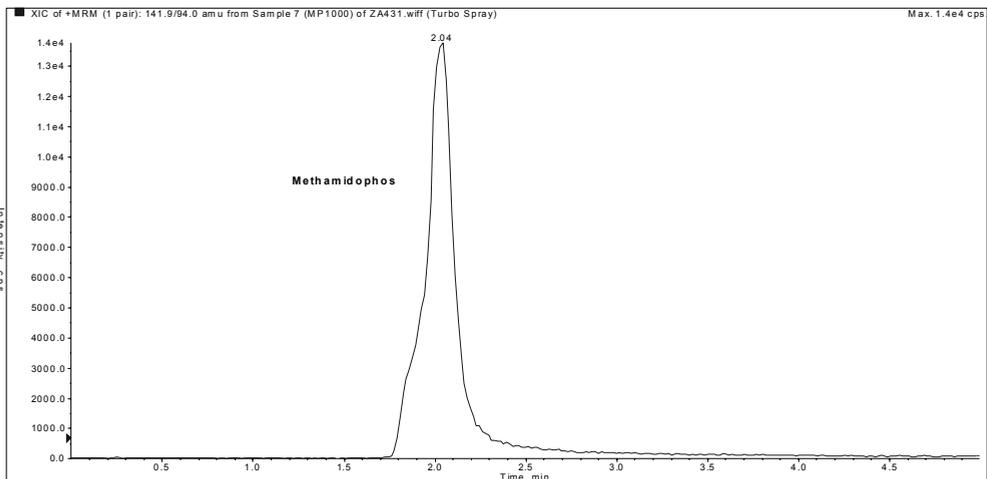


Abb. 6c LC-MS/MS-Chromatogramme von Methamidophos

5.3.6 Wiederfindungsuntersuchungen

Zur Bewertung der derzeit eingesetzten Methoden wurden mit ausgewählten Wirkstoffen in Bienen, Pflanzen, Honig und Wachs mit unterschiedlichen Aufbereitungsverfahren Wiederfindungsuntersuchungen durchgeführt, deren Ergebnisse in den Abbildungen 7 bis 10 dargestellt sind. Wegen der großen Anzahl der Wirkstoffe konnte nur eine kleine Anzahl von Wirkstoffen aus unterschiedlichen Wirkstoffgruppen in die Untersuchungen einbezogen werden. Bei den Untersuchungen handelt es sich lediglich um orientierende Untersuchungen, bei denen 2 unbehandelte und 2 aufgestockte Proben aufgearbeitet und jeweils doppelt chromatographiert wurden. Daneben wurden bei quantitativen Bestimmungen einzelner Wirkstoffe Aufstockungsuntersuchungen in den vermuteten Konzentrationsbereichen vorgenommen.

Im Gegensatz zu den alten Methoden, mit denen vorwiegend Oberflächen-Rückstände nachgewiesen werden konnten, ermöglichen die derzeit angewandten Extraktionsverfahren nach Homogenisierung der Proben, daß polare Wirkstoffe besser detektiert werden. Insbesondere werden die im Honigmagen der Bienen befindlichen Rückstände nach Homogenisierung der Proben besser erfasst.

5.3.6.1 Bienen

Mit einer unbelasteten Bienenprobe aus dem Institut für Pflanzenschutz im Ackerbau und Grünland wurden nach Zusatz von Mix-Standard 15 mit den in Tabelle 12 angegebenen Wirkstoffmengen folgende Probenaufbereitungsverfahren geprüft:

- Alte Methode (Oberflächenextraktion mit Hexan/Aceton)
- S19-Methode
- Klein-Alder-Methode (original) mit dem Extraktionsmittel Methanol/Wasser (3:1)
- Klein-Alder-Methode (modifiziert) mit dem Extraktionsmittel Aceton/Wasser (3:1)

Tab. 12 Zugesezte Wirkstoffkonzentrationen bei den Wiederfindungsuntersuchungen STD 15

| Wirkstoff | Konzentration [ng/µl] | Aufstockung [mg/kg] |
|------------------------|-----------------------|---------------------|
| 2,4-Dichlorphenol | 20 | 0,2 |
| Dichlorvos | 20 | 0,2 |
| Dichlobenil | 20 | 0,2 |
| 2,4,5-Trichlorphenol | 5 | 0,05 |
| Pentachlorbenzol | 2 | 0,02 |
| N,N-Diethyl-m-toluamid | 100 | 1,0 |
| Trifluralin | 2 | 0,02 |
| Bromoxynil | 20 | 0,2 |
| Hexachlorbenzol | 2 | 0,2 |
| Dimethoat | 20 | 0,2 |
| Pentachlorphenol | 20 | 0,2 |
| Lindan | 5 | 0,05 |
| Propyzamid | 20 | 0,2 |
| Chlorthalonil | 2 | 0,02 |
| Parathion-methyl | 20 | 0,2 |
| Dichlofluamid | 20 | 0,2 |
| Chlorpyrifos | 5 | 0,05 |
| Parathion | 20 | 0,2 |
| Tolyfluanid | 5 | 0,05 |
| Captan | 20 | 0,2 |
| Endosulfan, alpha- | 2 | 0,02 |
| p,p'-DDE | 5 | 0,05 |
| Kresoxim-methyl | 20 | 0,2 |
| Endosulfan, beta- | 2 | 0,02 |
| Endosulfan-sulfat | 2 | 0,02 |
| Quinoxifen | 20 | 0,2 |
| Epoxiconazol | 20 | 0,2 |
| Iprodion | 20 | 0,2 |
| Bifenox | 5 | 0,05 |
| Phosalon | 20 | 0,2 |
| lambda-Cyhalothrin | 20 | 0,2 |
| Azinphos-ethyl | 20 | 0,2 |
| Coumaphos | 20 | 0,2 |
| alpha-Cypermethrin | 20 | 0,2 |
| Fluvalinat-1 | 20 | 0,2 |
| Fluvalinat-2 | 20 | 0,2 |
| Difenoconazol, cis- | 100 | 1,0 |
| Difenoconazol, trans- | 100 | 1,0 |
| Deltamethrin | 20 | 0,2 |
| Azoxystrobin | 20 | 0,2 |
| Dimethomorph-Z | 100 | 1,0 |
| Dimethomorph-E | 100 | 1,0 |

In Tabelle 13 sind die Parameter der Aufbereitungsverfahren ausgewiesen. Da durch koextrahierte Matrixkomponenten starke Empfindlichkeitsänderungen (Erhöhungen und Absenkungen) gegenüber dem Lösungsmittelstandard auftraten, erfolgte die Auswertung und Quantifizierung der Analyten mit einem Matrixstandard unter Verwendung von Triphenylphosphat als ISTD. Als Matrixstandard wurde ein aufgearbeiteter Extrakt der unbelasteten Bienenprobe eingesetzt, der mit einer Mix-Standardlösung (STD 15) und einem inneren Standard mit TPP versetzt wurde.

Tab. 13 Parameter der Wiederfindungsversuche mit einer Bienenprobe

a) Unbehandelte Kontrolle; b) Matrixstandard; c) Aufstockung zur Bestimmung der Wiederfindung

| Methode | alte Methode (Hexan/Aceton) | Gruppenmethode S19 (Aceton/Wasser) | Klein-Alder original (MeOH/Wasser) | Klein-Alder modifiziert (Aceton/Wasser) |
|-----------------------|--|---|--|---|
| Einwaage | 2,5 g | 2,5 g | 10 g | 10 g |
| Aufstockung | a) 0 b) 0 c) 250 µl STD 15 ¹⁾ (verd.1:10) | a) 0 b) 0 c) 500 µl STD 15 ¹⁾ (verd.1:10) | a) 0 b) 0 c) 100 µl STD 15 ¹⁾ | a) 0 b) 0 c) 100 µl STD 15 ¹⁾ |
| Extraktionsmittel | 100 ml Hexan/Aceton (3:1) | 50 ml Wasser 100 ml Aceton | 17,5 ml Wasser (bei 25 % Wassergehalt) 40 ml Methanol | 17,5 ml Wasser (bei 25 % Wassergehalt) 40 ml Aceton |
| Extraktion | 2 h schütteln | 3 min homogenisieren | 2 min homogenisieren | 2 min homogenisieren |
| Trennen | Filtrieren über Na ₂ SO ₄ | 10 s mit Celite homogenisieren, absaugen | zentrifugieren | zentrifugieren |
| Aliquot Verteilung | | 2,5 g 75 ml Filtrat mit Aceton/Wasser (2:1) auf 100 ml auffüllen mit 10 g NaCl 2 min schütteln 50 ml Dichlormethan 3 min schütteln | 2,5 g 15 ml Extrakt + 5 ml 20 % NaCl- Lsg. | 2,5 g 15 ml Extrakt + 5 ml 20 % NaCl-Lsg. |
| Reinigung | | wässrige Phase verwerfen trocknen mit 12 g Na ₂ SO ₄ über Na ₂ SO ₄ filtrieren | auf Chem-Elut-Säule geben mit 2 x 50 ml Dichlormethan eluiieren | auf Chem-Elut-Säule geben mit 2 x 50 ml Dichlormethan eluieren |
| Einengen | mit Kuderna-Danish einengen, mit N ₂ zur Trockne einengen | am Rotationsver- dampfer einengen, mit N ₂ zur Trockne einengen | am Rotationsver- dampfer einengen, mit N ₂ zur Trockne einengen | am Rotationsverdampfer einengen, mit N ₂ zur Trockne einengen |
| Auffüllen | a) mit Auffülllösung ISTD TPP in ACN (20 ng/µl) b) mit STD 15 ¹⁾ (1:100 mit ISTD verdünnt) c) mit Auffülllösung ISTD TPP in ACN (20 ng/µl) jeweils auf 2,5 ml auffüllen | a) mit Auffülllösung ISTD TPP in ACN (20 ng/µl) b) mit STD 15 ¹⁾ (1:100 mit ISTD verdünnt) c) mit Auffülllösung ISTD TPP in ACN (20 ng/µl) jeweils auf 2,5 ml auffüllen | a) mit Auffülllösung ISTD TPP in ACN (20 ng/µl) b) mit STD 15 ¹⁾ (1:100 mit ISTD verdünnt) c) mit Auffülllösung ISTD TPP in ACN (20 ng/µl) jeweils auf 2,5 ml auffüllen | a) mit Auffülllösung ISTD TPP in ACN (20 ng/µl) b) mit STD 15 ¹⁾ (1:100 mit ISTD verdünnt) c) mit Auffülllösung ISTD TPP in ACN (20 ng/µl) jeweils auf 2,5 ml auffüllen |

¹⁾ STD 15: Zusammensetzung siehe Tabelle 12

Die Wiederfindungsraten für ausgewählte Wirkstoffe in Bienen sind in Abbildung 7 dargestellt. Zwischen den einzelnen Aufbereitungsmethoden bestehen Unterschiede, die sich aus der Polarität der Extraktionsmittel ableiten. Bei mehreren polaren Wirkstoffen konnten durch Einsatz wasserhaltiger Lösungsmittelgemische die Extraktionsraten verbessert werden. Durch den Austausch des Extraktionsmittel Methanol/Wasser (3:1) gegen Aceton/(Wasser (3:1) konnten bei den unpolaren Pyrethroid-Insektiziden, Endosulfan und Parathion höhere Wiederfindungsraten erzielt werden. Mit diesem Probenaufbereitungsverfahren wurden bei den meisten Wirkstoffen Wiederfindungsraten von 70 bis 110% erzielt.

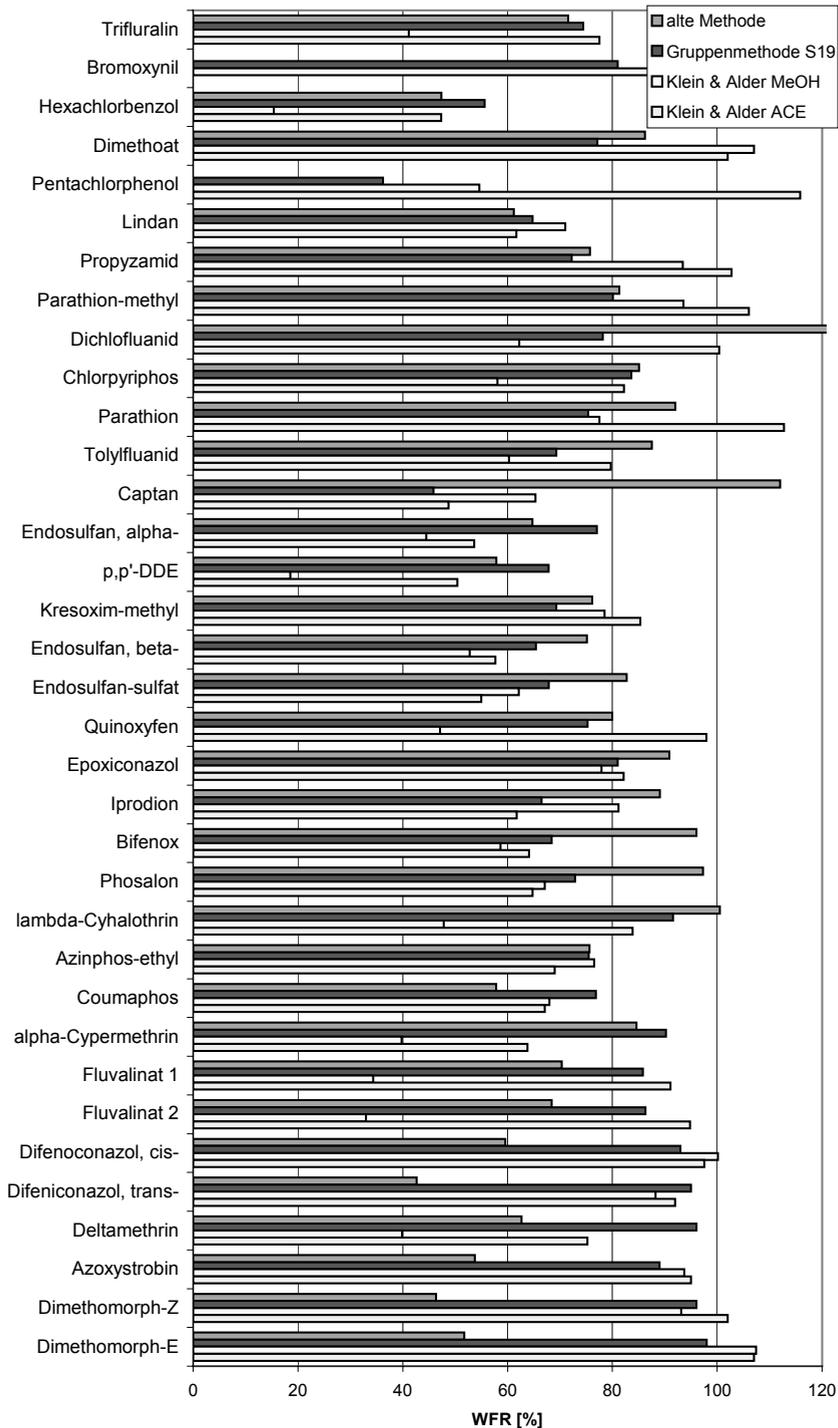


Abb. 7 Ergebnisse der Wiederfindungsuntersuchungen für ausgewählte Wirkstoffe nach Zusatz der in Tabelle 12 angegebenen Wirkstoffe zu einer Bienenprobe

5.3.6.2 Pflanzen

Zur Ermittlung der Wiederfindungsraten an Pflanzen wurde eine gering belasteten Kartoffelkraut-Untersuchungsprobe aus dem Jahr 2005 mit den in Tabelle 12 angegebenen Konzentrationen einer Standardlösung dotiert, nach dem in Pkt. 5.3.2.3 angegebenen Verfahren aufgearbeitet und mittels GC/MS unter Verwendung eines Matrixstandards bestimmt. Als Matrixstandard wurde ein aufgearbeiteter Extrakt der Kartoffelkrautprobe eingesetzt, der mit einer Mix-Standardlösung und einem inneren Standard mit TPP versetzt wurde.

Die Ergebnisse der Wiederfindungsversuche sind in Abbildung 8 dargestellt.

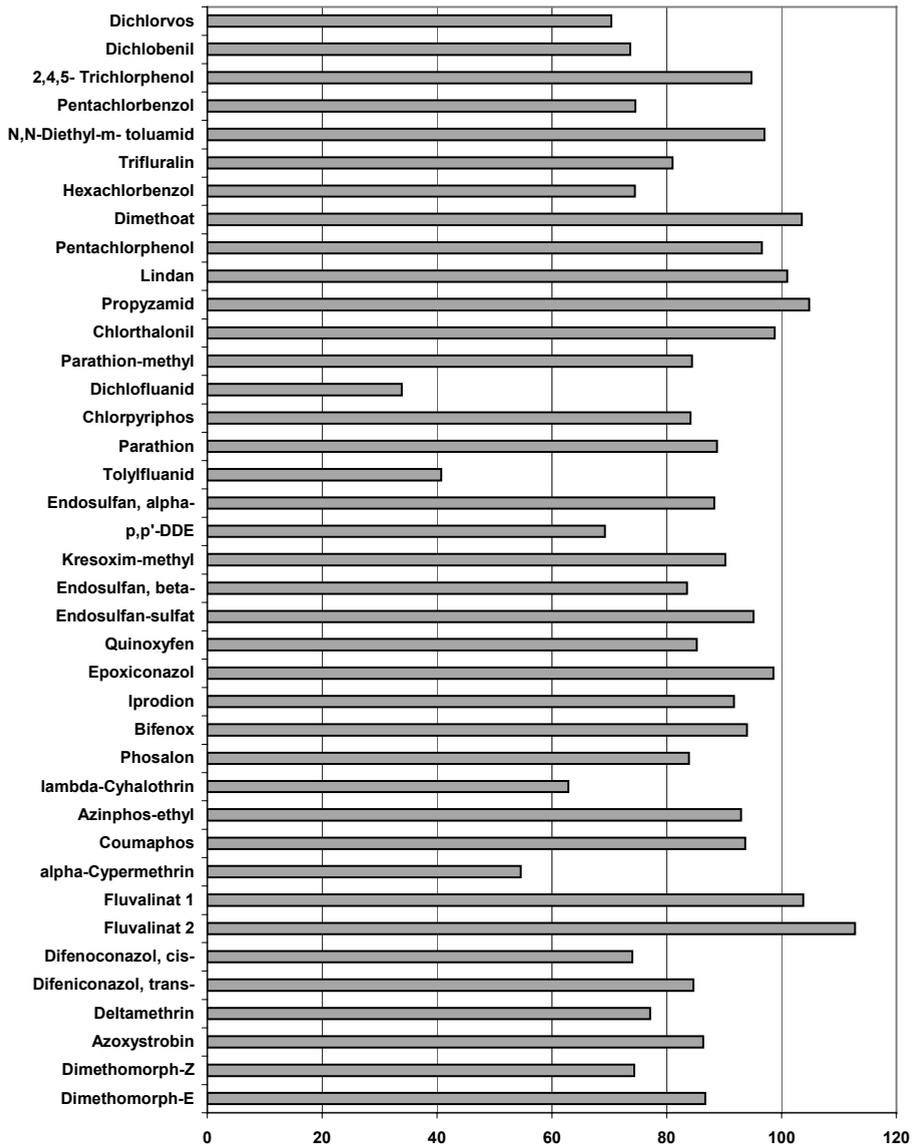


Abb. 8 Ergebnisse der Wiederfindungsuntersuchungen für ausgewählte Wirkstoffe nach Zusatz der in Tabelle 12 ausgewiesenen Konzentrationen zu einer Kartoffelkrautprobe

5.3.6.3 Honig

Zur Ermittlung der Wiederfindungsraten wurde ein weitestgehend rückstandsfreier Honig aus dem Institut für Pflanzenschutz im Ackerbau und Grünland mit den in Tabelle 12 angegebenen Konzentrationen einer Standardlösung dotiert, nach dem in Pkt. 5.3.2.5 angegebenen Verfahren aufgearbeitet und mittels GC/MS unter Verwendung eines Matrixstandards bestimmt. Als Matrixstandard wurde eine unbelastete Honigprobe nach deren Aufarbeitung mit einer Standardlösung dotiert, die die in Tabelle 12 angegebenen Konzentrationen enthielt. Die Ergebnisse der Wiederfindungsversuche sind in Abbildung 9 dargestellt. Die Wiederfindungsraten liegen mit Ausnahme von Dichlorvos, Dichlobenil und Pentachlorbenzol im Bereich von 70 bis 110 %.

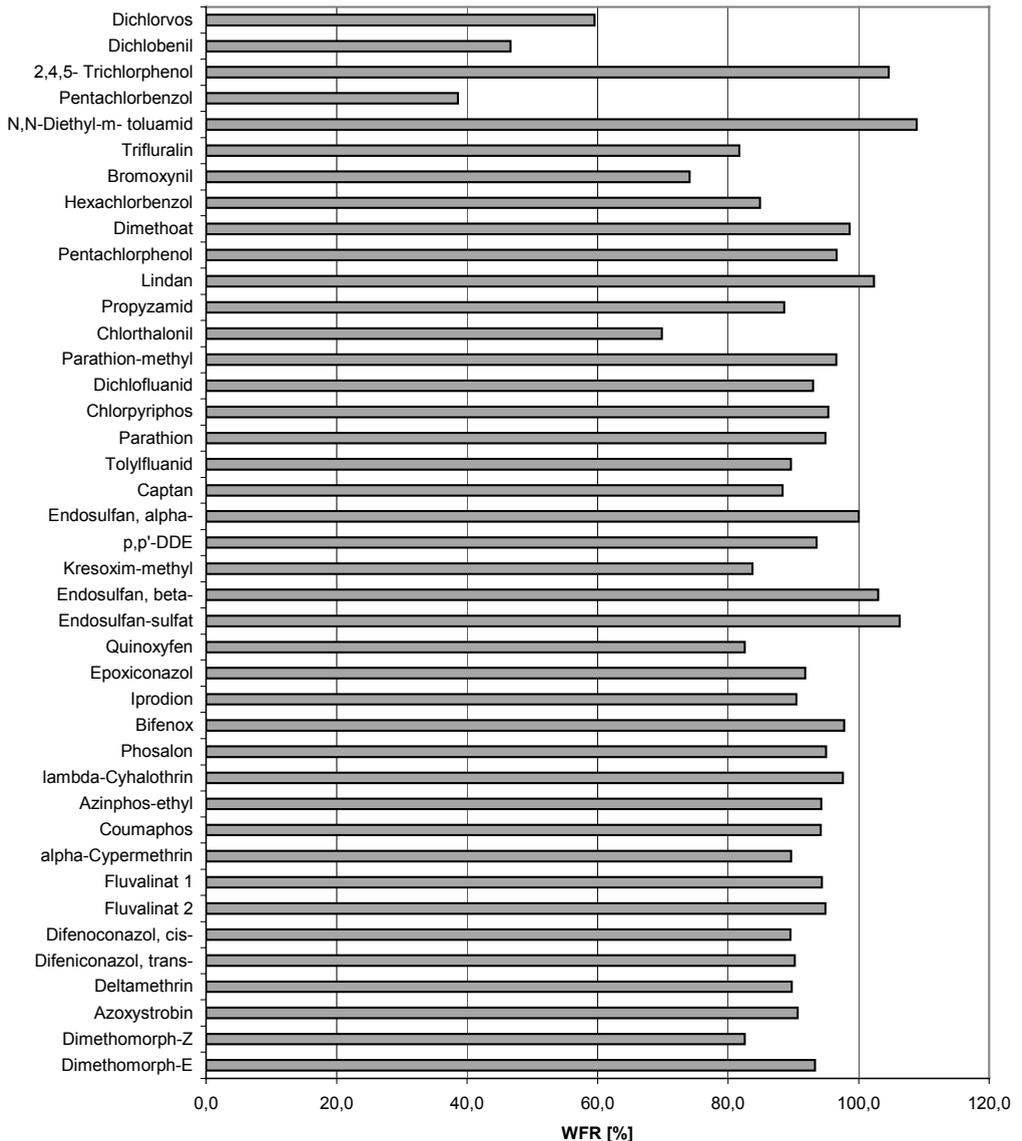


Abb. 9 Ergebnisse der Wiederfindungsversuche für ausgewählte Wirkstoffe nach Zusatz der in Tabelle 12 ausgewiesenen Konzentrationen zu einer Honigprobe.

5.3.6.4 Wachs

Zur Ermittlung der Wiederfindungsraten wurden Wachswaben vom Institut für Zoologie der Freien Universität Berlin mit den in Tabelle 12 angegebenen Konzentrationen einer Standardlösung dotiert und nach dem in Pkt. 5.3.2.4 angegebenen Verfahren aufgearbeitet.

Neben der Extraktreinigung mittels HRP-Kartuschen wurde auch die Reinigung über eine Chem-Elut-Säule getestet. Die Parameter der Aufarbeitung sind in Tabelle 14 ausgewiesen. Die Auswertung erfolgte mittels GC/MS im NCI-Mode unter Verwendung eines Matrixstandards. Als Matrixstandard wurde eine nicht dotierte Wachsprobe eingesetzt, die nach der Aufarbeitung mit TPP als Innerem Standard und Standard 15 mit den in Tab. 12 angegebenen Konzentrationen gemischt wurde.

Die Ergebnisse der Wiederfindungsversuche sind in Abbildung 10 dargestellt. Sie belegen, dass bei allen Wirkstoffen nach Aufarbeitung über eine Chem-Elut-Säule im Vergleich zur Extraktreinigung mittels HRP-Kartuschen eine höhere Wiederfindungsrate zu verzeichnen ist.

Tab. 14 Parameter der Aufarbeitung für die Wiederfindungsversuche mit Wachs

a) Unbehandelte Kontrolle; b) Matrixstandard; c) Aufstockung zur Bestimmung der Wiederfindung

| Methode | Reinigung mittels HRP-Kartusche | Reinigung mittels Chem-Elut-Säule |
|-------------------|--|--|
| Einwaage | 5 g Wachswaben | 10 g Wachswaben |
| Aufstockung | a) 0 b) 0 c) 50 µl STD 15 ¹⁾ | a) 0 b) 0 c) 100 µl STD 15 ¹⁾ |
| Extraktionsmittel | 75 ml ACN | 75 ml ACN |
| Extraktion | 30 min Ultraschallbad 60 °C | 30 min Ultraschallbad 60 °C |
| Trennen | über Nacht ausfrieren, filtrieren | über Nacht ausfrieren, filtrieren |
| Verteilung | einengen am Rotationsverdampfer in MeOH/H ₂ O 1:1 lösen | einengen am Rotationsverdampfer + 20 ml H ₂ O + 60 ml ACE, 3 min homogenisieren 10 min zentrifugieren 15 ml Extrakt + 5 ml 20 % NaCl-Lsg. |
| Reinigung | auf HRP-Kartuschen (1g/6ml) geben | auf Chem-Elut-Säule geben |
| Eluieren | 3 x 5 ml MeOH/EE 1:1 | 2 x 50 ml Dichlormethan |
| Einengen | mit N ₂ zur Trockne einengen | am Rotationsverdampfer einengen mit N ₂ zur Trockne einengen |
| Auffüllen | a) mit Auffülllösung ISTD TPP in ACN (20 ng/µl) b) mit STD 15 ¹⁾ (1:100 mit ISTD verdünnt) c) mit Auffülllösung ISTD TPP in ACN (20 ng/µl) auf jeweils 2,5 ml | a) mit Auffülllösung ISTD TPP in ACN (20 ng/µl) b) mit STD 15 ¹⁾ (1:100 mit ISTD verdünnt) c) mit Auffülllösung ISTD TPP in ACN (20 ng/µl) auf jeweils 2,5 ml |

¹⁾ STD 15 Zusammensetzung siehe Tabelle 12

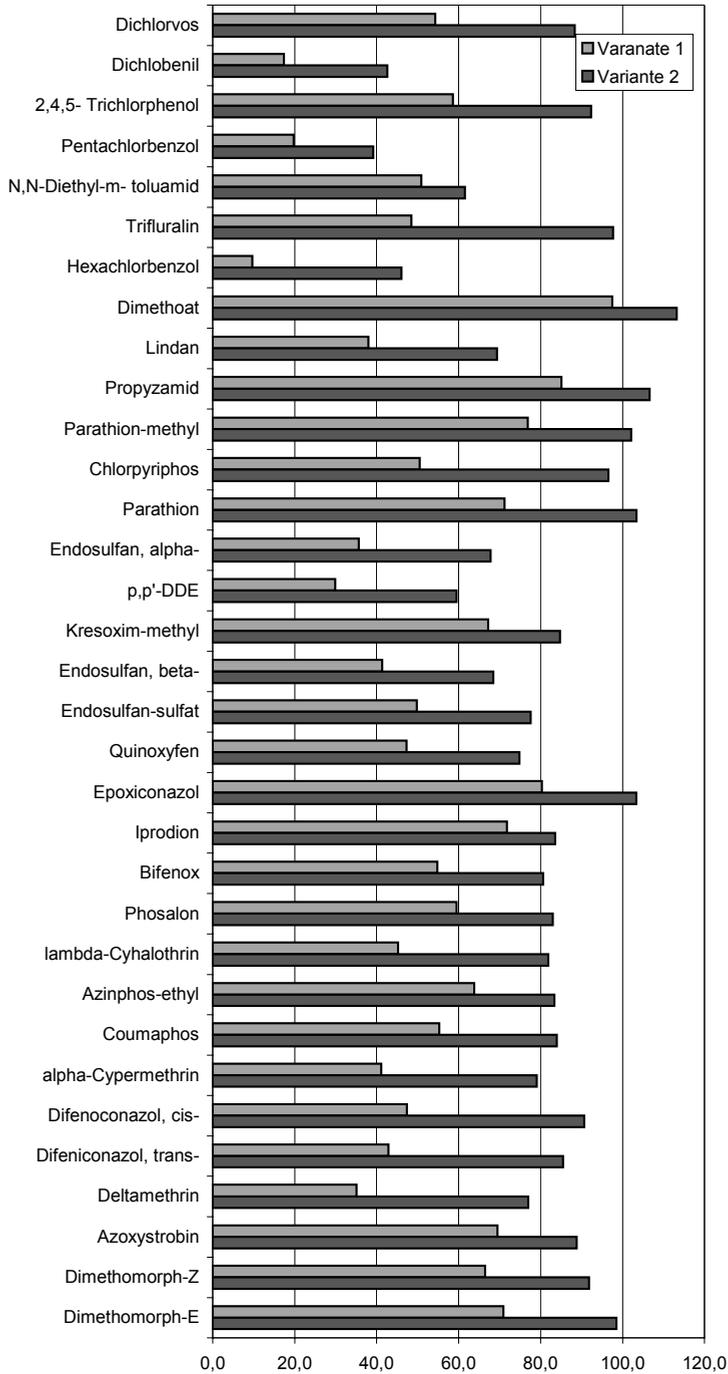


Abb. 10 Ergebnisse der Wiederfindungsversuche für ausgewählte Wirkstoffe mit Wachs nach Zusatz der in Tabelle 12 ausgewiesenen Konzentrationen. Variante 1: Reinigung mittels HRP-Kartusche Variante 2: Reinigung mittels Chem-Elut-Säule

5.3.6.5. Imidacloprid

Die Ergebnisse der Wiederfindungsuntersuchungen mit Raps- und Bienenproben nach Zusatz von Imidacloprid und seiner Hauptmetaboliten sind in Tabelle 15 dargestellt.

Tab. 15 Ergebnisse der Wiederfindungsuntersuchungen mit Imidacloprid an Raps- und Bienenproben

| Substrat | Zusatz [mg/kg] | Imidacloprid | | Hydroxy-Metabolit | | Olefin-Metabolit | |
|----------|-------------------|--------------------|---------|--------------------|----------|--------------------|---------|
| | | [mg/kg] | [%] | [mg/kg] | [%] | [mg/kg] | [%] |
| Raps | 1,0 | 0,81 - 0,85 | 81 - 85 | 0,77 - 0,79 | 77 - 79 | 0,77 - 0,79 | 96 - 99 |
| | 0,5 | 0,37 - 0,45 | 74 - 89 | | 60 - 63 | 0,23 - 0,24 | 47 - 48 |
| | 0,01 | 0,0072 - 0,0074 | 72-74 | 0,0072 - 0,0083 | 72 - 83 | 0,0073 - 0,0079 | 73 - 79 |
| | 0 | 0 | | 0 | | 0 | |
| Bienen | 1,0 | 0,90 | 90 | 0,90 - 1,00 | 90 - 100 | 0,42 - 0,72 | 42 - 72 |
| | 0,5 | 0,42 - 0,49 | 84 - 89 | 0,44 - 0,53 | 88 - 106 | 0,27 - 0,49 | 54 - 99 |
| | 0,01 | 0,008 | 80 | 0,0084 - 0,0092 | 84 - 92 | 0,0052 - 0,0057 | 52 - 57 |
| | 0,005 | 0,004 -0,005 | 81-102 | 0,0 | 0 | 0,0037- 0,0041 | 74 - 81 |

Die mittleren Wiederfindungsraten bei Raps betragen nach Zusatz von 0,01 bzw. 1,0 mg/kg 72 bis 89% und bei Bienen nach Zusatz von 1,0 bzw. 0,005 mg/kg 90% bzw. 92%. Die Bestimmungsgrenze für Imidacloprid beträgt bei Raps und bei Bienen 0,005 mg/kg. Die Nachweisgrenzen liegen bei 0,001 mg/kg für Raps und 0,003 mg/kg für Bienen.

5.3.7 Befunde

Die Ergebnisse der chromatographisch-massenspektrometrischen Untersuchungen werden dem Einsender als Befund der chemischen Untersuchungen mitgeteilt. Zur Beurteilung eines Bienenschadens müssen stets beide Befunde, sowohl der biologische als auch der chemische Befund zusammen ganzheitlich betrachtet werden.

5.3.8 Statistische Auswertung

Nach Abschluss der jährlichen Untersuchungen werden die Ergebnisse der jährlichen chemischen Untersuchungen in Berichten zusammengefasst, in denen u.a. folgende Parameter ausgewiesen sind:

- Anzahl der chemisch untersuchten Proben
- Anzahl der Wirkstoffe in den Probenmaterialien
- Häufigkeit des Auftretens der einzelnen Wirkstoffe in den Probenmaterialien
- durchschnittliche Anzahl der Wirkstoffe pro Einzelprobe

Die Ergebnisse der jährlichen chemischen Befunde für die einzelnen Wirkstoffe und Substrate sind ab 1985 in Excel- und Access-Dateien zusammengefasst, sodass für alle relevanten Wirkstoffe der zeitliche Verlauf des Auftretens der Wirkstoffe dargestellt werden kann. Alle Chromatogramme und Spektren der Untersuchungsproben werden seit 1999 auf Band gesichert.

6. Ergebnisse der Rückstandsuntersuchungen

In Deutschland werden Schäden an Bienenvölkern, die auf die Anwendung von Pflanzenschutzmitteln zurückgeführt werden können, seit vielen Jahren routinemäßig in der Untersuchungsstelle für Bienenvergiftungen der BBA bzw. JKI untersucht (BRASSE 1998; BRASSE 2006; SEEFELD 2006b). Die Anzahl der Bienenvölker in der Bundesrepublik, die Schadensfälle und Probenzahlen im Zeitraum von 1960 bis 2006 sind in Abbildung 11 dargestellt.

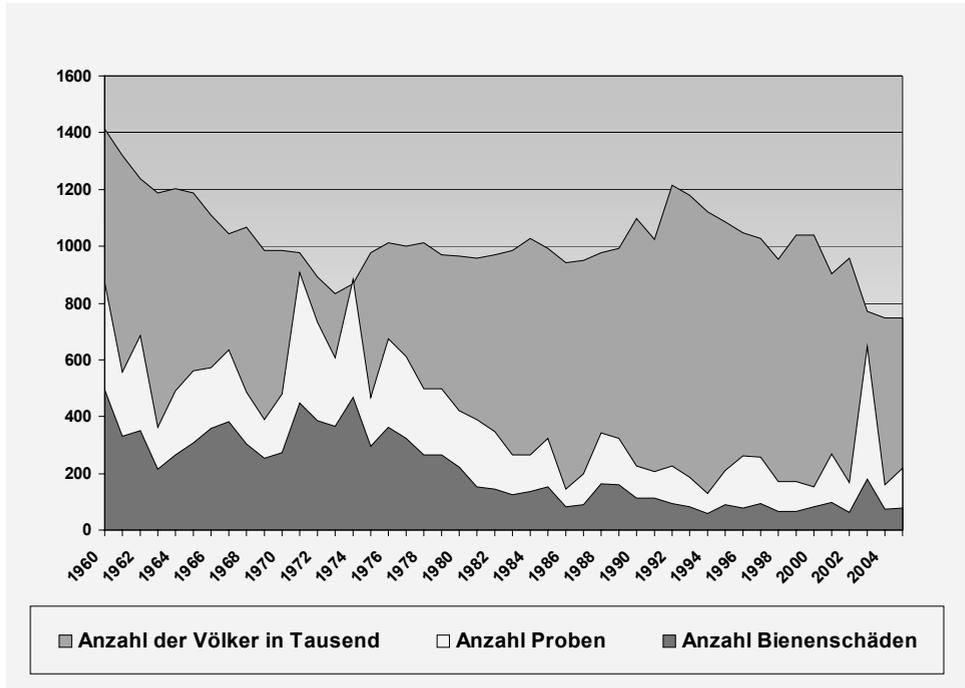


Abb. 11 Schäden an Bienenvölkern in Deutschland im Zeitraum von 1960 bis 2006.

Die Anzahl der an die Untersuchungsstelle für Bienenvergiftungen gemeldeten Schäden ist seit Mitte der 70er Jahre kontinuierlich zurückgegangen. Nach den umfangreichen Bienenschäden zwischen 1970 und 1980 durch die Anwendung Carbaryl-haltiger Präparate im Weinbau mit jährlich teilweise über 400 gemeldeten Bienenschäden liegt sie seit Anfang der 90er Jahre immer unter 100 (Ausnahme 2003) und enthält dabei noch die Anzahl der so genannten Frevelfälle, d.h. vorsätzliche Bienenvergiftungen. Es wird angenommen, dass diese Zahl auch nicht mehr deutlich gesenkt werden kann.

In Tabelle 16 ist die Anzahl der insgesamt untersuchten Bienen-, Pflanzen- und sonstigen Proben sowie die Anzahl der chemisch untersuchten Proben im Zeitraum von 1999 bis 2006 dargestellt.

In Abbildung 12 und Tabelle 17 ist die Anzahl der chemisch untersuchten Proben verschiedener Substrate in den Jahren 1985 bis 2006 dargestellt. In diesem Zeitraum wurden jährlich bis zu 382 Proben auf Rückstände von Pflanzenschutzmittel-Wirkstoffen, Tierarzneimitteln und Xenobiotika und deren Metabolite untersucht, wobei insgesamt 251 Wirkstoffe und Metabolite ermittelt wurden.

Die durchschnittliche Anzahl der in den Proben bestimmten Wirkstoffe verminderte sich in diesem Untersuchungszeitraum bei Bienen von 8 auf 5 und bei Pflanzen von 5 auf 3 (Abbildung 13). Bis auf 2 Ausnahmen in den Jahren 1994 und 1996 wurden in den Bienenproben im allgemeinen 1 bis 5 Wirkstoffe mehr detektiert als in den Pflanzenproben. Im Jahre 2005 wurde sowohl bei Bienen als auch bei Pflanzen eine Erhöhung der Anzahl der Wirkstoffe beobachtet.

Tab. 16 Anzahl der insgesamt untersuchten Bienen-, Pflanzen- und sonstigen Proben sowie Anzahl der chemisch untersuchten Proben im Zeitraum von 1999 bis 2006

| Jahr | geschädigte | | | | Proben gesamt | Anteil Chemische Untersuchung [%] | | | |
|------|-------------------|-------------------|---------------------|--------------------|------------------|-----------------------------------|---------------------|--------------------|------------------|
| | Bienen- völker | Bienen- proben | Pflanzen- proben | sonstige Proben | | Bienen- proben | Pflanzen- proben | sonstige Proben | Proben gesamt |
| 1999 | 1128 | 97 | 54 | 13 | 164 | 27,4 | 28,0 | 3,7 | 59,8 |
| 2000 | 1138 | 93 | 49 | 8 | 150 | 16,7 | 14,0 | 1,3 | 32,0 |
| 2001 | 1408 | 118 | 141 | 11 | 270 | 18,5 | 27,4 | 0,0 | 45,9 |
| 2002 | 861 | 77 | 64 | 26 | 167 | 16,8 | 26,9 | 15,0 | 58,7 |
| 2003 | 2767 | 305 | 323 | 17 | 645 | 23,4 | 35,8 | 0,0 | 59,2 |
| 2004 | 1061 | 93 | 58 | 7 | 158 | 22,8 | 25,9 | 3,2 | 51,9 |
| 2005 | 1147 | 119 | 77 | 22 | 218 | 13,3 | 22,9 | 6,0 | 42,2 |
| 2006 | 1309 | 88 | 84 | 11 | 183 | 19,7 | 42,6 | 2,7 | 65,0 |

Tabelle 17 Anzahl und Anteile der chemisch untersuchten Bienen-, Pflanzen-, Wachs-, Honig und sonstigen Proben im Zeitraum von 1985 bis 2006

| Jahre | Summe | Bienen | | Pflanzen | | Wachs | | Honig | | Sonstige | |
|-------|-------|--------|------|----------|------|--------|------|--------|-----|----------|-----|
| | | Anzahl | % | Anzahl | % | Anzahl | % | Anzahl | % | Anzahl | % |
| 1985 | 134 | 69 | 51,5 | 54 | 40,3 | 8 | 6,0 | - | - | 3 | 2,2 |
| 1986 | 29 | 12 | 41,4 | 15 | 51,7 | - | - | - | - | 2 | 6,9 |
| 1987 | 109 | 55 | 50,5 | 49 | 45,0 | - | - | 1 | 0,9 | 4 | 3,7 |
| 1988 | 141 | 68 | 48,2 | 67 | 47,5 | 1 | 0,7 | - | - | 5 | 3,5 |
| 1989 | 130 | 56 | 43,1 | 65 | 50,0 | 1 | 0,8 | - | - | 8 | 6,2 |
| 1990 | 77 | 34 | 44,2 | 39 | 50,6 | - | - | - | - | 4 | 5,2 |
| 1991 | 45 | 22 | 48,9 | 20 | 44,4 | - | - | - | - | 3 | 6,7 |
| 1992 | 117 | 64 | 54,7 | 39 | 33,3 | 11 | 9,4 | - | - | 3 | 2,6 |
| 1993 | 41 | 22 | 53,7 | 16 | 39,0 | 2 | 4,9 | - | - | 1 | 2,4 |
| 1994 | 119 | 44 | 37,0 | 70 | 58,8 | - | - | - | - | 5 | 4,2 |
| 1995 | 49 | 24 | 49,0 | 19 | 38,8 | 3 | 6,1 | 1 | 2,0 | 2 | 4,1 |
| 1996 | 185 | 83 | 44,9 | 85 | 45,9 | 14 | 7,6 | - | - | 3 | 1,6 |
| 1997 | 128 | 71 | 55,5 | 48 | 37,5 | 5 | 3,9 | - | - | 4 | 3,1 |
| 1998 | 100 | 63 | 63,0 | 36 | 36,0 | - | - | 1 | 1,0 | - | - |
| 1999 | 97 | 45 | 46,4 | 46 | 47,4 | - | - | 5 | 5,2 | 1 | 1,0 |
| 2000 | 48 | 25 | 52,1 | 21 | 43,8 | - | - | 1 | 2,1 | 1 | 2,1 |
| 2001 | 124 | 50 | 40,3 | 74 | 59,7 | - | - | - | - | - | - |
| 2002 | 98 | 28 | 28,6 | 45 | 45,9 | 14 | 14,3 | 9 | 9,2 | 2 | 2,0 |
| 2003 | 382 | 151 | 39,5 | 231 | 60,5 | - | - | - | - | - | - |
| 2004 | 82 | 36 | 43,9 | 41 | 50,0 | 5 | 6,1 | - | - | - | - |
| 2005 | 92 | 29 | 31,5 | 50 | 54,3 | 8 | 8,7 | - | - | 5 | 5,4 |
| 2006 | 119 | 36 | 30,3 | 78 | 65,5 | 3 | 2,5 | 1 | 0,8 | 1 | 0,8 |
| Summe | 2446 | 1087 | 44,4 | 1208 | 49,4 | 75 | 3,1 | 19 | 0,8 | 57 | 2,3 |

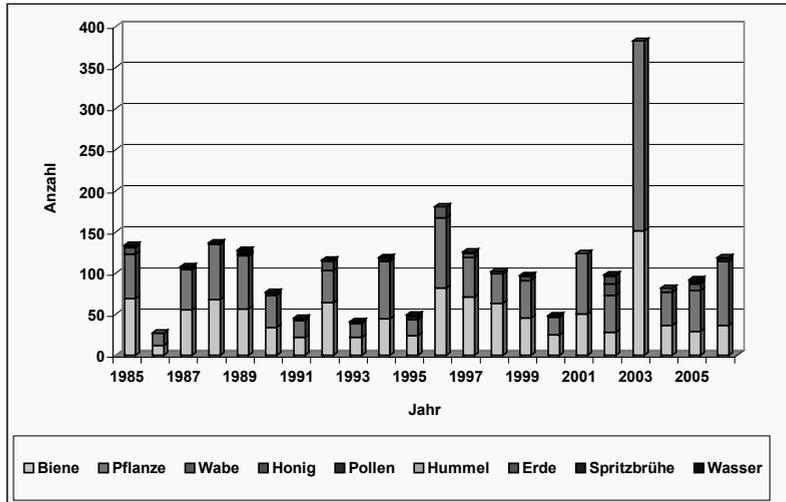


Abb. 12 Anzahl der chemisch untersuchten Proben verschiedener Substrate in den Jahren 1985 bis 2006

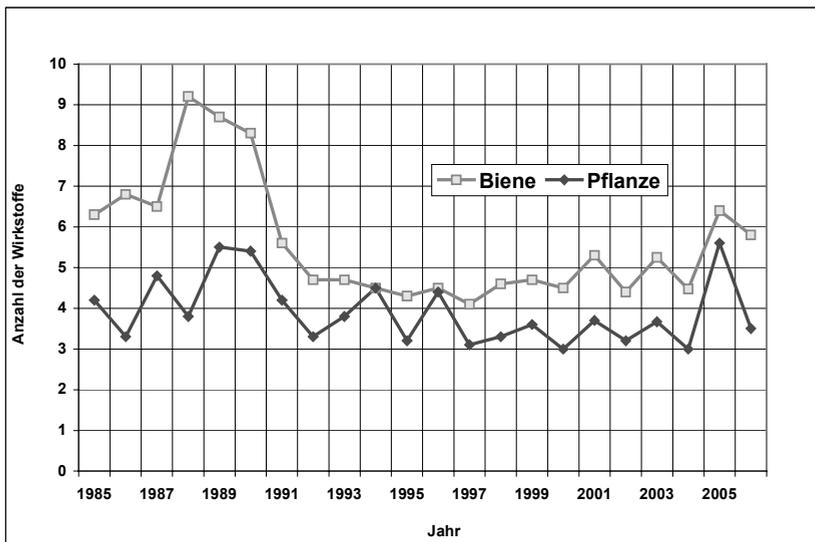


Abb. 13 Durchschnittliche Anzahl der Wirkstoffe in den Einzelproben von Bienen und Pflanzen in den Jahren 1985 bis 2006.

6.1 Ergebnisse der letzten 5 Untersuchungsjahre

6.1.1 Ergebnisse von 2002

Im Jahre 2002 wurden in der Bienenuntersuchungsstelle insgesamt 185 Proben geprüft. Davon wurden 98 Proben, die im Biotest einen positiven Befund aufwiesen, chemisch untersucht. In den untersuchten 28 Bienen-, 45 Pflanzen-, 9 Honig-, 2 Pollen- und 14 Wabenproben wurden insgesamt 55 Wirkstoffe und Metabolite festgestellt. 2 Pflanzenproben waren ohne Befund. Die durchschnittliche Anzahl der Wirkstoffe pro Einzelprobe betrug bei Bienen 4,5, bei Honig 2,6, bei Pflanzen 3,1, bei Pollen 2,5 und bei Waben 6,1. Zu den am häufigsten in Bienen bestimmten Wirkstoffen gehörten im Jahre 2002 Schwefel (89%), Benzoessäure (46%), Vinclozolin (25%), Dimethoat (21%), Coumaphos und Fluvalinat (18%), Fluazinam (14%),

Chlorpyrifos und Alkylen-bis-dithiocarbamate (11%), Parathion-methyl, lambda-Cyhalothrin, alpha-Cypermethrin und Hexachlorbenzol (7%). In den zugehörigen Pflanzenproben wurden als Hauptkontaminanten im Jahre 2002 folgende Wirkstoffe ermittelt: Schwefel (87%), Vinclozolin (40%), Iprodion (20%), Lindan (18%), lambda-Cyhalothrin, alpha-Cypermethrin und Alkylen-bis-dithiocarbamate (16%), Benzoesäure (13%), Dimethoat und Trifluralin (7%), Carbendazim, Cyfluthrin, Fluquinconazol, Kresoxim-methyl, Parathion, Pyrimethanil und Tolyfluanid (4%).

In Abbildung 14 sind die im Jahre 2002 in Bienen und Pflanzen hauptsächlich ermittelten Pflanzenschutzmittel-Wirkstoffe, geordnet nach der Häufigkeit ihres Auftretens in Bienen, dargestellt. Einzelne Wirkstoffe (z.B. Fluvalinat, Coumaphos, Nicotin und Brompropylat) treten nur in Bienen auf, da sie in der Imkerei als Präparate gegen die Varroamilbe eingesetzt werden.

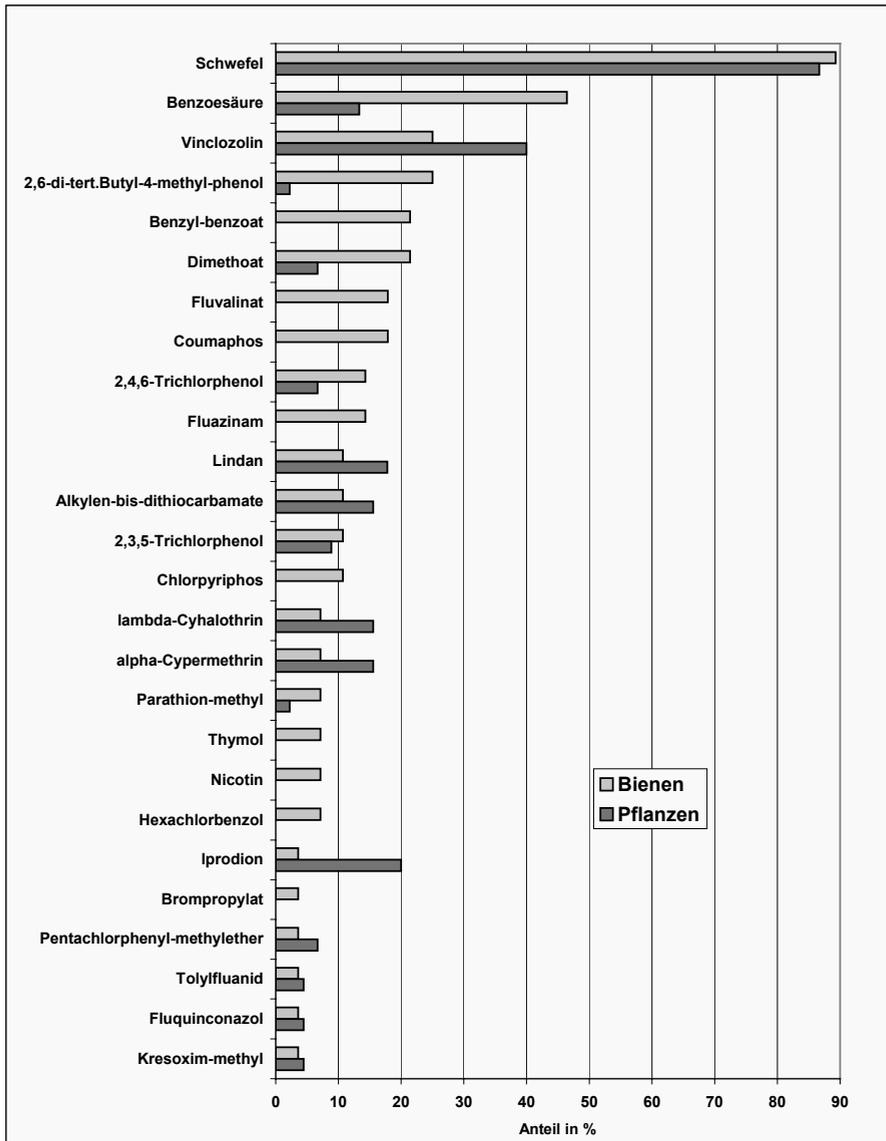


Abb. 14 Zusammenstellung der im Jahre 2002 in Bienen und Pflanzen hauptsächlich ermittelten Pflanzenschutzmittelwirkstoffe

Abbildung 15 zeigt eine Zusammenfassung der im Jahre 2002 in den Bienenproben hauptsächlich ermittelten Wirkstoffgruppen, aus der hervorgeht, dass Schwefel (20%), Tierarzneimittel (17%) und Phosphororganische Insektizide (9%) die Hauptkontaminanten ausmachen.

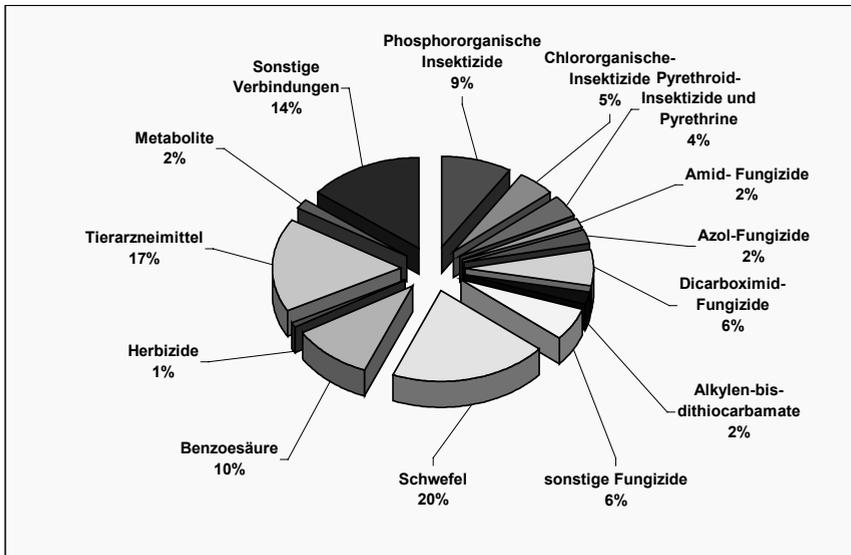


Abb. 15 Zusammenstellung der im Jahre 2002 in den Bienenproben ermittelten Substanzen verschiedener Wirkstoffgruppen

6.1.2 Ergebnisse von 2003

Im Jahr 2003 gingen in der Bienenuntersuchungsstelle 217 Einsendungen zu 179 Schäden von 222 betroffenen Imkern mit insgesamt 645 Proben ein. Davon wurden 382 Proben, die im Biotest einen positiven Befund aufwiesen, chemisch untersucht. In den geprüften 151 Bienen- und 231 Pflanzenproben wurden insgesamt 64 Wirkstoffe und Metabolite festgestellt. Die durchschnittliche Anzahl der Wirkstoffe pro Einzelprobe betrug bei Bienen 5,2 und bei Pflanzen 3,7.

Als Hauptkontaminanten in Bienen wurden folgende Wirkstoffe ermittelt: Fluazinam in 72%, Dimethoat und Schwefel in 60%, Alkylen-bis-dithiocarbamate in 56%, Benzoessäure in 47%, Cypermethrin in 46%, lambda-Cyhalothrin und Benzyl-benzoat in 25%, Coumaphos in 23%, Methamidophos in 15%, und Lindan in 11% der untersuchten Proben.

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

In Abbildung 16 sind die im Jahre 2003 in Bienen und Pflanzen hauptsächlich ermittelten Pflanzenschutzmittel-Wirkstoffe geordnet nach der Häufigkeit ihres Auftretens in Bienen dargestellt.

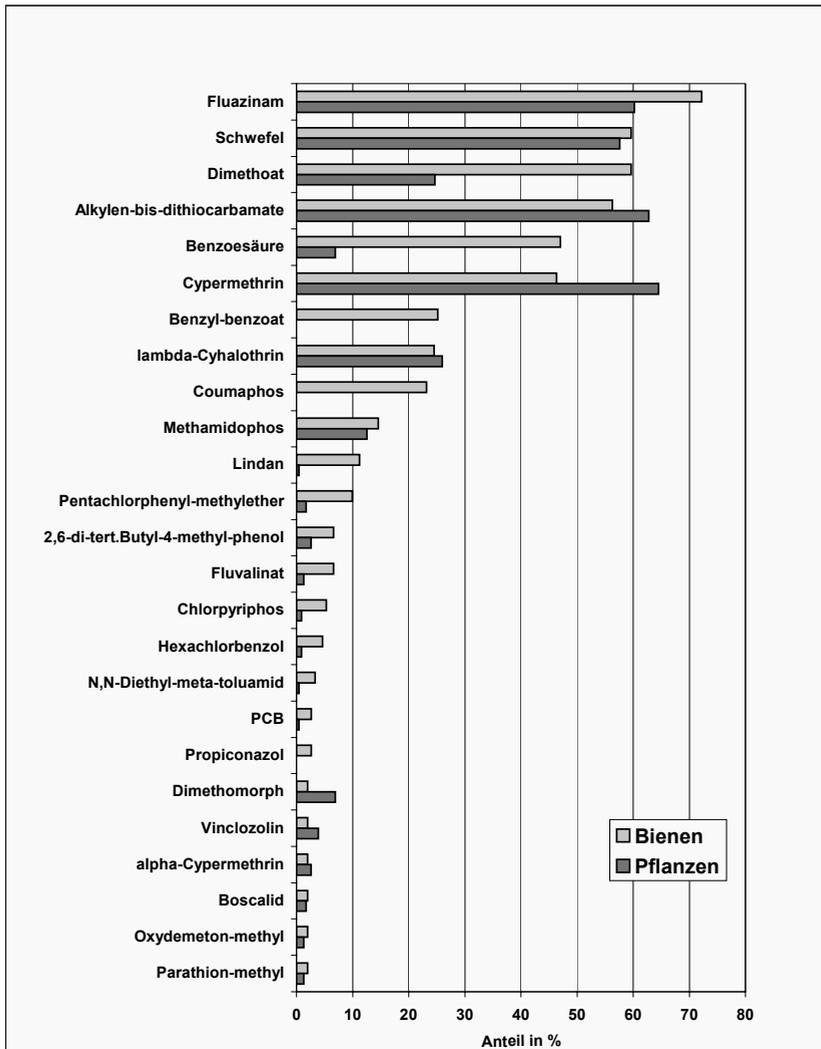


Abb. 16 Zusammenstellung der im Jahre 2003 in Bienen und Pflanzen hauptsächlich ermittelten Pflanzenschutzmittelwirkstoffe

Im Vergleich zu den übrigen Jahren wurde im Jahr 2003 eine deutlich größere Zahl von Schäden an Bienen beobachtet, die, wie in Pkt. 1 bereits erläutert, hauptsächlich auf die Anwendung von bienengefährlichen Pflanzenschutzmitteln in Speisekartoffeln zurückzuführen ist. Von den 179 gemeldeten Schäden des Jahres 2003 sind 118 durch die Anwendung von Insektiziden in Speisekartoffeln entstanden. Die Entstehung der Schäden ist auf das Zusammentreffen mehrerer ungünstiger Faktoren zurückzuführen. Durch anhaltend hohe Temperaturen kam es in den niedersächsischen Speisekartoffel-beständen im Sommer 2003 zu einer dramatischen Vermehrung der Blattläuse, die mit einer deutlichen Steigerung der Honigtauvorkommen einherging. Durch die anhaltende Trockenheit gab es für die Bienen keine attraktive Blütentracht mehr, so dass diese in die mit Insektiziden kontaminierte Honigtatracht flogen. Da für die Bekämpfung der Blattläuse zu diesem Zeitpunkt ein bienenungefährliches Insektizid nicht zugelassen war, mussten daraufhin bienengefährliche Präparate, hauptsächlich aus der Gruppe der phosphororganische Insektizide und der Pyrethroide, eingesetzt werden, die die Schäden an den Bienenvölkern verursachten. In Tabelle 18 sind die am häufigsten ermittelten Wirkstoffe bei Schadensfällen mit Kartoffeln in Niedersachsen im Jahre 2003 dargestellt. Von den 382 chemisch untersuchten Proben aus der gesamten Bundesrepublik wurden 334 Proben

(78%) aus Niedersachsen eingesandt, davon 132 Bienenproben und 202 Pflanzenproben. Aus der Tabelle kann entnommen werden, dass die Vergiftungen der Bienen vorwiegend auf die Pyrethroid-Insektizide Cypermethrin, lambda-Cyhalothrin und alpha-Cypermethrin sowie die Phosphor-säureester-Insektizide Dimethoat, Methamidophos und Chlorpyrifos zurückzuführen sind.

Tab. 18 Vorkommen der am häufigsten ermittelten Wirkstoffe bei Schadensfällen mit Kartoffeln in Niedersachsen im Jahre 2003 (334 Proben von insgesamt 382 chemisch zu untersuchenden Proben, davon 132 Bienenproben und 202 Pflanzenproben)

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

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

Aus Abbildung 17, in der die im Jahre 2003 in Bienenproben ermittelten Substanzen nach Wirkstoffgruppen zusammengefasst sind, ist zu erkennen, dass phosphororganische Insektizide (16%), Pyrethroid-Insektizide (14%), Tierarzneimittel (12%) und Schwefel (11%) die Hauptkontaminanten bei den Schadensfällen ausmachen.

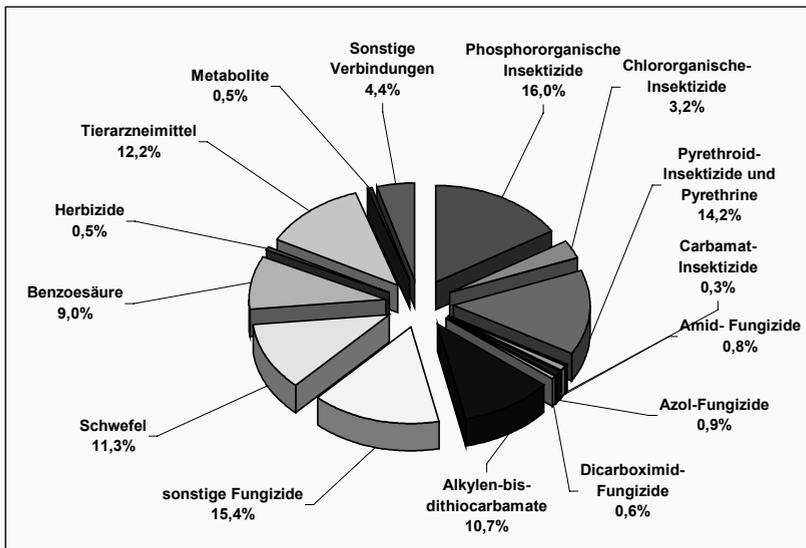


Abb. 17 Zusammenstellung der im Jahre 2003 in Bienen ermittelten Substanzen verschiedener Wirkstoffgruppen

6.1.3 Ergebnisse von 2004

Nach den erheblichen Bienenschäden des Jahres 2003 sind die Schäden im Jahre 2004 wieder auf ein niedriges Niveau zurückgegangen. Der Bienenuntersuchungsstelle gingen im Jahr 2004 74 Einsendungen zu 67 Schäden mit insgesamt 158 Proben ein. Davon wurden 82 Proben, die im Biotest einen positiven Befund aufwiesen, chemisch untersucht. In den geprüften 36 Bienen-, 41 Pflanzen- und 5 Wabenproben wurden insgesamt 60 Wirkstoffe und Metabolite festgestellt. Die durchschnittliche Anzahl der Wirkstoffe pro Einzelprobe betrug bei Bienen 4,4, bei Pflanzen 3,0 und bei Waben 6,0.

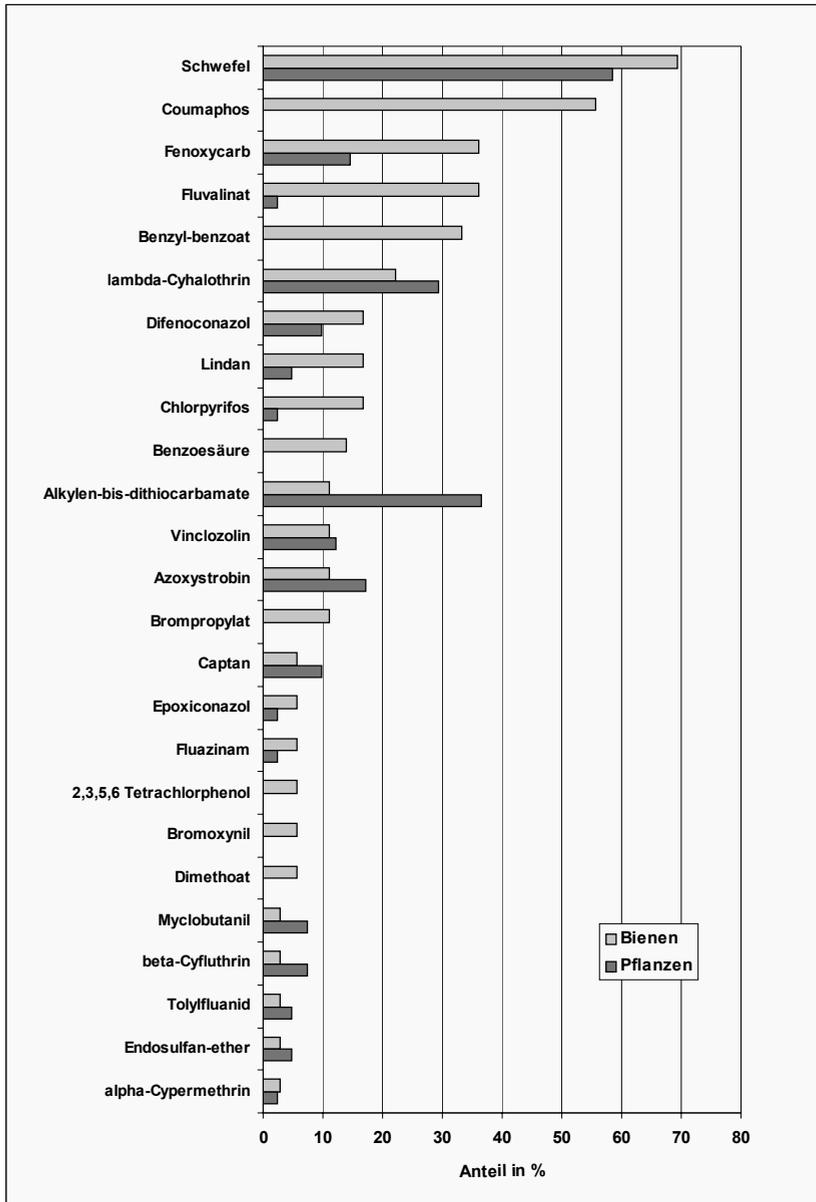


Abb. 18 Zusammenstellung der im Jahre 2004 in Bienen und Pflanzen hauptsächlich ermittelten Pflanzenschutzmittel-Wirkstoffe

Im Jahre 2004 wurden als Hauptkontaminanten in Bienen Schwefel in 69%, Coumaphos in 56%, Fenoxycarb und Fluvalinat in 36%, Benzylbenzoat in 33%, lambda-Cyhalothrin in 22%, Difenconazol, Chlorpyrifos und Lindan in 17%, Azoxystrobin, Brompropylat, Vinclozolin und Alkylen-bis-dithiocarbamate in 11% und Dimethoat in 6% der untersuchten Proben nachgewiesen (Abbildung 18). In den Pflanzen wurden als Hauptkontaminanten Schwefel in 59%, Alkylen-bis-dithiocarbamate in 37%, lambda-Cyhalothrin in 29%, Azoxystrobin in 17%, Fenoxycarb in 14%, Vinclozolin in 12%, Difenconazol und Captan in 10%, Myclobutanil und beta-Cyfluthrin in 7% der untersuchten Proben festgestellt.

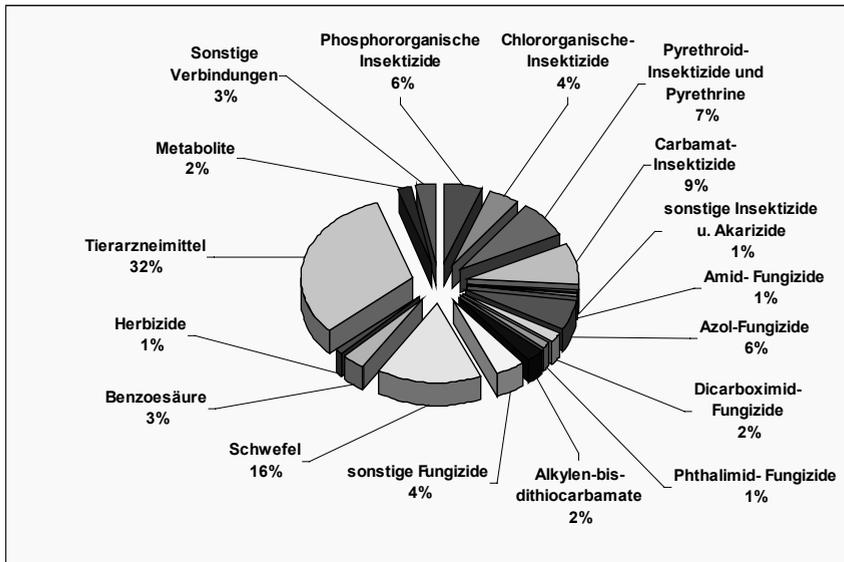


Abb. 19 Zusammenstellung der im Jahre 2004 in Bienen ermittelten Substanzen verschiedener Wirkstoffgruppen

Aus Abbildung 19, in der die im Jahre 2004 in Bienenproben ermittelten Substanzen nach Wirkstoffgruppen zusammengefasst sind, ist zu erkennen, dass Tierarzneimittel (32%), Schwefel (16%), Carbamat-Insektizide (9%) und Pyrethroid-Insektizide (7%) die Hauptkontaminanten bei den Schadensfällen ausmachen.

6.1.4 Ergebnisse von 2005

Im Jahre 2005 wurden in der Bienenuntersuchungsstelle insgesamt 218 Proben geprüft. Davon wurden 92 Proben, die im Biotest einen positiven Befund aufwiesen, chemisch untersucht. In den geprüften 29 Bienen-, 50 Pflanzen-, 8 Wachs-, und 4 sonstigen Proben wurden insgesamt 65 Wirkstoffe und Metabolite festgestellt. 1 Spritzbrühenprobe war ohne Befund. Die durchschnittliche Anzahl der Wirkstoffe pro Einzelprobe betrug bei Bienen 6,4, bei Pflanzen 5,8 und bei Wachs 5,9.

In Abbildung 20 sind die im Jahre 2005 in Bienen und Pflanzen hauptsächlich ermittelten Pflanzenschutzmittel-Wirkstoffe, geordnet nach der Häufigkeit ihres Auftretens in Bienen, dargestellt. Zu den am häufigsten in Bienen bestimmten Wirkstoffen gehörten im Jahre 2005 Benzoessäure (69%), Schwefel (66%), Benzylbenzoat (52%), Coumaphos (45%), Alkylen-bis-dithiocarbamate (35%), Boscalid, Brompropylat und Fluvalinat (28%), Parathion-methyl (24%), Dimethoat und Lindan (21%), Parathion und Hexachlorbenzol (17%), Difenconazol und Thymol (14%), Cyprodinil, Dimethomorph, Indoxacarb und Penconazol (10%). In den Pflanzen wurden als Hauptkontaminanten im Jahre 2005 folgende Wirkstoffe ermittelt: Schwefel (76%), Alkylen-bis-dithiocarbamate (72%), Fluazinam (40%), Dimethoat (38%), Boscalid (30%), Zoxamide (28%), Difenconazol (24%), Dimethomorph und lambda-Cyhalothrin (22%), Indoxacarb und Penconazol (16%), Cypermethrin (14%), Kresoxim-methyl und Methamidophos (12%), alpha-Cypermethrin, Fenarimol, Folpet und Quinoxifen (10%) und Cyprodinil, Myclobutanil sowie Trifloxystrobin (8%).

Aus der Zusammenfassung der im Jahre 2005 in Bienenproben ermittelten Wirkstoffgruppen (Abbildung 21) geht hervor, dass Tierarzneimittel, Phosphororganische Insektizide, Benzoessäure und Schwefel die Hauptkontaminanten ausmachen.

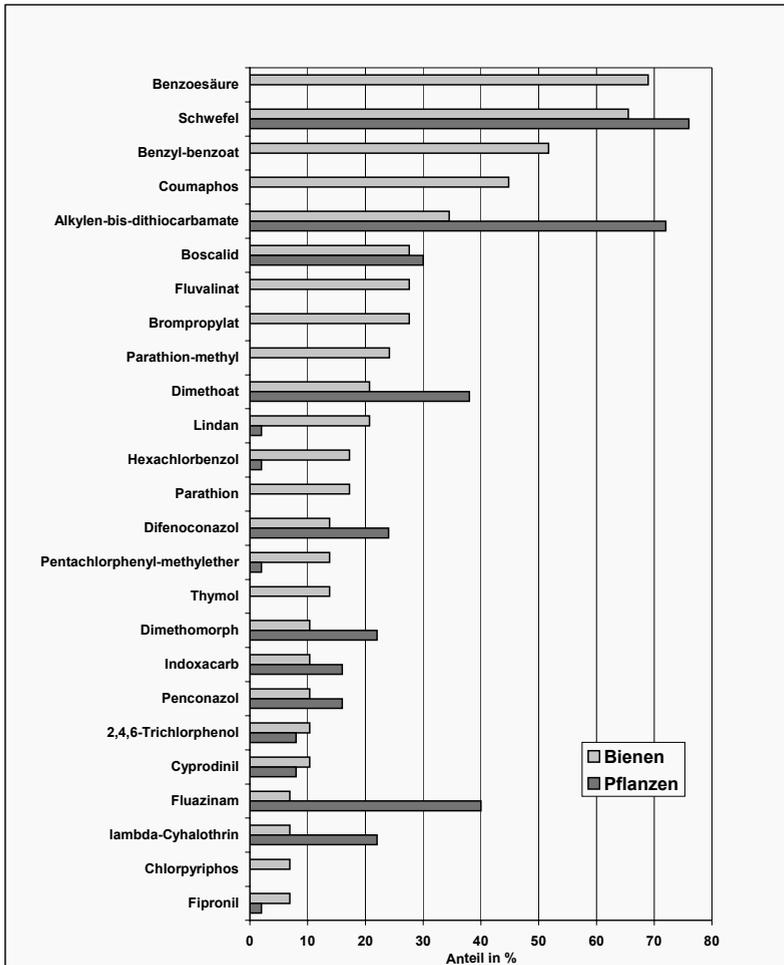


Abb. 20 Zusammenstellung der im Jahre 2005 in Bienen und Pflanzen hauptsächlich ermittelten Wirkstoffe

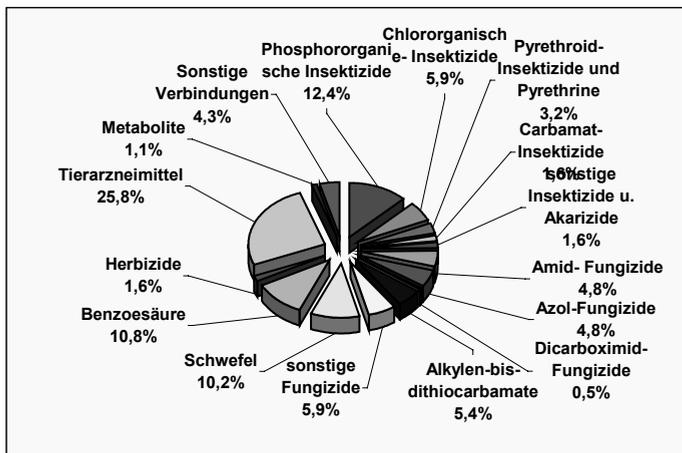


Abb. 21 Zusammenstellung der im Jahre 2005 in Bienen ermittelten Substanzen verschiedener Wirkstoffgruppen

6.1.5 Ergebnisse von 2006

Im Berichtsjahr 2006 gingen in der Untersuchungsstelle für Bienenvergiftungen 79 Einsendungen mit 183 Proben zu 68 Bienenschäden ein. Das Probematerial bestand aus 88 Bienenproben, 84 Pflanzenproben und 11 sonstigen Proben (Waben, Erde, Holz). Aufgrund der Angaben der Imker in den Anträgen auf Untersuchung sind die Schäden folgenden Kulturen bzw. Ursachen zuzuordnen: Kartoffel 17, Raps 8, Obst 2, übrige Kulturen 7. In 22 Fällen wurde Frevel als Schadensursache vermutet und in 12 Fällen konnten keine Angaben zur Schadensursache gemacht werden. 119 Proben, die im Biotest einen positiven Befund aufwiesen, wurden chemisch untersucht. In den geprüften 36 Bienen-, 78 Pflanzen-, 3 Wachs-, 1 Honig und 1 Erdprobe wurden insgesamt 52 Wirkstoffe und Metabolite festgestellt. 1 Bienenprobe und 4 Pflanzenproben waren ohne Befund.

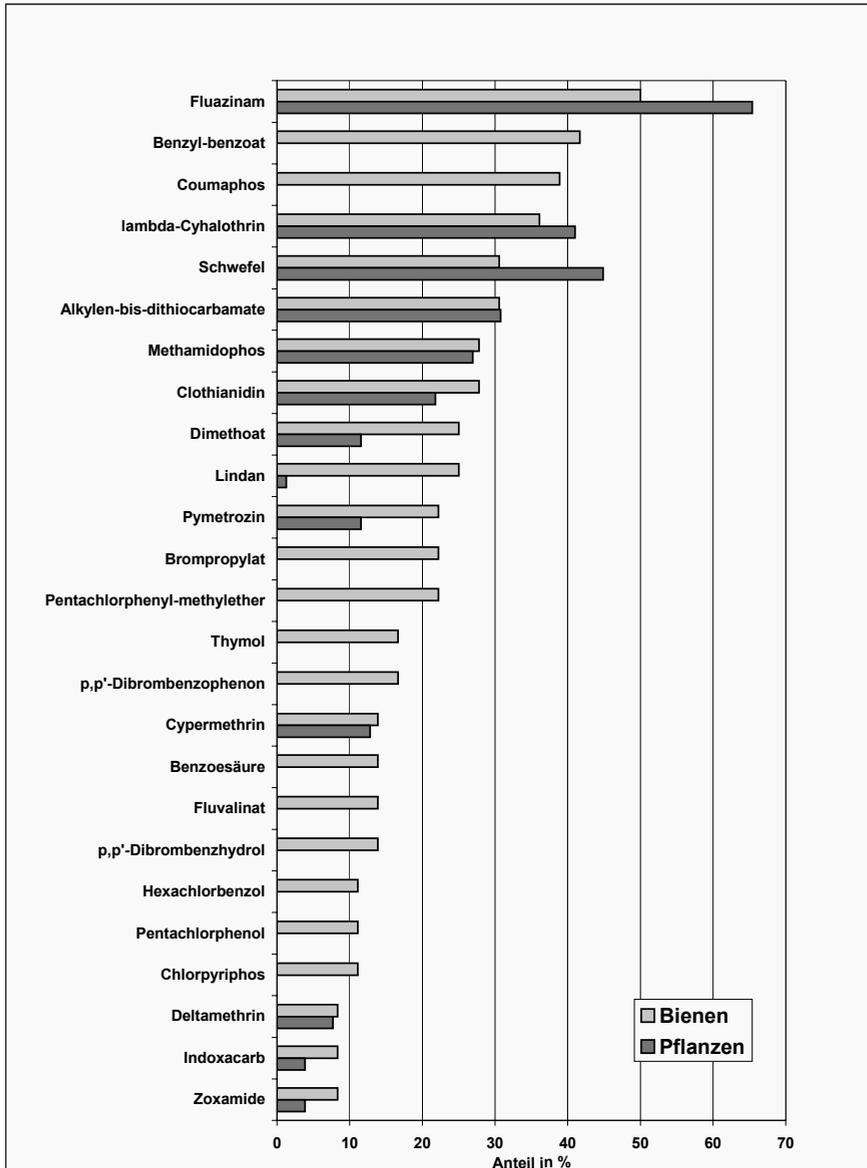


Abb. 22 Zusammenstellung der im Jahre 2006 in Bienen und Pflanzen hauptsächlich festgestellten Wirkstoffe und Metabolite

Die durchschnittliche Anzahl der Wirkstoffe pro Einzelprobe betrug bei Bienen 5,8, bei Pflanzen 3,5 und bei Wachs 7,7. In Abbildung 22 sind die im Jahre 2006 in Bienen und Pflanzen hauptsächlich ermittelten Pflanzenschutzmittelwirkstoffe, geordnet nach der Häufigkeit ihres Auftretens in Bienen, dargestellt. Zu den am häufigsten in Bienen bestimmten Wirkstoffen gehörten im Jahre 2006 Fluazinam (50%), Benzylbenzoat (42%), Coumaphos (39%), lambda-Cyhalothrin (36%), Alkylen-bis-dithiocarbamate und Schwefel (31%), Methamidophos und Clothianidin (28%), Dimethoat und Lindan (25%), Brompropylat, Pymetrozin und Pentachlorphenyl-methylether (22%), p,p'-Dibrombenzophenon und Thymol (1%), Fluvalinat (14%) sowie Pentachlorphenol, Hexachlorbenzol und Chlorpyrifos (11%). In den Pflanzen wurden als Hauptkontaminanten im Jahre 2006 folgende Wirkstoffe ermittelt: Fluazinam (65%), Schwefel (45%), lambda-Cyhalothrin (41%), Alkylen-bis-dithiocarbamate (31%), Methamidophos (27%), Clothianidin (22%); Cypermethrin (13%), Dimethoat, Pymetrozin, Esfenvalerat und Fenvalerat (12%) und alpha-Cypermethrin (10%).

Aus der Zusammenfassung der im Jahre 2006 in Bienenproben ermittelten Wirkstoffgruppen (Abbildung 23) geht hervor, dass Tierarzneimittel, phosphororganische- und Pyrethroid-Insektizide die Hauptkontaminanten ausmachen.

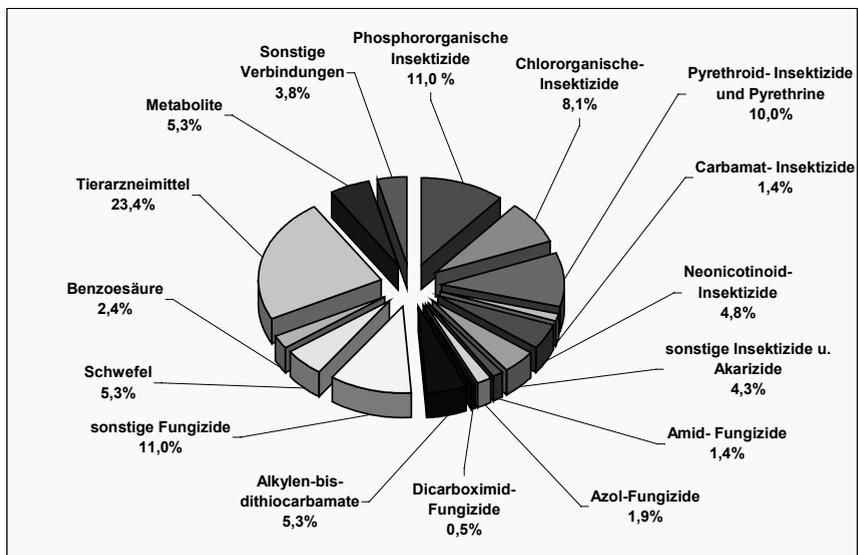


Abb. 23 Zusammenstellung der im Jahre 2006 in Bienen ermittelten Substanzen verschiedener Wirkstoffgruppen

6.1.6 Schadensursachen

In der folgenden Abbildung 24 ist die Verteilung der durchschnittlich gemeldeten Bienenschäden auf die von den Imkern angegebenen Schadensursachen bzw. Kulturen für den Zeitraum von 1995 bis 2006 dargestellt. Nach den Angaben der Imker handelt es sich bei 19% der jährlich gemeldeten Schäden an Bienenvölkern um so genannte Frevelfälle, d.h. die Völker wurden bewusst durch das Einsprühen von Schädlingsbekämpfungsmitteln in die Beuten vergiftet. Im Jahr 2006 betrug dieser Anteil sogar 32%.

Zu weiteren 30% der gemeldeten Schadensfälle wurden von den Imkern keine Angaben zur Schadensursache gemacht. Die biologischen Untersuchungen von zahlreichen Bienenproben belegen, dass in diesen Fällen Bienenkrankheiten und Parasitierung, z.B. durch die Varroa-Milbe, intensiv an der Schadensentstehung beteiligt waren.

Die übrigen 50% der gemeldeten Schäden sind nach den Angaben der Imker auf die Anwendung von Pflanzenschutzmitteln in Raps, Obst, Kartoffeln, Getreide, Ackerbohnen und sonstigen Kulturen zurückzuführen. Die Schäden bei Kartoffeln reduzieren sich bei Herausnahme der Schadensfälle des Jahres 2003 von 17 auf 5%. In der Rubrik „sonstige Kulturen“ sind Kleingärten, öffentliches Grün, Spargel, Gewürzkulturen, Zierpflanzen etc. erfasst.

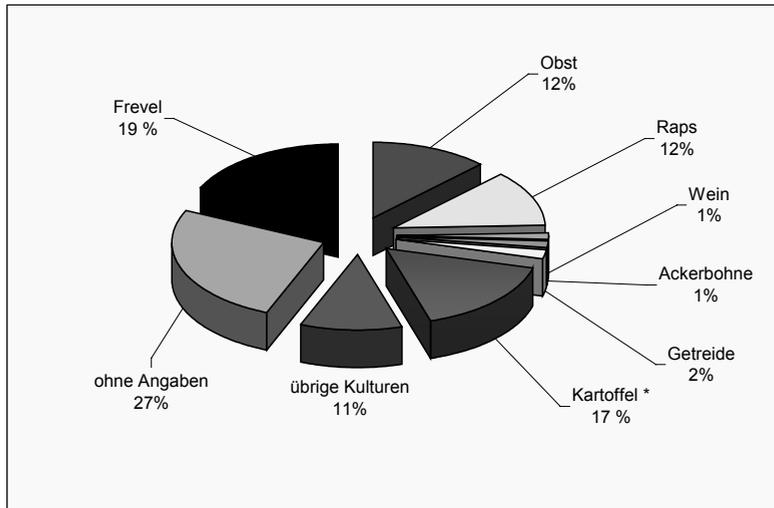


Abb. 24 Zusammenstellung der gemeldeten Schadensursachen nach Kulturen für den Zeitraum von 1995 bis 2006 (Bei Kartoffeln beträgt der Anteil ohne die Schäden aus dem Jahr 2003 5%)

6.1.7 Regionale Verteilung der gemeldeten Schadensfälle

In Tabelle 19 sind die gemeldeten Schadensfälle in der Bundesrepublik in den Jahren 2001 bis 2006 dargestellt. Mit Ausnahme von 2002 wurden allen Untersuchungsjahren die meisten Schadensfälle aus Niedersachsen gemeldet. Im Jahr 2003 wurde infolge der Anwendung von bienengefährlichen Pflanzenschutzmitteln beim Anbau von Speisekartoffeln in Niedersachsen eine sehr große Anzahl von Schadensfällen (133) gemeldet, die sich im Jahr 2004 auf 16 verringerte. Wie in den vorangegangenen Jahren lag Niedersachsen auch im Jahr 2006 bei den Schäden (24) an der Spitze, gefolgt von Bayern (10) und Sachsen (7).

Tab. 19 Verteilung der gemeldeten Schadensfälle in der Bundesrepublik in den Jahren 2001 bis 2006

| Bundesland | 2001 | 2002 | 2003 | 2004 | 2005 | 2006 | gesamt |
|------------------------|------|------|------|------|------|------|--------|
| Niedersachsen | 15 | 9 | 133 | 16 | 23 | 24 | 220 |
| Bayern | 14 | 12 | 3 | 6 | 9 | 10 | 54 |
| Nordrhein-Westfalen | 8 | 8 | 12 | 8 | 3 | 6 | 45 |
| Baden-Württemberg | 7 | 11 | 5 | 7 | 6 | 5 | 41 |
| Sachsen | 4 | 2 | 8 | 4 | 2 | 7 | 27 |
| Sachsen-Anhalt | 4 | 6 | 2 | 5 | 5 | 4 | 26 |
| Hessen | 1 | 3 | 6 | 5 | 5 | 4 | 24 |
| Brandenburg | 6 | 4 | 1 | 2 | 8 | 2 | 23 |
| Thüringen | 7 | 3 | 1 | 3 | 4 | 4 | 22 |
| Mecklenburg-Vorpommern | 3 | 4 | 3 | 3 | 5 | 2 | 20 |
| Rheinland-Pfalz | 5 | 2 | 1 | 2 | 4 | 3 | 17 |
| Schleswig-Holstein | 1 | 1 | 3 | 4 | 2 | 1 | 12 |
| Saarland | - | - | - | 2 | 1 | - | 3 |

6.2 Rückstände in Bienen, Pflanzen und sonstigen Produkten im Zeitraum von 1985 bis 2006

Im Untersuchungszeitraum der letzten 22 Jahre wurden insgesamt 251 Pflanzenschutzmittel-Wirkstoffe, Metabolite, Tierarzneimittel und sonstige Stoffe festgestellt. In Tabelle 20 sind die am häufigsten in Bienen, Pflanzen und anderen Substraten ermittelten Wirkstoffe, die Bienengefährdung der Wirkstoffe, abgeleitet von den Auswirkungen der zugehörigen Pflanzenschutzmittel auf Bienen, der Rang und die Anzahl der Wirkstoffe im Untersuchungszeitraum von 1985 bis 2006 dargestellt. Wegen des langen Untersuchungszeitraumes wurden die Ergebnisse der jährlichen Untersuchungen in Gruppen von je 5 Jahren zusammengefasst.

Zu den am häufigsten detektierten Wirkstoffen gehören die folgenden Substanzen:

- Phosphororganische Insektizide: Parathion, Dimethoat, Parathion-methyl, Phosalon, Chlorpyrifos
- Chlororganische Insektizide: Lindan, HCB, Endosulfan
- Pyrethroid-Insektizide: Cypermethin, lambda-Cyhalothrin, alpha-Cypermethrin, Deltamethrin
- Carbamat-Insektizide: Fenoxycarb, Propoxur, Pirimicarb
- Amid-Fungizide: Prochloraz, Boscalid, Tolyfluanid,
- Azol-Fungizide: Cyproconazol, Flusilazol, Metconazol, Fluquinconazol
- Dicarboximid-Fungizide: Vinclozolin, Iprodion
- Phthalimid-Fungizide: Captan, Folpet
- Sonstige Fungizide: Schwefel, Fluazinam, Diclofluanid
- Tierarzneimittel: Coumaphos, Brompropylat, Fluvalinat, Benzylbenzoat

Als bienengefährlich sind von diesen Substanzen die phosphororganischen Insektizide Dimethoat, Parathion, Parathion-methyl und Chlorpyrifos sowie die Pyrethroid-Insektizide Cypermethrin, alpha-Cypermethrin, lambda-Cyhalothrin eingestuft. Anhand des in Gruppen von je 5 Jahren zusammengefassten zeitlichen Verlaufs der festgestellten Wirkstoffe ist zu erkennen, dass im Untersuchungszeitraum der letzten 22 Jahre beispielsweise die Wirkstoffe Dimethoat, Methamidophos, Cypermethrin, alpha-Cypermethrin, lambda-Cyhalothrin, Fluazinam und Fluvalinat eine steigende Tendenz aufweisen, während die Wirkstoffe Parathion, Azinphos-methyl, Methidathion, Lindan, Hexachlorbenzol, Pentachlorbenzol und Endosulfan einen fallenden Trend zeigen.

Tab. 20 Vorkommen der am häufigsten in Bienen, Pflanzen und anderen Substraten ermittelten Wirkstoffe und Metabolite in Zeitraum von 1985 bis 2006

| Wirkstoff- gruppe | Wirkstoff | Bienengefähr- dung ¹⁾ | Rang | 1985- 2006 | 1985- 1989 | 1990- 1994 | 1995- 1999 | 2000- 2004 | 2005- 2006 |
|--|-------------------|-------------------------------------|------|---------------|---------------|---------------|---------------|---------------|---------------|
| Phosphor- organische Insektizide | Acephat | B1 | 78 | 1 | 1 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| | Azinphos-ethyl | B1 | 55 | 24 | 20 | 4 | 0 | 0 | 0 |
| | Azinphos-methyl | B1 | 36 | 67 | 50 | 14 | 3 | 0 | 0 |
| | Bromophos | B1,B3,B4 | 73 | 6 | 5 | 1 | 0 | 0 | 0 |
| | Bromophos-ethyl | B2 | 74 | 5 | 4 | 1 | 0 | 0 | 0 |
| | Chlorpyrifos | B1,B3 | 29 | 97 | 28 | 15 | 23 | 25 | 6 |
| | Demeton-S-methyl | B1 | 69 | 10 | 4 | 3 | 2 | 1 | 0 |
| | Dialifos | B4 | 43 | 42 | 38 | 4 | 0 | 0 | 0 |
| | Diazinon | B1 | 77 | 2 | 1 | 1 | 0 | 0 | 0 |
| | Dichlorvos | B3 | 55 | 24 | 9 | 2 | 8 | 2 | 3 |
| | Dimethoat | B1,B3 | 8 | 351 | 33 | 25 | 52 | 197 | 44 |
| | Etrimfos | B1 | 78 | 1 | 1 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| | Fenchlorphos | | 77 | 2 | 2 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| | Fenitrothion | | 72 | 7 | 1 | 0 | 2 | 2 | 2 |
| | Malathion | B1 | 78 | 1 | 0 | 1 | 0 | 0 | 0 |
| | Methamidophos | B1 | 30 | 91 | 0 | 0 | 0 | 56 | 35 |
| | Methidathion | B1 | 50 | 30 | 15 | 10 | 5 | 0 | 0 |
| | Omethoat | B1 | 74 | 5 | 1 | 0 | 1 | 1 | 2 |
| | Oxydemeton-methyl | B1 | 65 | 14 | 8 | 0 | 0 | 6 | 0 |
| Parathion | B1 | 7 | 366 | 194 | 81 | 78 | 8 | 5 | |
| Parathion-methyl | B1 | 12 | 293 | 65 | 113 | 83 | 25 | 7 | |
| Phosalon | B4 | 13 | 257 | 52 | 88 | 105 | 12 | 0 | |
| Trichlorfon | B1,B3 | 78 | 1 | 1 | 0 | 0 | 0 | 0 | |
| Trichloronat | | 75 | 4 | 3 | 1 | 0 | 0 | 0 | |
| Chlor- organische Insektizide | Aldrin | | 78 | 1 | 0 | 0 | 1 | 0 | 0 |
| | Chlordan, trans- | | 78 | 1 | 0 | 1 | 0 | 0 | 0 |
| | DDT, o, p'- | | 76 | 3 | 3 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| | DDT, p, p'- | | 72 | 7 | 6 | 1 | 0 | 0 | 0 |
| | Dicofol | B4 | 78 | 1 | 1 | 0 | 0 | 0 | 0 |

| Wirkstoff- gruppe | Wirkstoff | Bienengefähr- dung ¹⁾ | Rang | 1985- 2006 | 1985- 1989 | 1990- 1994 | 1995- 1999 | 2000- 2004 | 2005- 2006 |
|--|----------------------|-------------------------------------|------|---------------|---------------|---------------|---------------|---------------|---------------|
| | Dieldrin | | 77 | 2 | 1 | 0 | 1 | 0 | 0 |
| | Dienochlor | B4 | 78 | 1 | 1 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| | Endosulfan | B4 | 27 | 111 | 49 | 38 | 20 | 4 | 0 |
| | Endrin | B1 | 76 | 3 | 3 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| | HCH, alpha- | | 59 | 20 | 12 | 6 | 0 | 2 | 0 |
| | HCH, beta- | | 76 | 3 | 1 | 0 | 2 | 0 | 0 |
| | HCH, delta- | | 74 | 5 | 4 | 0 | 0 | 1 | 0 |
| | HCH, epsilon- | | 78 | 1 | 1 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| | Heptachlor | | 77 | 2 | 1 | 1 | 0 | 0 | 0 |
| | Hexachlorbenzol | | 9 | 315 | 168 | 63 | 34 | 33 | 17 |
| | Lindan | B1,B3 | 2 | 591 | 308 | 107 | 59 | 96 | 21 |
| | Methoxychlor | B1,B4 | 74 | 5 | 5 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| | Pentachlorphenol | | 22 | 165 | 102 | 26 | 27 | 5 | 5 |
| | Plifenat | | 78 | 1 | 1 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| Pyrethroid- Insektizide und Pyrethrine | Allethrin | | 75 | 4 | 0 | 0 | 4 | 0 | 0 |
| | Cyfluthrin | B3 | 71 | 8 | 3 | 3 | 0 | 2 | 0 |
| | Cyfluthrin, beta- | B2,B3 | 72 | 7 | 0 | 0 | 1 | 4 | 2 |
| | Cyhalothrin, lambda- | B2, B3,B4 | 14 | 226 | 0 | 1 | 12 | 155 | 58 |
| | Cypermethrin | B1 | 11 | 299 | 17 | 8 | 12 | 241 | 21 |
| | Cypermethrin, alpha- | B3,B4 | 26 | 116 | 0 | 0 | 63 | 39 | 14 |
| | Deltamethrin | B2 | 36 | 67 | 24 | 16 | 13 | 5 | 9 |
| | Esfenvalerat | B2 | 60 | 19 | 0 | 0 | 5 | 5 | 9 |
| | Fenvalerat | B1,B2 | 41 | 48 | 10 | 10 | 8 | 11 | 9 |
| | Permethrin | B1 | 64 | 15 | 11 | 0 | 4 | 0 | 0 |
| | Phenothrin | | 77 | 2 | 0 | 0 | 0 | 0 | 2 |
| | Pyrethrine | B1,B3,B4 | 62 | 17 | 9 | 0 | 7 | 1 | 0 |
| | Tetramethrin | | 66 | 13 | 2 | 3 | 6 | 0 | 2 |
| Carbamat- Insektizide | Carbaryl | | 78 | 1 | 0 | 0 | 1 | 0 | 0 |
| | Fenoxycarb | B1 | 24 | 152 | 1 | 21 | 95 | 35 | 0 |
| | Indoxacarb | B4 | 60 | 19 | 0 | 0 | 0 | 2 | 17 |
| | Methiocarb | B1,B3 | 77 | 2 | 2 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| | Pirimicarb | B4 | 46 | 37 | 17 | 2 | 10 | 8 | 0 |
| | Propoxur | | 45 | 38 | 0 | 2 | 30 | 6 | 0 |
| Neonicotinoid- Insektizide | Clothianidin | B1,B3 | 54 | 25 | | | | | 25 |
| sonstige Insektizide und Akarizide | Chlorbenzilat | | 71 | 8 | 8 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| | Clofentezin | B4 | 75 | 4 | 0 | 0 | 4 | 0 | 0 |
| | Diflubenzuron | B4 | 77 | 2 | 0 | 2 | 0 | 0 | 0 |
| | Fenbutatinoxid | B4 | 76 | 3 | 0 | 0 | 3 | 0 | 0 |
| | Fenpyroximate | | 78 | 1 | | | | | 1 |
| | Fipronil | | 74 | 5 | 0 | 0 | 1 | 1 | 3 |
| | Fludioxonil | B3,B4 | 75 | 4 | 0 | 0 | 1 | 1 | 2 |
| | Pymetrozin | B1 | 60 | 19 | 0 | 0 | 0 | 0 | 19 |
| | Spirodiclofen | B1 | 78 | 1 | | | | | 1 |
| | Tebufenozid | B4 | 74 | 5 | 0 | 0 | 0 | 0 | 5 |
| | Tetradifon | B1 | 68 | 11 | 9 | 0 | 0 | 1 | 1 |
| | Triflumuron | B1 | 77 | 2 | 0 | 0 | 2 | 0 | 0 |
| Amid- Fungizide | Boscalid | B4 | 49 | 31 | 0 | 0 | 0 | 8 | 23 |
| | Prochloraz | B1,B3,B4 | 35 | 74 | 22 | 14 | 26 | 8 | 4 |
| | Tolyfluanid | B3,B4 | 52 | 27 | 2 | 4 | 2 | 18 | 1 |
| | Zoxamide | B4 | 60 | 19 | 0 | 0 | 0 | 0 | 19 |

| Wirkstoff- gruppe | Wirkstoff | Bienengefähr- dung ¹⁾ | Rang | 1985- 2006 | 1985- 1989 | 1990- 1994 | 1995- 1999 | 2000- 2004 | 2005- 2006 |
|---------------------------------|-------------------------|-------------------------------------|------|---------------|---------------|---------------|---------------|---------------|---------------|
| Azol- Fungizide | Bitertanol | B4 | 43 | 42 | 14 | 15 | 9 | 3 | 1 |
| | Cyproconazol | B3,B4 | 77 | 2 | 0 | 0 | 2 | 0 | 0 |
| | Difenoconazol | B3,B4 | 40 | 49 | 0 | 0 | 3 | 25 | 21 |
| | Epoxiconazol | B4 | 41 | 48 | 0 | 0 | 27 | 21 | 0 |
| | Fluquinconazol | B3,B4 | 67 | 12 | 0 | 0 | 8 | 4 | 0 |
| | Flusilazol | B4 | 72 | 7 | 0 | 0 | 0 | 4 | 3 |
| | Metconazol | B4 | 70 | 9 | 0 | 0 | 0 | 9 | 0 |
| | Myclobutanil | B4 | 62 | 17 | 0 | 0 | 4 | 8 | 5 |
| | Penconazol | B4 | 39 | 58 | 1 | 29 | 16 | 1 | 11 |
| | Propiconazol | B4 | 43 | 42 | 10 | 5 | 10 | 15 | 2 |
| | Tebuconazol | B3,B4 | 38 | 64 | 0 | 0 | 42 | 22 | 0 |
| | Triadimefon | B4 | 32 | 84 | 49 | 30 | 4 | 1 | 0 |
| Triadimenol | B3,B4 | 56 | 23 | 5 | 13 | 3 | 2 | 0 | |
| Dicarboximid- Fungizide | Iprodion | B3,B4 | 34 | 76 | 10 | 4 | 34 | 25 | 3 |
| | Procymidon | B4 | 53 | 26 | 8 | 15 | 0 | 0 | 3 |
| | Vinclozolin | B4 | 3 | 525 | 205 | 117 | 108 | 93 | 2 |
| Phthalimid- Fungizide | Captafol | B3,B4 | 71 | 8 | 6 | 2 | 0 | 0 | 0 |
| | Captan | B4 | 18 | 210 | 125 | 37 | 36 | 12 | 0 |
| | Folpet | B4 | 31 | 85 | 60 | 12 | 3 | 5 | 5 |
| Alkylen-bis- dithiocarbamate | Maneb, Zineb, Mancozeb, | B4 | 6 | 371 | 1 | 0 | 0 | 289 | 81 |
| | Propineb | | | | | | | | |
| Sonstige Fungizide | Anilazin | B4 | 74 | 5 | 2 | 3 | 0 | 0 | 0 |
| | Azoxystrobin | B4 | 51 | 28 | 0 | 0 | 7 | 19 | 2 |
| | Benzoessäure | B3 | 19 | 206 | 0 | 0 | 3 | 172 | 31 |
| | Biphenyl | | 76 | 3 | 3 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| | Bupirimat | B4 | 72 | 7 | 4 | 1 | 2 | 0 | 0 |
| | Carbendazim | B3,B4 | 70 | 9 | 0 | 0 | 2 | 7 | 0 |
| | Chlorthalonil | B4 | 47 | 36 | 15 | 13 | 4 | 1 | 3 |
| | Cyprodinil | B3,B4 | 67 | 12 | 0 | 0 | 0 | 5 | 7 |
| | Dichlofluanid | B3,B4 | 17 | 213 | 62 | 66 | 71 | 13 | 1 |
| | Dimethomorph | B4 | 42 | 43 | 0 | 0 | 8 | 21 | 14 |
| | Dithianon | B4 | 64 | 15 | 0 | 5 | 10 | 0 | 0 |
| | Fenamidone | B4 | 77 | 2 | | | | | 2 |
| | Fenarimol | B4 | 46 | 37 | 14 | 4 | 4 | 10 | 5 |
| | Fenpropidin | B4 | 77 | 2 | 0 | 0 | 0 | 2 | 0 |
| | Fenpropiomorph | B4 | 55 | 24 | 6 | 3 | 2 | 13 | 0 |
| | Fentinhydroxid | B4 | 78 | 1 | 0 | 0 | 0 | 1 | 0 |
| | Fluazinam | B4 | 5 | 397 | 0 | 0 | 20 | 288 | 89 |
| | Hymexazol | B3 | 78 | 1 | | | | | 1 |
| | Iprovalicarb | B4 | 76 | 3 | 0 | 0 | 0 | 0 | 3 |
| | Kresoxim-methyl | B4 | 55 | 24 | 0 | 0 | 0 | 16 | 8 |
| | Nitrothal-isopropyl | B4 | 68 | 11 | 5 | 4 | 2 | 0 | 0 |
| | Nuarimol | B3,B4 | 78 | 1 | 0 | 0 | 1 | 0 | 0 |
| 2-Phenylphenol | | 70 | 9 | 3 | 0 | 3 | 3 | 0 | |
| Propamocarb | B4 | 63 | 16 | 0 | 0 | 0 | 15 | 1 | |
| Pyrazophos | B1,B3 | 61 | 18 | 9 | 3 | 4 | 0 | 2 | |
| Pyrifenox | B4 | 75 | 4 | 0 | 0 | 4 | 0 | 0 | |
| Pyrimethanil | B3,B4 | 69 | 10 | 0 | 0 | 0 | 6 | 4 | |
| Quintozen | B3 | 60 | 19 | 16 | 2 | 1 | 0 | 0 | |

| Wirkstoff- gruppe | Wirkstoff | Bienengefähr- dung ¹⁾ | Rang | 1985- 2006 | 1985- 1989 | 1990- 1994 | 1995- 1999 | 2000- 2004 | 2005- 2006 |
|---------------------------------------|---------------------------------|-------------------------------------|------|---------------|---------------|---------------|---------------|---------------|---------------|
| | Quinoxifen | B4 | 64 | 15 | 0 | 0 | 0 | 10 | 5 |
| | Schwefel | | 1 | 1609 | 417 | 279 | 336 | 466 | 111 |
| | Spiroxamin | B4 | 75 | 4 | 0 | 0 | 0 | 0 | 4 |
| | Tecnazen | | 72 | 7 | 1 | 0 | 6 | 0 | 0 |
| | Thiophanat-methyl | B4 | 74 | 5 | 0 | 0 | 5 | 0 | 0 |
| | Trifloxystrobin | B4 | 70 | 9 | 0 | 0 | 0 | 0 | 9 |
| | Triforin | B4 | 76 | 3 | 0 | 3 | 0 | 0 | 0 |
| Carbamat- Herbizide | EPTC | B3 | 78 | 1 | 0 | 1 | 0 | 0 | 0 |
| | Sweep | | 78 | 1 | 0 | 1 | 0 | 0 | 0 |
| | Triallat | B3,B4 | 69 | 10 | 3 | 5 | 2 | 0 | 0 |
| Carbonsäure- derivat- Herbizide | 2,4,5-T | B4 | 77 | 2 | 2 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| | 2,4,5-T-iso-octylester | | 78 | 1 | 1 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| | 2,4-D | B3,B4 | 78 | 1 | 0 | 1 | 0 | 0 | 0 |
| | Bifenox | B4 | 66 | 13 | 3 | 6 | 4 | 0 | 0 |
| | Bromoxynil | B4 | 57 | 22 | 5 | 6 | 7 | 4 | 0 |
| | Bromoxynil-methylether | | 78 | 1 | 0 | 1 | 0 | 0 | 0 |
| | Bromoxynil-octanoat | | 77 | 2 | 0 | 2 | 0 | 0 | 0 |
| | Diclobenil | | 64 | 15 | 4 | 8 | 3 | 0 | 0 |
| | Dichlorprop | B4 | 77 | 2 | 2 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| | Fluazifop-butyl | B4 | 77 | 2 | 0 | 0 | 0 | 1 | 1 |
| | Fluroxypyr-meptyl | B4 | 66 | 13 | 0 | 7 | 4 | 2 | 0 |
| | Ioxynil-octanoat | | 65 | 14 | 5 | 5 | 4 | 0 | 0 |
| | Ioxynil | B4 | 70 | 9 | 1 | 3 | 5 | 0 | 0 |
| | Ioxynil-methylether | | 77 | 2 | 1 | 0 | 1 | 0 | 0 |
| | MCPA | B3,B4 | 76 | 3 | 2 | 1 | 0 | 0 | 0 |
| | Mecoprop | B3,B4 | 78 | 1 | 0 | 0 | 1 | 0 | 0 |
| | Propyzamid | B3,B4 | 58 | 21 | 0 | 4 | 8 | 9 | 0 |
| Harnstoff- Herbizide | Diuron | B4 | 73 | 6 | 2 | 4 | 0 | 0 | 0 |
| | Isoproturon | B4 | 73 | 6 | 0 | 1 | 5 | 0 | 0 |
| | Linuron | B3,B4 | 78 | 1 | 1 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| Triazin- Herbizide | Atrazin | B4 | 77 | 2 | 2 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| | Metribuzin | B4 | 71 | 8 | 0 | 0 | 0 | 1 | 7 |
| | Simazin | B4 | 74 | 5 | 4 | 1 | 0 | 0 | 0 |
| | Terbutylazin | B4 | 77 | 2 | 0 | 1 | 1 | 0 | 0 |
| sonstige Herbizide | Benzoylprop-ethyl | B4 | 77 | 2 | 2 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| | Bromacil | B4 | 50 | 30 | 20 | 6 | 4 | 0 | 0 |
| | Clomazon | B3,B4 | 78 | 1 | 0 | 0 | 0 | 0 | 1 |
| | Diflufenican | B4 | 69 | 10 | 0 | 0 | 9 | 0 | 1 |
| | Dinoseb | B1 | 78 | 1 | 1 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| | Ethofumesat | B4 | 75 | 4 | 0 | 2 | 2 | 0 | 0 |
| | Flufenazet | B3,B4 | 78 | 1 | 0 | 0 | 0 | 1 | 0 |
| | Glyphosat | B4 | 75 | 4 | 0 | 0 | 0 | 4 | 0 |
| | Oxadiazon | | 77 | 2 | 0 | 0 | 2 | 0 | 0 |
| | Pendimethalin | B4 | 70 | 9 | 3 | 2 | 4 | 0 | 0 |
| | Trifluralin | B3 | 57 | 22 | 3 | 3 | 5 | 9 | 2 |
| Tierarzneimittel | Benzylbenzoat ²⁾ | | 23 | 164 | 8 | 3 | 28 | 90 | 35 |
| | Brompropylat ³⁾ | | 10 | 310 | 118 | 77 | 53 | 37 | 25 |
| | Cekafix-Wirkstoff ³⁾ | | 75 | 4 | 0 | 0 | 4 | 0 | 0 |
| | Coumaphos ³⁾ | | 4 | 421 | 70 | 98 | 126 | 90 | 37 |

| Wirkstoff- gruppe | Wirkstoff | Bienengefähr- dung ¹⁾ | Rang | 1985- 2006 | 1985- 1989 | 1990- 1994 | 1995- 1999 | 2000- 2004 | 2005- 2006 |
|--------------------------|--|-------------------------------------|------|---------------|---------------|---------------|---------------|---------------|---------------|
| | p-Dichlorbenzol ⁴⁾ | | 67 | 12 | 7 | 2 | 3 | 0 | 0 |
| | Fluvalinat ³⁾ | | 21 | 191 | 3 | 34 | 66 | 67 | 21 |
| | N,N-Diethyl-meta-toluamid ⁵⁾ | | 57 | 22 | 10 | 0 | 1 | 11 | 0 |
| | N,N-Dimethyl-meta-toluamid ⁵⁾ | | 78 | 1 | 1 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| | Naphthalin ⁶⁾ | | 64 | 15 | 11 | 0 | 0 | 3 | 1 |
| | Nicotin ²⁾ | | 74 | 5 | 1 | 0 | 0 | 4 | 0 |
| | Phenol ⁷⁾ | | 43 | 42 | 36 | 5 | 0 | 1 | 0 |
| | Thymol ⁸⁾ | | 58 | 21 | 3 | 0 | 0 | 5 | 13 |
| Metabolite | Aldicarb-sulfon ⁹⁾ | | 78 | 1 | 0 | 0 | 1 | 0 | 0 |
| | 4-Brom-2,5-dichlorphenol ¹⁰⁾ | | 58 | 21 | 9 | 1 | 10 | 1 | 0 |
| | cis-1,2,3,6-Tetrahydrophthalamid ¹¹⁾ | | 75 | 4 | 0 | 0 | 0 | 4 | 0 |
| | DDD, o, p'- ¹²⁾ | | 77 | 2 | 2 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| | DDD, p, p'- ¹²⁾ | | 77 | 2 | 2 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| | DDE, p, p'- ¹²⁾ | | 76 | 3 | 2 | 0 | 1 | 0 | 0 |
| | Demethon-S-methyl-sulfon ¹³⁾ | | 59 | 20 | 11 | 4 | 0 | 5 | 0 |
| | Dibrombenzhydrol, p,p'- ¹⁴⁾ | | 25 | 120 | 70 | 31 | 9 | 2 | 8 |
| | Dibrombenzophenon, p,p'- ¹⁴⁾ | | 16 | 220 | 110 | 55 | 33 | 9 | 13 |
| | Dichlorbenzophenon, p,p'- ¹⁵⁾ | | 50 | 30 | 20 | 1 | 5 | 2 | 2 |
| | Dichlorphenol, 2,4- ¹⁶⁾ | | 44 | 40 | 32 | 6 | 0 | 2 | 0 |
| | Endosulfan-diol ¹⁷⁾ | | 78 | 1 | 1 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| | Endosulfan-ether ¹⁷⁾ | | 67 | 12 | 4 | 2 | 3 | 3 | 0 |
| | Endosulfan-lacton ¹⁷⁾ | | 72 | 7 | 2 | 3 | 2 | 0 | 0 |
| | Endosulfan-sulfat ¹⁷⁾ | | 28 | 99 | 35 | 33 | 30 | 1 | 0 |
| | Heptachlorepoxyd ¹⁸⁾ | | 78 | 1 | 0 | 0 | 1 | 0 | 0 |
| | Paraoxon ¹⁹⁾ | | 33 | 79 | 42 | 19 | 17 | 1 | 0 |
| | Pentachloranilin ²⁰⁾ | | 74 | 5 | 5 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| | Pentachlorphenyl-methylether ²¹⁾ | | 15 | 225 | 100 | 43 | 26 | 44 | 12 |
| | Pirimicarb-desmethyl ²²⁾ | | 73 | 6 | 6 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| | Pirimicarb-desmethyl-formamid ²²⁾ | | 76 | 3 | 3 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| | Tetrachlorphenol, 2,3,5,6- ²³⁾ | | 69 | 10 | 8 | 0 | 0 | 2 | 0 |
| | Trichlorphenol, 2,3,5- ²³⁾ | | 56 | 23 | 2 | 0 | 13 | 8 | 0 |
| | Trichlorphenol, 2,4, 6- ²³⁾ | | 20 | 198 | 66 | 25 | 60 | 38 | 9 |
| | Trichlorphenol, 2,4,5- ²³⁾ | | 60 | 19 | 13 | 4 | 0 | 2 | 0 |
| Sonstige Verbindungen | 2,6-di-tert.-Butyl-4-methylphenol ²⁴⁾ | | 37 | 65 | 26 | 0 | 2 | 36 | 1 |
| | Fenfluthrin ²⁵⁾ | | 78 | 1 | 1 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| | 3-Indolessigsäure ²⁶⁾ | | 75 | 4 | 3 | 1 | 0 | 0 | 0 |
| | 3-Indolpropionsäure ²⁶⁾ | | 78 | 1 | 1 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| | Dichlor-nitrobenzol, 2,4- | | 48 | 35 | 0 | 16 | 17 | 2 | 0 |
| | Dichlor-nitrobenzol, 3,5- | | 50 | 30 | 0 | 13 | 15 | 2 | 0 |
| | Kresol, p-chlor -meta ²⁷⁾ | | 68 | 11 | 10 | 1 | 0 | 0 | 0 |
| | Octachlordibenzo, p-dioxin | | 76 | 3 | 0 | 0 | 3 | 0 | 0 |
| | PCB ²⁸⁾ | | 50 | 30 | 16 | 3 | 4 | 6 | 1 |
| | Pentachlorbenzol ²⁹⁾ | | 62 | 17 | 14 | 0 | 1 | 0 | 2 |

- ¹⁾ Bienengefährdung der Wirkstoffe, abgeleitet von der Auswirkungen der zugehörigen Pflanzenschutzmittel auf Bienen.
- ²⁾ Die Verbindung ist kein Pflanzenschutzmittel-Wirkstoff. Sie wird zur Abwehr von Insekten und Milben verwendet.
- ³⁾ Die Verbindung wird zur Bekämpfung der Varroa-Milbe eingesetzt.
- ⁴⁾ Die Verbindung ist kein Pflanzenschutzmittel-Wirkstoff, sie wird u.a. zur Abwehr von Motten eingesetzt. p-Dichlorbenzol hat insektizide Eigenschaften.
- ⁵⁾ Die Verbindung ist kein Pflanzenschutzmittel-Wirkstoff. Sie wird zur Abwehr von Insekten verwendet.
- ⁶⁾ Die Verbindung ist kein Pflanzenschutzmittel-Wirkstoff. Sie wird zur Abwehr von Motten verwendet; Naphthalin kommt außerdem als Naturstoff in manchen Pflanzenarten vor.
- ⁷⁾ Die Verbindung ist kein Pflanzenschutzmittel-Wirkstoff. Sie wird als Desinfektionsmittel und zur Bekämpfung der Varroa-Milbe verwendet. Außerdem kommt Phenol als Naturstoff in manchen Pflanzenarten vor.
- ⁸⁾ Die Verbindung ist kein Pflanzenschutzmittel-Wirkstoff. Sie wird als Desinfektionsmittel und zur Bekämpfung der Varroa-Milbe verwendet.
- ⁹⁾ Die Verbindung kann als Metabolit von Alidcarb auftreten.
- ¹⁰⁾ Die Verbindung kann als Metabolit von Bromophos, Bromophos-ethyl und von Leptophos auftreten
- ¹¹⁾ Die Verbindung kann als Metabolit von Captan auftreten.
- ¹²⁾ Die Verbindungen können als Metaboliten von DDT auftreten.
- ¹³⁾ Die Verbindung kann als Metabolit von Demeton-S-methyl auftreten.
- ¹⁴⁾ Die Verbindungen können bei Anwendung von Brompropylat-Präparaten im Zusammenhang mit der Bekämpfung der Varroa-Milbe gebildet werden.
- ¹⁵⁾ Die Verbindung ist kein Pflanzenschutzmittel-Wirkstoff. Sie kann u.a. auch als Metabolit sehr unterschiedlicher Pflanzenschutzmittel auftreten, beispielsweise aus DDT, Dicofol, Chlorbenzilat, Chlorpropylat.
- ¹⁶⁾ Die Verbindung kann u.a. aus 2,4-D gebildet werden.
- ¹⁷⁾ Die Verbindungen können als Metabolite von Endosulfan auftreten.
- ¹⁸⁾ Die Verbindung kann als Metabolit von Heptachlor auftreten.
- ¹⁹⁾ Die Verbindung kann als Metabolit von Parathion auftreten.
- ²⁰⁾ Die Verbindung kann als Metabolit von Quintozen auftreten.
- ²¹⁾ Die Verbindung kann als Metabolit von Pentachlorphenol auftreten.
- ²²⁾ Die Verbindungen können als Metabolit von Pirimicarb auftreten.
- ²³⁾ Die niederschlorierten Phenole sind keine Pflanzenschutzmittel-Wirkstoffe. Sie können als Begleitstoffe von technischem Pentachlorphenol vorkommen. Einige Vertreter dieser Verbindungsklasse können auch als Metabolite verschiedener Pflanzenschutzmittel-Wirkstoffe auftreten, beispielsweise 2,4-Dichlorphenol aus 2,4-D, 2,4,5-Trichlorphenol aus 2,4,5-T, 2,4,6-Trichlorphenol aus Prochloraz.
- ²⁴⁾ 2,6-di-tert.-Butyl-4-methylphenol ist kein Pflanzenschutzmittel-Wirkstoff. Es wird als Antioxidationsmittel bei der Herstellung von Pflanzenschutzmittel-Präparaten eingesetzt.
- ²⁵⁾ Die Verbindung ist kein Pflanzenschutzmittel-Wirkstoff. Es handelt sich um ein Pyrethroid-Insektizid, dessen Zubereitungen als Entwesungsmittel zur Bekämpfung von Ungeziefer in Stall und Haushalt verwendet wurden.
- ²⁶⁾ Die Verbindung ist ein Bewurzelungshormon.
- ²⁷⁾ Die Verbindung ist kein Pflanzenschutzmittel-Wirkstoff. Die chlorierten Kresole werden u.a. als Desinfektionsmittel verwendet.
- ²⁸⁾ Die polychlorierten Biphenyle sind keine Pflanzenschutzmittel-Wirkstoffe und auch nicht deren Abkömmlinge.
- ²⁹⁾ Die Verbindung kann als Metabolit von Lindan auftreten.

6.2.1 Rückstände in Bienen

In Tabelle 21 sind die im Zeitraum von 1985 bis 2006 in Bienen nachgewiesenen Rückstände in alphabetischer Reihenfolge zusammengestellt. In den Bienenproben wurden dabei insgesamt 187 Pflanzenschutzmittel-Wirkstoffe, Tierarzneimittel, Metabolite und sonstige Stoffe festgestellt.

Zu den häufigsten Wirkstoffen gehören in fallender Reihenfolge: Schwefel (69%), Lindan (35%), Coumaphos (33%), Brompropylat (23%), Vinclozolin und Dimethoat (21%), Hexachlorbenzol (19%), Parathion-methyl und p,p'-Dibrombenzophenon (18%), Parathion (17%), Fluazinam (15%), Benzoesäure (14%), Pentachlorphenyl-methylether, Benzylbenzoat und Fluvalinat (13%), Phosalon (11%) und Alkylen-bis-dithiocarbamate, 2,4,6-Trichlorphenol und p,p'-Dibrombenzhydrol 10%. Von diesen Wirkstoffen sind die Präparate der phosphor-organischen Insektizide Dimethoat, Parathion-methyl, Parathion ebenso auch Lindan als bienengefährlich eingestuft.

Tab. 21 Verzeichnis der in den Jahren 1985 bis 2006 in Bienen ermittelten Wirkstoffe in alphabetischer Reihenfolge

| Nr. | Wirkstoff | Σ Biene | Rang | 1985- 1989 | 1990- 1994 | 1995- 1999 | 2000- 2004 | 2005- 2006 |
|-----|-----------------------------------|-------------------|------|---------------|---------------|---------------|---------------|---------------|
| 1 | 2,6-di-tert.-Butyl-4-methylphenol | 36 | 30 | 12 | 0 | 1 | 23 | 0 |
| 2 | 2-Phenylphenol | 8 | 54 | 3 | 0 | 3 | 2 | 0 |
| 3 | 3-Indolessigsäure | 4 | 58 | 3 | 1 | 0 | 0 | 0 |
| 4 | 3-Indolpropionsäure | 1 | 61 | 1 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| 5 | 4-Brom-2,5-dichlorphenol | 16 | 46 | 5 | 1 | 9 | 1 | 0 |
| 6 | 4-Brom-3,5-dichlorphenol | 1 | 61 | 0 | 0 | 0 | 1 | 0 |
| 7 | 4-Brombenzoesäure-isopropylester | 1 | 61 | 1 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| 8 | Acephat | 1 | 61 | 1 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| 9 | Aldrin | 1 | 61 | 0 | 0 | 1 | 0 | 0 |
| 10 | Alkylen-bis-dithiocarbamate | 118 | 17 | 0 | 0 | 0 | 97 | 21 |
| 11 | Allethrin | 2 | 60 | 0 | 0 | 2 | 0 | 0 |
| 12 | Atrazin | 2 | 60 | 2 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| 13 | Azinphos-methyl | 37 | 29 | 32 | 4 | 1 | 0 | 0 |
| 14 | Azoxystrobin | 12 | 50 | 0 | 0 | 4 | 8 | 0 |
| 15 | Benzoessäure | 151 | 12 | 0 | 0 | 3 | 123 | 25 |
| 16 | Benzoylprop-ethyl | 2 | 60 | 2 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| 17 | Benzylalkohol | 1 | 61 | 0 | 0 | 0 | 1 | 0 |
| 18 | Benzylbenzoat | 144 | 13 | 8 | 3 | 27 | 76 | 30 |
| 19 | Bifenox | 5 | 57 | 2 | 1 | 2 | 0 | 0 |
| 20 | Biphenyl | 1 | 61 | 1 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| 21 | Bitertanol | 9 | 53 | 6 | 2 | 1 | 0 | 0 |
| 22 | Boscalid | 11 | 51 | 0 | 0 | 0 | 3 | 8 |
| 23 | Bromacil | 24 | 39 | 16 | 4 | 4 | 0 | 0 |
| 24 | Bromophos | 2 | 60 | 1 | 1 | 0 | 0 | 0 |
| 25 | Bromophos-ethyl | 5 | 57 | 4 | 1 | 0 | 0 | 0 |
| 26 | Bromoxynil | 19 | 43 | 5 | 3 | 7 | 4 | 0 |
| 27 | Brompropylat | 250 | 4 | 114 | 63 | 38 | 19 | 16 |
| 28 | Bupirimat | 2 | 60 | 1 | 1 | 0 | 0 | 0 |
| 29 | Captan | 83 | 21 | 54 | 10 | 16 | 3 | 0 |
| 30 | Carbendazim | 3 | 59 | 0 | 0 | 1 | 2 | 0 |
| 31 | Carvacrol | 1 | 61 | 1 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| 32 | Cekafix | 3 | 59 | 0 | 0 | 3 | 0 | 0 |
| 33 | Chlorbenzilat | 3 | 59 | 3 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| 34 | Chlordan, trans | 1 | 61 | 0 | 1 | 0 | 0 | 0 |
| 35 | Chlorpyrifos | 66 | 25 | 18 | 9 | 14 | 19 | 6 |
| 36 | Chlorthalonil | 12 | 50 | 4 | 6 | 2 | 0 | 0 |
| 37 | Clomazon | 1 | 61 | 0 | 0 | 0 | 0 | 1 |
| 38 | Clothianidin | 10 | 52 | 0 | 0 | 0 | 0 | 10 |
| 39 | Coumaphos | 361 | 3 | 66 | 85 | 106 | 77 | 27 |
| 40 | Coumarin | 1 | 61 | 0 | 1 | 0 | 0 | 0 |
| 41 | Cyfluthrin | 2 | 60 | 1 | 1 | 0 | 0 | 0 |
| 42 | Cyfluthrin, beta | 2 | 60 | 0 | 0 | 0 | 1 | 1 |
| 43 | Cyhalothrin, lambda | 79 | 22 | 0 | 1 | 5 | 58 | 15 |
| 44 | Cypermethrin | 95 | 20 | 7 | 2 | 5 | 76 | 5 |
| 45 | Cypermethrin, alpha | 50 | 26 | 0 | 0 | 36 | 13 | 1 |
| 46 | Cyproconazol | 2 | 60 | 0 | 0 | 2 | 0 | 0 |
| 47 | Cyprodinil | 3 | 59 | 0 | 0 | 0 | 0 | 3 |

| Nr. | Wirkstoff | Σ Biene | Rang | 1985- 1989 | 1990- 1994 | 1995- 1999 | 2000- 2004 | 2005- 2006 |
|-----|---------------------------------|-------------------|------|---------------|---------------|---------------|---------------|---------------|
| 48 | DDT, p,p'- | 3 | 59 | 3 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| 49 | HCH, alpha- | 11 | 51 | 7 | 3 | 0 | 1 | 0 |
| 50 | HCH, delta- | 3 | 59 | 2 | 0 | 0 | 1 | 0 |
| 51 | HCH, epsilon- | 1 | 61 | 1 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| 52 | Deltamethrin | 19 | 43 | 7 | 2 | 5 | 2 | 3 |
| 53 | Demethon-S-methyl-sulfon | 6 | 56 | 4 | 0 | 0 | 2 | 0 |
| 54 | Demeton-S-methyl | 8 | 54 | 2 | 3 | 2 | 1 | 0 |
| 55 | Dialifos | 25 | 37 | 23 | 2 | 0 | 0 | 0 |
| 56 | Diazinon | 1 | 61 | 1 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| 57 | Dibrombenzhydrol, p,p'- | 108 | 19 | 66 | 27 | 7 | 2 | 6 |
| 58 | Dibrombenzophenon, p,p'- | 191 | 9 | 105 | 47 | 26 | 7 | 6 |
| 59 | Diclobenil | 10 | 52 | 3 | 4 | 3 | 0 | 0 |
| 60 | Dichlofluanid | 70 | 23 | 20 | 21 | 21 | 8 | 0 |
| 61 | Dichloranilin, 3,5- | 1 | 61 | 1 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| 62 | Dichlorbenzophenon, p,p'- | 16 | 46 | 11 | 0 | 3 | 1 | 1 |
| 63 | Dichlor-nitrobenzol, 2,3- | 9 | 53 | 0 | 0 | 9 | 0 | 0 |
| 64 | Dichlor-nitrobenzol, 2,4- | 18 | 44 | 0 | 11 | 7 | 0 | 0 |
| 65 | Dichlor-nitrobenzol, 2,5- | 17 | 45 | 0 | 14 | 3 | 0 | 0 |
| 66 | Dichlor-nitrobenzol, 3,4- | 2 | 60 | 0 | 1 | 1 | 0 | 0 |
| 67 | Dichlor-nitrobenzol, 3,5- | 19 | 43 | 0 | 9 | 10 | 0 | 0 |
| 68 | Dichlorphenol, 2,4- | 39 | 28 | 31 | 6 | 0 | 2 | 0 |
| 69 | Dichlorphenol, 2,5- | 2 | 60 | 2 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| 70 | Dichlorphenol, 2,6- | 1 | 61 | 1 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| 71 | Dichlorphenyl-methylether, 2,5- | 1 | 61 | 1 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| 72 | Dichlorvos | 13 | 49 | 3 | 0 | 7 | 2 | 1 |
| 73 | Dicofol | 1 | 61 | 1 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| 74 | Dieldrin | 1 | 61 | 0 | 0 | 1 | 0 | 0 |
| 75 | Difenoconazol | 22 | 40 | 0 | 0 | 1 | 14 | 7 |
| 76 | Diflufenican | 2 | 60 | 0 | 0 | 1 | 0 | 1 |
| 77 | Dimethoat | 224 | 6 | 26 | 18 | 37 | 128 | 15 |
| 78 | Dimethomorph | 9 | 53 | 0 | 0 | 3 | 3 | 3 |
| 79 | Dimethyl-trisulfid | 1 | 61 | 1 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| 80 | Diuron | 4 | 58 | 2 | 2 | 0 | 0 | 0 |
| 81 | Endosulfan | 35 | 31 | 18 | 13 | 4 | 0 | 0 |
| 82 | Endosulfan-ether | 4 | 58 | 1 | 1 | 1 | 1 | 0 |
| 83 | Endosulfan-lacton | 2 | 60 | 1 | 1 | 0 | 0 | 0 |
| 84 | Endosulfan-sulfat | 32 | 33 | 15 | 11 | 6 | 0 | 0 |
| 85 | Epoxiconazol | 20 | 42 | 0 | 0 | 12 | 7 | 1 |
| 86 | Esfenvalerat | 3 | 59 | 0 | 0 | 3 | 0 | 0 |
| 87 | Etrimfos | 1 | 61 | 1 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| 88 | Famoxadone | 2 | 60 | 0 | 0 | 0 | 0 | 2 |
| 89 | Fenamidone | 1 | 61 | 0 | 0 | 0 | 0 | 1 |
| 90 | Fenarimol | 14 | 48 | 8 | 1 | 2 | 3 | 0 |
| 91 | Fenfluthrin | 1 | 61 | 1 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| 92 | Fenitrothion | 7 | 55 | 1 | 0 | 2 | 2 | 2 |
| 93 | Fenoxycarb | 67 | 24 | 0 | 10 | 42 | 15 | 0 |
| 94 | Fenpropidin | 1 | 61 | 0 | 0 | 0 | 1 | 0 |
| 95 | Fenpyroximate | 1 | 61 | 0 | 0 | 0 | 0 | 1 |
| 96 | Fenvalerat | 21 | 41 | 4 | 2 | 7 | 8 | 0 |

| Nr. | Wirkstoff | Σ Biene | Rang | 1985- 1989 | 1990- 1994 | 1995- 1999 | 2000- 2004 | 2005- 2006 |
|-----|------------------------------|-------------------|------|---------------|---------------|---------------|---------------|---------------|
| 97 | Fipronil | 4 | 58 | 0 | 0 | 1 | 1 | 2 |
| 98 | Fluazinam | 158 | 11 | 0 | 0 | 8 | 130 | 20 |
| 99 | Fluroxypyr-meptyl | 1 | 61 | 0 | 1 | 0 | 0 | 0 |
| 100 | Fluquinconazol | 6 | 56 | 0 | 0 | 4 | 2 | 0 |
| 101 | Flusilazol | 2 | 60 | 0 | 0 | 0 | 1 | 1 |
| 102 | Fluvalinat | 139 | 15 | 2 | 27 | 56 | 41 | 13 |
| 103 | Folpet | 19 | 43 | 18 | 1 | 0 | 0 | 0 |
| 104 | Glyphosat | 2 | 60 | 0 | 0 | 0 | 2 | 0 |
| 105 | Guajakol | 1 | 61 | 1 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| 106 | Heptachlor | 1 | 61 | 0 | 1 | 0 | 0 | 0 |
| 107 | Hexachlorbenzol | 210 | 7 | 117 | 46 | 13 | 25 | 9 |
| 108 | Hymexazol | 1 | 61 | 0 | 0 | 0 | 0 | 1 |
| 109 | Indoxacarb | 7 | 55 | 0 | 0 | 0 | 1 | 6 |
| 110 | Ioxinyl-octanoat | 2 | 60 | 0 | 0 | 2 | 0 | 0 |
| 111 | Ioxynil | 1 | 61 | 1 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| 112 | Iprodion | 29 | 35 | 5 | 3 | 17 | 3 | 1 |
| 113 | Kresol, p-chlor -meta | 7 | 55 | 6 | 1 | 0 | 0 | 0 |
| 114 | Kresoxim-methyl | 5 | 57 | 0 | 0 | 0 | 4 | 1 |
| 115 | Lindan | 379 | 2 | 183 | 68 | 42 | 71 | 15 |
| 116 | m-Dichlorbenzol | 1 | 61 | 1 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| 117 | Metconazol | 3 | 59 | 0 | 0 | 0 | 3 | 0 |
| 118 | Methamidophos | 32 | 33 | 0 | 0 | 0 | 22 | 10 |
| 119 | Methidathion | 12 | 50 | 8 | 3 | 1 | 0 | 0 |
| 120 | Methoxychlor | 5 | 57 | 5 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| 121 | Myclobutanil | 3 | 59 | 0 | 0 | 1 | 2 | 0 |
| 122 | N,N-Diethyl-meta-toluamid | 17 | 45 | 6 | 0 | 1 | 10 | 0 |
| 123 | N,N-Dimethyl-meta-toluamid | 1 | 61 | 1 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| 124 | Naphthalin | 14 | 48 | 10 | 0 | 0 | 3 | 1 |
| 125 | Nicotin | 5 | 57 | 1 | 0 | 0 | 4 | 0 |
| 126 | Nitrothal-isopropyl | 5 | 57 | 3 | 2 | 0 | 0 | 0 |
| 127 | Octachlordibenzo-p-dioxin | 2 | 60 | 0 | 0 | 2 | 0 | 0 |
| 128 | Oxydemeton-methyl | 4 | 58 | 1 | 0 | 0 | 3 | 0 |
| 129 | Paraoxon | 41 | 27 | 26 | 7 | 8 | 0 | 0 |
| 130 | Parathion | 181 | 10 | 101 | 30 | 41 | 4 | 5 |
| 131 | Parathion-methyl | 193 | 8 | 46 | 70 | 55 | 15 | 7 |
| 132 | PCB 's | 25 | 38 | 14 | 3 | 3 | 5 | 0 |
| 133 | p-Dichlorbenzol | 8 | 54 | 7 | 1 | 0 | 0 | 0 |
| 134 | Penconazol | 9 | 53 | 0 | 5 | 1 | 0 | 3 |
| 135 | Pendimethalin | 3 | 59 | 0 | 1 | 2 | 0 | 0 |
| 136 | Pentachloranilin | 3 | 59 | 3 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| 137 | Pentachlorbenzol | 10 | 52 | 9 | 0 | 1 | 0 | 0 |
| 138 | Pentachlorphenol | 141 | 14 | 80 | 26 | 25 | 6 | 4 |
| 139 | Pentachlorphenyl-methylether | 144 | 13 | 62 | 21 | 18 | 31 | 12 |
| 140 | Permethrin | 8 | 54 | 5 | 0 | 3 | 0 | 0 |
| 141 | Phenol | 31 | 34 | 26 | 4 | 0 | 1 | 0 |
| 142 | Phenothrin | 1 | 61 | 0 | 0 | 0 | 0 | 1 |
| 143 | Phosalon | 126 | 16 | 29 | 48 | 46 | 3 | 0 |
| 144 | Piperonyl-butoxid | 5 | 57 | 1 | 0 | 2 | 2 | 0 |
| 145 | Pirimicarb | 5 | 57 | 3 | 0 | 1 | 1 | 0 |

| Nr. | Wirkstoff | Σ | | 1985- 1989 | 1990- 1994 | 1995- 1999 | 2000- 2004 | 2005- 2006 |
|-----|--|----------|------|---------------|---------------|---------------|---------------|---------------|
| | | Biene | Rang | | | | | |
| 146 | Plifenat | 1 | 61 | 1 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| 147 | Prochloraz | 35 | 31 | 11 | 5 | 15 | 3 | 1 |
| 148 | Procymidon | 9 | 53 | 3 | 5 | 0 | 0 | 1 |
| 149 | Propiconazol | 17 | 45 | 2 | 1 | 5 | 8 | 1 |
| 150 | Propoxur | 34 | 32 | 0 | 2 | 26 | 6 | 0 |
| 151 | Propyzamid | 9 | 53 | 0 | 1 | 3 | 5 | 0 |
| 152 | Pymetrozin | 9 | 53 | 0 | 0 | 0 | 0 | 9 |
| 153 | Pyrazophos | 9 | 53 | 3 | 1 | 3 | 0 | 2 |
| 154 | Pyrethrine | 13 | 49 | 7 | 0 | 5 | 1 | 0 |
| 155 | Pyrifenox | 1 | 61 | 0 | 0 | 1 | 0 | 0 |
| 156 | Pyrimethanil | 1 | 61 | 0 | 0 | 0 | 1 | 0 |
| 157 | Qintozen | 9 | 53 | 7 | 2 | 0 | 0 | 0 |
| 158 | Schwefel | 754 | 1 | 199 | 129 | 186 | 210 | 30 |
| 159 | Simazin | 2 | 60 | 2 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| 160 | Tebuconazol | 28 | 36 | 0 | 0 | 22 | 6 | 0 |
| 161 | Tecnazen | 3 | 59 | 0 | 0 | 3 | 0 | 0 |
| 162 | Tetrachlorethylen | 1 | 61 | 1 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| 163 | Tetrachlorphenol 2,3,4,5- | 12 | 50 | 11 | 1 | 0 | 0 | 0 |
| 164 | Tetrachlorphenol, 2,3,4,6- | 8 | 54 | 0 | 0 | 6 | 2 | 0 |
| 165 | Tetrachlorphenol, 2,3,5,6- | 7 | 55 | 5 | 0 | 0 | 2 | 0 |
| 166 | Tetrachlorphenyl-methylether, 2,3,5,6- | 2 | 60 | 2 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| 167 | Tetradifon | 7 | 55 | 7 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| 168 | Tetramethrin | 7 | 55 | 1 | 1 | 4 | 0 | 1 |
| 169 | Thiophanat-methyl | 4 | 58 | 0 | 0 | 4 | 0 | 0 |
| 170 | Thymol | 16 | 46 | 1 | 0 | 0 | 5 | 10 |
| 171 | Tolyfluanid | 9 | 53 | 0 | 0 | 0 | 9 | 0 |
| 172 | Triadimefon | 35 | 31 | 21 | 11 | 2 | 1 | 0 |
| 173 | Triadimenol | 8 | 54 | 0 | 8 | 0 | 0 | 0 |
| 174 | Triallat | 2 | 60 | 1 | 0 | 1 | 0 | 0 |
| 175 | Tribromphenol, 2,4,6- | 4 | 58 | 0 | 1 | 1 | 1 | 1 |
| 176 | Trichlor-benzol, 1,2,3- | 3 | 59 | 0 | 3 | 0 | 0 | 0 |
| 177 | Trichlor-benzol, 1,2,4- | 3 | 59 | 0 | 3 | 0 | 0 | 0 |
| 178 | Trichlorfon | 1 | 61 | 1 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| 179 | Trichloronat | 3 | 59 | 2 | 1 | 0 | 0 | 0 |
| 180 | Trichlorphenol (andere Isomere) | 2 | 60 | 2 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| 181 | Trichlorphenol, 2,3,5- | 15 | 47 | 2 | 0 | 9 | 4 | 0 |
| 182 | Trichlorphenol, 2,4, 6- | 115 | 18 | 50 | 10 | 38 | 14 | 3 |
| 183 | Trichlorphenol, 2,4,5- | 13 | 49 | 9 | 2 | 0 | 2 | 0 |
| 184 | Trifloxystrobin | 1 | 61 | 0 | 0 | 0 | 0 | 1 |
| 185 | Trifluralin | 10 | 52 | 1 | 2 | 2 | 4 | 1 |
| 186 | Vinclozolin | 228 | 5 | 96 | 46 | 58 | 28 | 0 |
| 187 | Zoxamide | 3 | 59 | 0 | 0 | 0 | 0 | 3 |
| | Summe | 6179 | | 1977 | 1014 | 1267 | 1526 | 395 |

In Abbildung 25 ist der Anteil kontaminierter Proben der 40 am häufigsten in Bienen ermittelten Wirkstoffe in fallender Reihenfolge dargestellt.

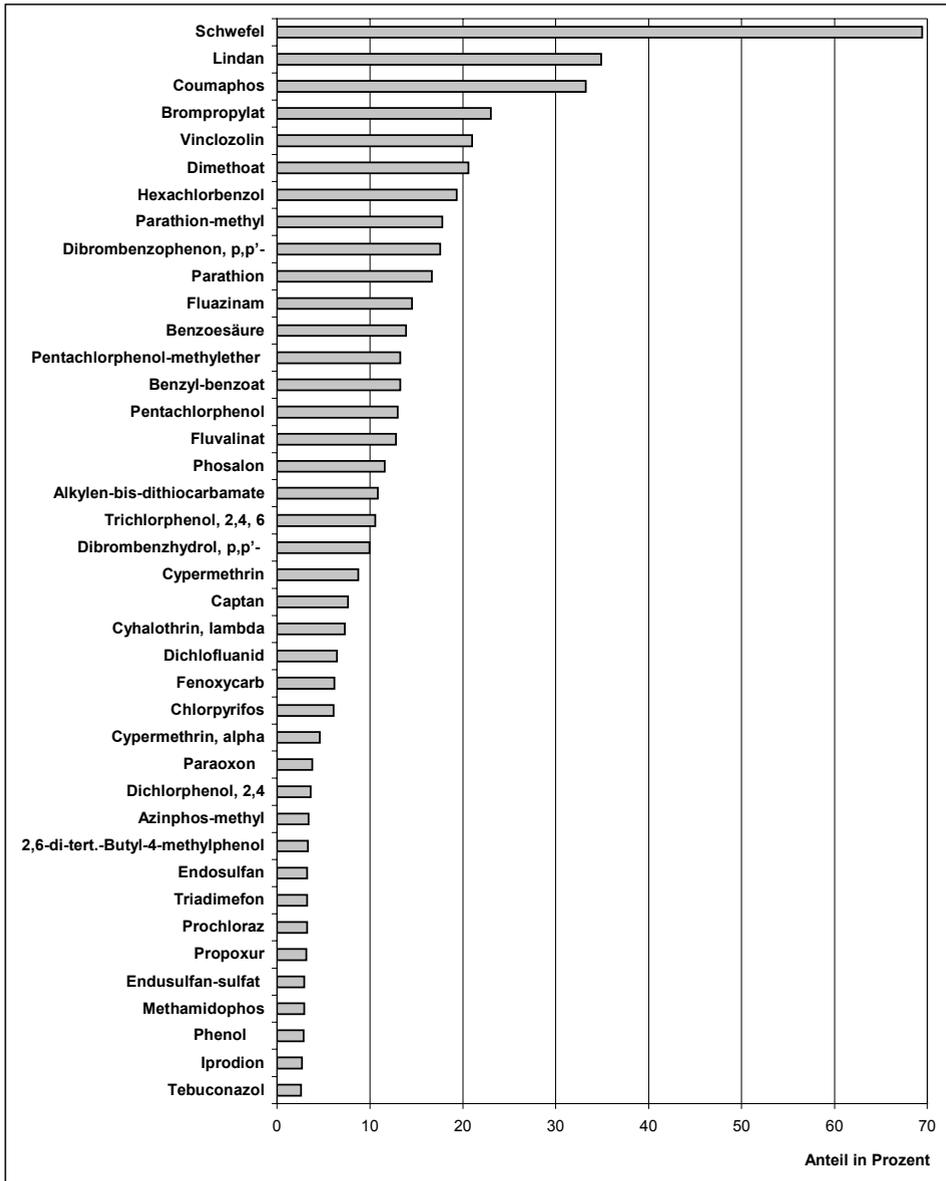


Abb. 25 Anteil mit Wirkstoffen kontaminierter Bienenproben im Zeitraum von 1985 bis 2006 in fallender Reihenfolge.

6.2.2 Rückstände in Pflanzen

In Tabelle 22 sind die im Zeitraum von 1985 bis 2006 in Pflanzen nachgewiesenen Rückstände dargestellt. In den untersuchten 1208 Pflanzenproben wurden dabei insgesamt 196 Pflanzenschutzmittel-Wirkstoffe, Metabolite und sonstige Stoffe festgestellt.

In Abbildung 26 ist der Anteil kontaminierter Proben der am häufigsten in den Pflanzenproben ermittelten Wirkstoffe dargestellt. Am häufigsten wurden folgende Wirkstoffe nachgewiesen: Schwefel (66%), Vinclozolin (22%), Alkylen-bis-dithiocarbamate und Fluazinam (21%), Cypermethrin (1%), Lindan (16%), Parathion (15%), lambda-Cyhalothrin (12%), Dimethoat und Dichlofluanid (11%), Captan (10%) und

Phosalon (9%) und sowie Parathion-methyl und Hexachlorbenzol (8%). Von diesen Substanzen sind als bienengefährlich die Präparate der Wirkstoffe Cypermethin, Lindan, Parathion, Dimethoat und Parathion-methyl eingestuft.

Tab. 22 Verzeichnis der in den Jahren 1985 bis 2006 in Pflanzen ermittelten Wirkstoffe in alphabetischer Reihenfolge

| Nr. | Wirkstoff | Σ Pflanze | Rang | 1985- 1989 | 1990- 1994 | 1995- 1999 | 2000- 2004 | 2005- 2006 |
|-----|-----------------------------------|---------------------|------|---------------|---------------|---------------|---------------|---------------|
| 1 | 2,4,5-T | 2 | 50 | 2 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| 2 | 2,4,5-T-iso-octylester | 1 | 51 | 1 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| 3 | 2,4-D | 1 | 51 | 0 | 1 | 0 | 0 | 0 |
| 4 | 2,6-di-tert.-Butyl-4-methylphenol | 25 | 30 | 13 | 0 | 1 | 11 | 0 |
| 5 | 2-Phenylphenol | 1 | 51 | 0 | 0 | 0 | 1 | 0 |
| 6 | 4-Brom-2,5-dichlorphenol | 5 | 47 | 4 | 0 | 1 | 0 | 0 |
| 7 | Aldicarb-sulfon | 1 | 51 | 0 | 0 | 1 | 0 | 0 |
| 8 | Alkylen-bis-dithiocarbamate | 251 | 3 | 0 | 0 | 0 | 191 | 60 |
| 9 | Allethrin | 2 | 50 | 0 | 0 | 2 | 0 | 0 |
| 10 | Anilazin | 3 | 49 | 2 | 1 | 0 | 0 | 0 |
| 11 | Anilin, 4-trifluormethoxy | 1 | 51 | 0 | 0 | 1 | 0 | 0 |
| 12 | Azinphos-ethyl | 5 | 47 | 3 | 2 | 0 | 0 | 0 |
| 13 | Azinphos-methyl | 43 | 22 | 34 | 7 | 2 | 0 | 0 |
| 14 | Azoxystrobin | 14 | 38 | 0 | 0 | 3 | 10 | 1 |
| 15 | Benzamid, 2-chlor | 2 | 50 | 0 | 0 | 2 | 0 | 0 |
| 16 | Benzoessäure | 25 | 30 | 0 | 0 | 0 | 25 | 0 |
| 17 | Benzylbenzoat | 2 | 50 | 0 | 0 | 1 | 1 | 0 |
| 18 | Bifenox | 8 | 44 | 1 | 5 | 2 | 0 | 0 |
| 19 | Bitertanol | 32 | 27 | 8 | 12 | 8 | 3 | 1 |
| 20 | Boscalid | 20 | 33 | 0 | 0 | 0 | 5 | 15 |
| 21 | Bromacil | 5 | 47 | 3 | 2 | 0 | 0 | 0 |
| 22 | Bromophos | 4 | 48 | 4 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| 23 | Bromoxynil | 3 | 49 | 0 | 3 | 0 | 0 | 0 |
| 24 | Bromoxynil-methylether | 1 | 51 | 0 | 1 | 0 | 0 | 0 |
| 25 | Bromoxynil-octanoat | 2 | 50 | 0 | 2 | 0 | 0 | 0 |
| 26 | Brompropylat | 4 | 48 | 1 | 1 | 0 | 2 | 0 |
| 27 | Bupirimat | 5 | 47 | 3 | 0 | 2 | 0 | 0 |
| 28 | Captafol | 8 | 44 | 6 | 2 | 0 | 0 | 0 |
| 29 | Captan | 117 | 11 | 67 | 27 | 15 | 8 | 0 |
| 30 | Carbaryl | 1 | 51 | 0 | 0 | 1 | 0 | 0 |
| 31 | Carbendazim | 5 | 47 | 0 | 0 | 1 | 4 | 0 |
| 32 | Chlorpyrifos | 26 | 29 | 9 | 5 | 9 | 3 | 0 |
| 33 | Chlorthalonil | 17 | 35 | 6 | 6 | 1 | 1 | 3 |
| 34 | cis-1,2,3,6-Tetrahydrophthaimid | 3 | 49 | 0 | 0 | 0 | 3 | 0 |
| 35 | Clofentezin | 4 | 48 | 0 | 0 | 4 | 0 | 0 |
| 36 | Clothianidin | 17 | 35 | 0 | 0 | 0 | 0 | 17 |
| 37 | Coumaphos | 1 | 51 | 1 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| 38 | Cyfluthrin | 6 | 46 | 2 | 2 | 0 | 2 | 0 |
| 39 | Cyfluthrin, beta | 5 | 47 | 0 | 0 | 1 | 3 | 1 |
| 40 | Cyhalothrin, lambda | 145 | 8 | 0 | 0 | 7 | 95 | 43 |
| 41 | Cypermethrin | 203 | 5 | 10 | 6 | 6 | 164 | 17 |
| 42 | Cypermethrin, alpha | 65 | 18 | 0 | 0 | 26 | 26 | 13 |
| 43 | Cyprodinil | 9 | 43 | 0 | 0 | 0 | 5 | 4 |
| 44 | DDD, o,p- | 1 | 51 | 1 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| 45 | DDD, p,p' | 1 | 51 | 1 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| 46 | DDE, p,p' | 2 | 50 | 1 | 0 | 1 | 0 | 0 |
| 47 | DDT, o,p- | 2 | 50 | 2 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| 48 | DDT, p,p'- | 2 | 50 | 2 | 0 | 0 | 0 | 0 |

| Nr. | Wirkstoff | Σ Pflanze | Rang | 1985- 1989 | 1990- 1994 | 1995- 1999 | 2000- 2004 | 2005- 2006 |
|-----|---------------------------|---------------------|------|---------------|---------------|---------------|---------------|---------------|
| 49 | Deltamethrin | 47 | 21 | 17 | 14 | 8 | 2 | 6 |
| 50 | Demeton-S-methyl-sulfon | 13 | 39 | 7 | 3 | 0 | 3 | 0 |
| 51 | Demeton-S-methyl | 1 | 51 | 1 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| 52 | Dialifos | 17 | 35 | 15 | 2 | 0 | 0 | 0 |
| 53 | Diazinon | 1 | 51 | 0 | 1 | 0 | 0 | 0 |
| 54 | Dibrombenzhydrol, p,p'- | 1 | 51 | 1 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| 55 | Dibrombenzophenon, p,p'- | 4 | 48 | 1 | 1 | 0 | 2 | 0 |
| 56 | Diclobenil | 4 | 48 | 1 | 3 | 0 | 0 | 0 |
| 57 | Dichlofluanid | 127 | 10 | 37 | 43 | 42 | 5 | 0 |
| 58 | Dichlorbenzophenon, p,p'- | 6 | 46 | 3 | 0 | 2 | 1 | 0 |
| 59 | Dichlor-nitrobenzol, 2,3- | 1 | 51 | 0 | 0 | 1 | 0 | 0 |
| 60 | Dichlor-nitrobenzol, 2,4- | 15 | 37 | 0 | 5 | 10 | 0 | 0 |
| 61 | Dichlor-nitrobenzol, 2,5- | 6 | 46 | 0 | 5 | 1 | 0 | 0 |
| 62 | Dichlor-nitrobenzol, 3,4- | 7 | 45 | 0 | 0 | 7 | 0 | 0 |
| 63 | Dichlor-nitrobenzol, 3,5- | 6 | 46 | 0 | 3 | 3 | 0 | 0 |
| 64 | Dichlorphenol, 2,4- | 1 | 51 | 1 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| 65 | Dichlorprop | 2 | 50 | 2 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| 66 | Dichlorvos | 1 | 51 | 0 | 0 | 1 | 0 | 0 |
| 67 | Dieldrin | 1 | 51 | 1 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| 68 | Dienochlor | 1 | 51 | 1 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| 69 | Difenoconazol | 25 | 30 | 0 | 0 | 2 | 10 | 13 |
| 70 | Diflubenzuron | 2 | 50 | 0 | 2 | 0 | 0 | 0 |
| 71 | Diflufenican | 8 | 44 | 0 | 0 | 8 | 0 | 0 |
| 72 | Dimethoat | 135 | 9 | 17 | 7 | 14 | 69 | 28 |
| 73 | Dimethomorph | 34 | 26 | 0 | 0 | 5 | 18 | 11 |
| 74 | Dinoseb | 1 | 51 | 1 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| 75 | Dithianon | 15 | 37 | 0 | 5 | 10 | 0 | 0 |
| 76 | Diuron | 2 | 50 | 0 | 2 | 0 | 0 | 0 |
| 77 | Endosulfan | 72 | 15 | 27 | 25 | 16 | 4 | 0 |
| 78 | Endosulfan-ether | 7 | 45 | 2 | 1 | 2 | 2 | 0 |
| 79 | Endrin | 3 | 49 | 3 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| 80 | Endosulfan-lacton | 4 | 48 | 0 | 2 | 2 | 0 | 0 |
| 81 | Endosulfan-sulfat | 66 | 17 | 19 | 22 | 24 | 1 | 0 |
| 82 | Epoxiconazol | 28 | 28 | 0 | 0 | 14 | 14 | 0 |
| 83 | Esfenvalerat | 16 | 36 | 0 | 0 | 2 | 5 | 9 |
| 84 | Ethofumesat | 4 | 48 | 0 | 2 | 2 | 0 | 0 |
| 85 | Fenamidone | 1 | 51 | 0 | 0 | 0 | 0 | 1 |
| 86 | Fenarimol | 23 | 32 | 6 | 3 | 2 | 7 | 5 |
| 87 | Fenbutatinoxid | 3 | 49 | 0 | 0 | 3 | 0 | 0 |
| 88 | Fenchlorphos | 1 | 51 | 1 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| 89 | Fenoxycarb | 71 | 16 | 1 | 9 | 46 | 15 | 0 |
| 90 | Fenpropidin | 1 | 51 | 0 | 0 | 0 | 1 | 0 |
| 91 | Fenpropiomorph | 23 | 32 | 5 | 3 | 2 | 13 | 0 |
| 92 | Fentinhydroxid | 1 | 51 | 0 | 0 | 0 | 1 | 0 |
| 93 | Fenvalerat | 25 | 30 | 6 | 6 | 1 | 3 | 9 |
| 94 | Fipronil | 1 | 51 | 0 | 0 | 0 | 0 | 1 |
| 95 | Fluazifop-butyl | 2 | 50 | 0 | 0 | 0 | 1 | 1 |
| 96 | Fluazinam | 241 | 4 | 0 | 0 | 12 | 158 | 71 |
| 97 | Fludioxonil | 4 | 48 | 0 | 0 | 1 | 1 | 2 |
| 98 | Flufenazet | 1 | 51 | 0 | 0 | 0 | 1 | 0 |
| 99 | Fluroxypyr-meptyl | 12 | 40 | 0 | 6 | 4 | 2 | 0 |
| 100 | Fluquinconazol | 6 | 46 | 0 | 0 | 4 | 2 | 0 |
| 101 | Flusilazol | 4 | 48 | 0 | 0 | 0 | 2 | 2 |

| Nr. | Wirkstoff | Σ Pflanze | Rang | 1985- 1989 | 1990- 1994 | 1995- 1999 | 2000- 2004 | 2005- 2006 |
|-----|-------------------------------|---------------------|------|---------------|---------------|---------------|---------------|---------------|
| 102 | Fluvalinat | 13 | 39 | 0 | 0 | 5 | 8 | 0 |
| 103 | Folpet | 65 | 18 | 41 | 11 | 3 | 5 | 5 |
| 104 | Glyphosat | 2 | 50 | 0 | 0 | 0 | 2 | 0 |
| 105 | HCH, alpha | 7 | 45 | 3 | 3 | 0 | 1 | 0 |
| 106 | HCH, beta | 2 | 50 | 0 | 0 | 2 | 0 | 0 |
| 107 | Heptachlor | 1 | 51 | 1 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| 108 | Heptachlorepoxyd | 1 | 51 | 0 | 0 | 1 | 0 | 0 |
| 109 | Hexachlorbenzol | 91 | 14 | 48 | 15 | 19 | 8 | 1 |
| 110 | Indoxacarb | 12 | 40 | 0 | 0 | 0 | 1 | 11 |
| 111 | Ioxinyl-octanoat | 12 | 40 | 5 | 5 | 2 | 0 | 0 |
| 112 | Ioxynil | 8 | 44 | 0 | 3 | 5 | 0 | 0 |
| 113 | Ioxynil-methylether | 2 | 50 | 1 | 0 | 1 | 0 | 0 |
| 114 | Iprodion | 35 | 25 | 4 | 1 | 17 | 12 | 1 |
| 115 | Iprovalicarb | 3 | 49 | 0 | 0 | 0 | 0 | 3 |
| 116 | Isoproturon | 6 | 46 | 0 | 1 | 5 | 0 | 0 |
| 117 | Kresol, p-chlor -meta | 1 | 51 | 1 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| 118 | Kresol, p-chlor -ortho | 2 | 50 | 2 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| 119 | Kresoxim-methyl | 18 | 34 | 0 | 0 | 0 | 12 | 6 |
| 120 | Lindan | 191 | 6 | 112 | 38 | 14 | 25 | 2 |
| 121 | Linuron | 1 | 51 | 1 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| 122 | MCPA | 3 | 49 | 2 | 1 | 0 | 0 | 0 |
| 123 | Mecoprop | 1 | 51 | 0 | 0 | 1 | 0 | 0 |
| 124 | Metconazol | 6 | 46 | 0 | 0 | 0 | 6 | 0 |
| 125 | Methamidophos | 61 | 19 | 0 | 0 | 0 | 34 | 27 |
| 126 | Methidathion | 14 | 38 | 6 | 4 | 4 | 0 | 0 |
| 127 | Metribuzin | 8 | 44 | 0 | 0 | 0 | 1 | 7 |
| 128 | Myclobutanil | 13 | 39 | 0 | 0 | 3 | 5 | 5 |
| 129 | N,N-Diethyl-meta-toluamid | 1 | 51 | 0 | 0 | 0 | 1 | 0 |
| 130 | Nitrothal-isopropyl | 5 | 47 | 1 | 2 | 2 | 0 | 0 |
| 131 | Nuarimol | 1 | 51 | 0 | 0 | 1 | 0 | 0 |
| 132 | Omethoat | 5 | 47 | 1 | 0 | 1 | 1 | 2 |
| 133 | Oxadiazon | 2 | 50 | 0 | 0 | 2 | 0 | 0 |
| 134 | Oxydemeton-methyl | 9 | 43 | 6 | 0 | 0 | 3 | 0 |
| 135 | Paraoxon | 36 | 24 | 15 | 11 | 9 | 1 | 0 |
| 136 | Parathion | 177 | 7 | 89 | 48 | 36 | 4 | 0 |
| 137 | Parathion-methyl | 97 | 13 | 18 | 41 | 28 | 10 | 0 |
| 138 | PCB 's | 3 | 49 | 2 | 0 | 0 | 1 | 0 |
| 139 | p-Dichlorbenzol | 2 | 50 | 0 | 0 | 2 | 0 | 0 |
| 140 | Penconazol | 49 | 20 | 1 | 24 | 15 | 1 | 8 |
| 141 | Pendimethalin | 6 | 46 | 3 | 1 | 2 | 0 | 0 |
| 142 | Pentachloranilin | 1 | 51 | 1 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| 143 | Pentachlorbenzol | 5 | 47 | 5 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| 144 | Pentachlorphenol | 14 | 38 | 14 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| 145 | Pentachlorphenyl-methylether | 65 | 18 | 33 | 12 | 6 | 13 | 1 |
| 146 | Pentachlorphenylacetat | 1 | 51 | 1 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| 147 | Permethrin | 6 | 46 | 5 | 0 | 1 | 0 | 0 |
| 148 | Phenol | 10 | 42 | 10 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| 149 | Phosalon | 110 | 12 | 15 | 34 | 52 | 9 | 0 |
| 150 | Piperonyl-butoxid | 2 | 50 | 0 | 0 | 2 | 0 | 0 |
| 151 | Pirimicarb | 28 | 28 | 10 | 2 | 9 | 7 | 0 |
| 152 | Pirimicarb-desmethyl | 6 | 46 | 6 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| 153 | Pirimicarb-desmethyl-formamid | 3 | 49 | 3 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| 154 | Prochloraz | 37 | 23 | 11 | 9 | 10 | 5 | 2 |

| Nr. | Wirkstoff | Σ | | 1985- 1989 | 1990- 1994 | 1995- 1999 | 2000- 2004 | 2005- 2006 |
|-----|----------------------------|----------|------|---------------|---------------|---------------|---------------|---------------|
| | | Pflanze | Rang | | | | | |
| 155 | Procymidon | 17 | 35 | 5 | 10 | 0 | 0 | 2 |
| 156 | Propamocarb | 16 | 36 | 0 | 0 | 0 | 15 | 1 |
| 157 | Propiconazol | 24 | 31 | 7 | 4 | 5 | 7 | 1 |
| 158 | Propoxur | 4 | 48 | 0 | 0 | 4 | 0 | 0 |
| 159 | Propyzamid | 11 | 41 | 0 | 3 | 4 | 4 | 0 |
| 160 | Pymetrozin | 12 | 40 | 0 | 0 | 0 | 0 | 12 |
| 161 | Pyrazophos | 9 | 43 | 6 | 2 | 1 | 0 | 0 |
| 162 | Pyrethrine | 3 | 49 | 1 | 0 | 2 | 0 | 0 |
| 163 | Pyrifenox | 2 | 50 | 0 | 0 | 2 | 0 | 0 |
| 164 | Pyrimethanil | 9 | 43 | 0 | 0 | 0 | 5 | 4 |
| 165 | Qintozen | 8 | 44 | 7 | 0 | 1 | 0 | 0 |
| 166 | Quinoxifen | 15 | 37 | 0 | 0 | 0 | 10 | 5 |
| 167 | Schwefel | 801 | 1 | 204 | 138 | 134 | 252 | 73 |
| 168 | Simazin | 3 | 49 | 2 | 1 | 0 | 0 | 0 |
| 169 | Spirodiclofen | 1 | 51 | 0 | 0 | 0 | 0 | 1 |
| 170 | Spiroxamin | 4 | 48 | 0 | 0 | 0 | 0 | 4 |
| 171 | Sweep | 1 | 51 | 0 | 1 | 0 | 0 | 0 |
| 172 | Tebuconazol | 34 | 26 | 0 | 0 | 19 | 15 | 0 |
| 173 | Tebufenozid | 5 | 47 | 0 | 0 | 0 | 0 | 5 |
| 174 | Tecnazen | 4 | 48 | 1 | 0 | 3 | 0 | 0 |
| 175 | Terbutylazin | 2 | 50 | 0 | 1 | 1 | 0 | 0 |
| 176 | Tetrachlorethylen | 1 | 51 | 1 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| 177 | Tetrachlorphenol 2,3,4,5- | 2 | 50 | 1 | 1 | 0 | 0 | 0 |
| 178 | Tetrachlorphenol, 2,3,5,6- | 1 | 51 | 1 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| 179 | Tetradifon | 1 | 51 | 1 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| 180 | Tetramethrin | 2 | 50 | 0 | 0 | 2 | 0 | 0 |
| 181 | Tolylfluamid | 16 | 36 | 2 | 4 | 2 | 8 | 0 |
| 182 | Triadimefon | 43 | 22 | 25 | 16 | 2 | 0 | 0 |
| 183 | Triadimenol | 15 | 37 | 5 | 5 | 3 | 2 | 0 |
| 184 | Triallat | 8 | 44 | 2 | 5 | 1 | 0 | 0 |
| 185 | Trichlor-benzol, 1,2,3- | 1 | 51 | 0 | 1 | 0 | 0 | 0 |
| 186 | Trichlor-benzol, 1,2,4- | 1 | 51 | 0 | 1 | 0 | 0 | 0 |
| 187 | Trichloronat | 1 | 51 | 1 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| 188 | Trichlorphenol, 2,3,5- | 8 | 44 | 0 | 0 | 4 | 4 | 0 |
| 189 | Trichlorphenol, 2,4, 6- | 66 | 17 | 20 | 14 | 18 | 10 | 4 |
| 190 | Trichlorphenol, 2,4,5- | 6 | 46 | 4 | 2 | 0 | 0 | 0 |
| 191 | Trifloxystrobin | 8 | 44 | 0 | 0 | 0 | 0 | 8 |
| 192 | Triflumuron | 2 | 50 | 0 | 0 | 2 | 0 | 0 |
| 193 | Trifluralin | 10 | 42 | 2 | 1 | 1 | 5 | 1 |
| 194 | Triforin | 3 | 49 | 0 | 3 | 0 | 0 | 0 |
| 195 | Vinclozolin | 261 | 2 | 102 | 64 | 42 | 51 | 2 |
| 196 | Zoxamide | 17 | 35 | 0 | 0 | 0 | 0 | 17 |
| | Summe | 4930 | | 1240 | 803 | 862 | 1470 | 555 |

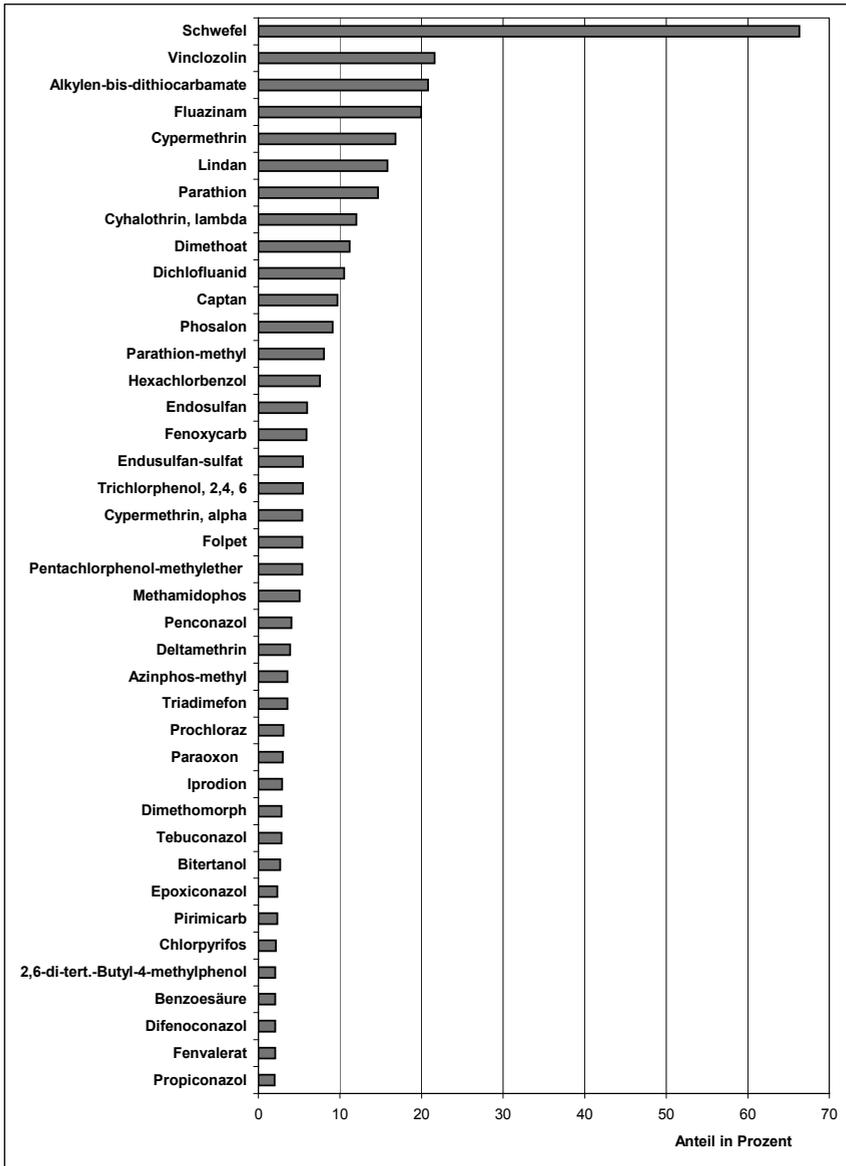


Abb. 26 Anteil mit Wirkstoffen kontaminierter Pflanzenproben im Zeitraum von 1985 bis 2006 in fallender Reihenfolge.

6.2.3 Rückstände in Wachs

In Tabelle 23 sind die im Zeitraum von 1985 bis 2006 in den Wachsproben nachgewiesenen Rückstände zusammengestellt. In den untersuchten 75 Wachsproben wurden insgesamt 56 Pflanzenschutzmittel-Wirkstoffe, Tierarzneimittel, Metabolite und sonstige Stoffe festgestellt. Am häufigsten wurden die zur Varroa-Bekämpfung eingesetzten Akarizide Brompropylat (71%), Coumaphos (63%) und Fluvalinat (51%) detektiert (Abbildung 27). Zu den weiteren relevanten Wirkstoffen gehören in fallender Reihenfolge Vinclozolin (33%), 4,4'-Dibrombenzophenon und Schwefel (28%), Phosalon (25%), Benzoessäure (24%), Benzylbenzoat (23%), Lindan (20%), Fenoxycarb (19%) sowie Dichlofluanid, Dichlorvos und Pentachlorphenol (10%). Von diesen Substanzen sind als bienengefährlich die Pflanzenschutzmittel mit den Wirkstoffen Lindan, Fenoxycarb und Dichlorvos eingestuft.

Tab. 23 Verzeichnis der in den Jahren 1985 bis 2006 in Wachs ermittelten Wirkstoffe in alphabetischer Reihenfolge

| Nr. | Wirkstoff | Σ Wachs | Rang | 1985- 1989 | 1990- 1994 | 1995- 1999 | 2000- 2004 | 2005- 2006 |
|-----|-----------------------------------|-------------------|------|---------------|---------------|---------------|---------------|---------------|
| 1 | 2,6-di-tert.-Butyl-4-methylphenol | 1 | 18 | 0 | 0 | 0 | 1 | 0 |
| 2 | Alkylen-bis-dithiocarbamate | 1 | 18 | 0 | 0 | 0 | 1 | 0 |
| 3 | Benzoessäure | 18 | 7 | 0 | 0 | 0 | 14 | 4 |
| 4 | Benzylbenzoat | 17 | 8 | 0 | 0 | 0 | 13 | 4 |
| 5 | Binapacryl | 1 | 18 | 1 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| 6 | Bromacil | 1 | 18 | 1 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| 7 | Brompropylat | 53 | 1 | 2 | 13 | 14 | 16 | 8 |
| 8 | Captan | 8 | 12 | 2 | 0 | 5 | 1 | 0 |
| 9 | Cekafix-Wirkstoff | 1 | 18 | 0 | 0 | 1 | 0 | 0 |
| 10 | Chlorbenzilat | 5 | 15 | 5 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| 11 | Chlorpyrifos | 3 | 16 | 0 | 0 | 0 | 2 | 1 |
| 12 | cis-1,2,3,6-Tetrahydrophthaimid | 1 | 18 | 0 | 0 | 0 | 1 | 0 |
| 13 | Coumaphos | 47 | 2 | 2 | 13 | 10 | 13 | 9 |
| 14 | Cyhalothrin, lambda | 1 | 18 | 0 | 0 | 0 | 1 | 0 |
| 15 | Cypermethrin | 1 | 18 | 0 | 0 | 0 | 1 | 0 |
| 16 | Dibrombenzhydrol, p,p'- | 10 | 10 | 2 | 4 | 2 | 0 | 2 |
| 17 | Dibrombenzophenon, p,p'- | 21 | 5 | 2 | 7 | 6 | 0 | 6 |
| 18 | Dichlofluanid | 9 | 11 | 1 | 1 | 7 | 0 | 0 |
| 19 | Dichlorbenzophenon, p,p'- | 6 | 14 | 5 | 0 | 0 | 0 | 1 |
| 20 | Dichlor-nitrobenzol, 2,3- | 1 | 18 | 0 | 0 | 1 | 0 | 0 |
| 21 | Dichlor-nitrobenzol, 2,5- | 6 | 14 | 0 | 4 | 2 | 0 | 0 |
| 22 | Dichlor-nitrobenzol, 3,4- | 1 | 18 | 0 | 0 | 1 | 0 | 0 |
| 23 | Dichlor-nitrobenzol, 3,5- | 3 | 16 | 0 | 1 | 2 | 0 | 0 |
| 24 | Dichlorvos | 9 | 11 | 5 | 2 | 0 | 0 | 2 |
| 25 | Endosulfan | 3 | 16 | 3 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| 26 | Fenchlorphos | 1 | 18 | 1 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| 27 | Fenoxycarb | 14 | 9 | 0 | 2 | 7 | 5 | 0 |
| 28 | Fenvalerat | 2 | 17 | 0 | 2 | 0 | 0 | 0 |
| 29 | Fluvalinat | 38 | 3 | 1 | 7 | 5 | 17 | 8 |
| 30 | HCH, beta- | 1 | 18 | 1 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| 31 | Hexachlorbenzol | 7 | 13 | 1 | 0 | 0 | 0 | 6 |
| 32 | Iprodion | 2 | 17 | 0 | 0 | 0 | 2 | 0 |
| 33 | Kresol, p-chlor-meta | 3 | 16 | 3 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| 34 | Kresoxim-methyl | 1 | 18 | 0 | 0 | 0 | 0 | 1 |
| 35 | Lindan | 14 | 9 | 8 | 0 | 1 | 0 | 5 |
| 36 | m-Dichlorbenzol | 1 | 18 | 0 | 1 | 0 | 0 | 0 |
| 37 | Myclobutanil | 1 | 18 | 0 | 0 | 0 | 1 | 0 |
| 38 | Parathion | 1 | 18 | 1 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| 39 | PCB's | 1 | 18 | 0 | 0 | 0 | 0 | 1 |
| 40 | p-Dichlorbenzol | 2 | 17 | 0 | 1 | 1 | 0 | 0 |
| 41 | Pentachlorbenzol | 2 | 17 | 0 | 0 | 0 | 0 | 2 |
| 42 | Pentachlorphenol | 9 | 11 | 8 | 0 | 1 | 0 | 0 |
| 43 | Pentachlorphenyl-methylether | 8 | 12 | 5 | 0 | 2 | 0 | 1 |
| 44 | Phosalon | 19 | 6 | 7 | 5 | 7 | 0 | 0 |
| 45 | Pyrifenox | 1 | 18 | 0 | 0 | 1 | 0 | 0 |
| 46 | Qintozen | 1 | 18 | 1 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| 47 | Schwefel | 21 | 5 | 2 | 6 | 8 | 0 | 5 |
| 48 | Tetrachlorphenol, 2,3,4,6 | 1 | 18 | 0 | 0 | 1 | 0 | 0 |
| 49 | Tetradifon | 3 | 16 | 1 | 0 | 0 | 1 | 1 |
| 50 | Tetramethrin | 2 | 17 | 0 | 2 | 0 | 0 | 0 |
| 51 | Thymol | 2 | 17 | 0 | 0 | 0 | 0 | 2 |

| Nr. | Wirkstoff | Σ | | 1985-1989 | 1990-1994 | 1995-1999 | 2000-2004 | 2005-2006 |
|-------|-------------------------|----------|------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|
| | | Wachs | Rang | | | | | |
| 52 | Tolyfluanid | 1 | 18 | 0 | 0 | 0 | 1 | 0 |
| 53 | Trichlor-benzol, 1,2,3- | 1 | 18 | 0 | 1 | 0 | 0 | 0 |
| 54 | Trichlorphenol, 2,4, 6- | 18 | 7 | 0 | 1 | 2 | 14 | 1 |
| 55 | Trifluralin | 1 | 18 | 0 | 0 | 1 | 0 | 0 |
| 56 | Vinclozolin | 27 | 4 | 4 | 5 | 7 | 11 | 0 |
| Summe | | 434 | | 75 | 78 | 95 | 116 | 70 |

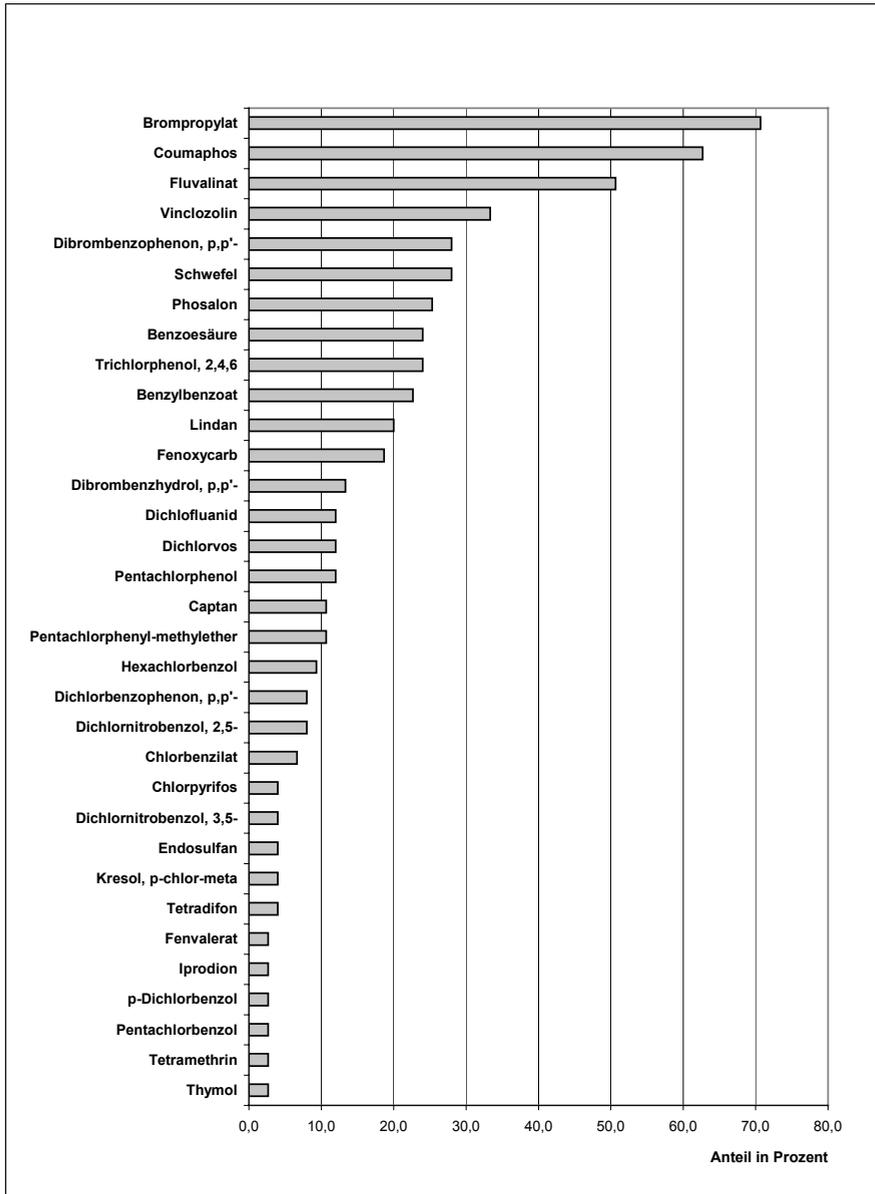


Abb. 27 Anteil mit Wirkstoffen kontaminierter Wachsproben im Zeitraum von 1985 bis 2006 in fallender Reihenfolge.

6.3 Trends in der Kontamination bei ausgewählten Pflanzenschutzmittel-Wirkstoffen im Zeitraum von 1985 bis 2005

In den Abbildungen 28 bis 55 (siehe Anhang) sind für ausgewählte Wirkstoffgruppen die in den letzten 21 Jahren in Bienen und Pflanzen am häufigsten ermittelten Pflanzenschutzmittel-Wirkstoffe dargestellt. Der Kontaminationsgrad und dessen zeitlicher Verlauf zeigen bei den einzelnen Wirkstoffen im Untersuchungszeitraum von 1985 bis 2006 erhebliche Unterschiede. Es ist ausdrücklich darauf hinzuweisen, dass es sich bei den Daten nicht um repräsentative Erhebungen handelt, da ausschließlich Schadfälle untersucht wurden, bei denen im Biotest bei den Bienen- und Pflanzenproben ein positiver Befund festgestellt wurde. Zum anderen ist die Anzahl der chemisch untersuchten Proben in den einzelnen Jahren sehr unterschiedlich und reicht von 29 im Jahre 1986 bis 382 im Jahre 2003.

6.3.1. Insektizide

Die Bestimmung von Insektiziden zählt zu den Schwerpunktaufgaben der Untersuchungsstelle für Bienenvergiftungen. In den letzten Jahrzehnten hat sich das Wirkungsspektrum stark verändert. Während früher vorwiegend chlororganische Insektizide, später phosphororganische Insektizide und Carbamate eingesetzt wurden, haben in den letzten Jahren vor allem die synthetischen Pyrethroide und neuerdings die Neonicotinoide in der Anwendung zugenommen.

6.3.1.1 Phosphororganische Insektizide

Mit Ausnahme von Dialiphos und Phosalon handelt es sich bei den übrigen nachgewiesenen Wirkstoffen um stark bienengefährliche Substanzen (Tab. 20), die gering fettlöslich und schnell abbaubar sind. Die aus ihnen formulierten Präparate gehören der Gefährdungsgruppe B1 an. Die Anwesenheit dieser Wirkstoffe in Bienen kann die Ursache der Vergiftung von Bienenvölkern sein und der Nachweis dieser Wirkstoffe in Bienen- und zugehörigen Pflanzenproben ermöglicht oft die Klärung der Schadensursache. Die höchsten Kontaminationsgrade wurden bei den Wirkstoffen Dimethoat, Parathion, Parathion-methyl und Phosalon beobachtet. Von den untersuchten Wirkstoffen weist Dimethoat eine zunehmende Tendenz auf, während die Wirkstoffe Parathion und Parathion-methyl einen abnehmenden Trend zeigen. Bei den Wirkstoffen Chlorpyrifos, Dichlorvos, Dimethoat und Parathion-methyl wurde bei Bienen ein höherer Anteil an kontaminierten Proben als bei den Pflanzen ermittelt. Im Folgenden wird kurz auf die am häufigsten in Bienen und Pflanzen ermittelten Wirkstoffe eingegangen, die in den Abbildungen 28 bis 31 dargestellt sind.

Azinphos-ethyl wurde von 1987 bis 1990 in Pflanzen mit Anteilen bis zu 5 % detektiert. In Bienen war der Wirkstoff nicht nachweisbar.

Bei **Azinphos-methyl** wurden die höchsten Anteile in Bienen und Pflanzen im Jahre 1985 mit 22 % bzw. 24 % bestimmt. Der Wirkstoff wies in den folgenden Jahren in beiden Substraten eine abnehmende Tendenz auf und wurde 1997 letztmalig in Bienen- und Pflanzenproben nachgewiesen.

Für **Chlorpyrifos** wurde 1986 der höchste Anteil mit 50% in Bienen ermittelt. Auf Grund der sehr geringen Probenanzahl in dem Untersuchungsjahr ist dieser Wert jedoch nicht repräsentativ. In den übrigen Jahren wurden Anteile bis zu 17 % in Bienen und bis zu 9% in Pflanzen bestimmt.

Dialifos zeigte ab 1985 in Bienen und Pflanzen eine abnehmende Tendenz und wurde letztmalig 1990 in Bienen und 1992 in Pflanzen nachgewiesen.

Dichlorvos wurde gelegentlich in Bienen im Bereich von 1 bis 11% bis zum Jahr 2005 nachgewiesen. In Pflanzenproben war der Wirkstoff nur im Jahr 1999 mit einem Anteil von 2 % detektierbar.

Dimethoat gehört zu den Hauptkontaminanten in Bienen und Pflanzen. Der systemische Wirkstoff wurde im Untersuchungszeitraum 224-mal in Bienen (Rang 6) und 135-mal in Pflanzen (Rang 9) nachgewiesen. Dimethoat zeigt eine steigende Tendenz in Bienen und Pflanzen. Die Maxima der Kontamination wurden 2003 mit einem Anteil von 60% in Bienen und 2005 mit 38% in Pflanzen festgestellt. Während die Vergiftungen der Bienenproben des Jahres 2003 hauptsächlich im Zusammenhang mit der Anwendung von Dimethoat-haltigen Pflanzenschutzmitteln in Speisekartoffeln auftraten, sind die Vergiftungen im Jahr 2005 vorwiegend auf die Anwendung Dimethoat-haltiger Präparate in Spargel, Raps und Kartoffeln zurückzuführen.

Methamidophos zeigt ab 2001 in Bienen und Pflanzen eine zunehmende Tendenz. Die höchsten Anteile wurden 2006 mit 28% in Bienen und 27% in Pflanzen detektiert. Die im Jahre 2006 in Pflanzenproben ermittelten Rückstände traten ausschließlich bei Vergiftungsfällen im Zusammenhang mit der Behandlung von Kartoffeln auf.

Methodathion wurde im Zeitraum von 1985 bis 1999 in Bienen bis zu 6% und in Pflanzen bis zu 16% nachgewiesen.

Parathion gehört zu den Hauptkontaminanten in Bienen und Pflanzen. Der Wirkstoff wurde im Untersuchungszeitraum 181-mal in Bienen (Rang 10) und 177-mal in Pflanzen (Rang 7) nachgewiesen. Die höchsten Anteile wurden im Jahre 1987 in Bienen mit 66 % und 1989 in Pflanzen 46 % ermittelt. Seit 1990 weist der Wirkstoff eine stark fallende Tendenz auf. Der bis 2001 zugelassene Wirkstoff war in den Jahren 2002 bis 2006, mit Ausnahme von 2005, in Bienen nicht mehr nachweisbar. Im Jahr 2005 wurde in Bienen ein Anteil von 17% ermittelt. In den begleitenden Pflanzenproben (Weinblätter) konnte der Wirkstoff nicht detektiert werden. Bei dem Hauptmetaboliten **Paraoxon** wurden im Jahre 1989 maximale Anteile von 2% in Bienen und 14% in Pflanzen bestimmt

Neben Parathion zählt auch **Parathion-methyl** zu den Hauptkontaminanten in Bienen und Pflanzen. Der Wirkstoff wurde im Untersuchungszeitraum 193-mal in Bienen (Rang 8) und 97-mal in Pflanzen (Rang 13) nachgewiesen. Die höchsten Anteile an kontaminierten Proben wurden Jahre 1993 mit 45% in Bienen und 31% in Pflanzen ermittelt. Seitdem wurde bei beiden Substraten eine deutliche Abnahme festgestellt. Eine Ausnahme bildet das Jahr 2005, wo der Wirkstoff mit einem Anteil von 24% in Bienen nachgewiesen wurde, jedoch in keiner Pflanzenprobe detektiert werden konnte. In den zugehörigen Pflanzenproben, die als Schadensursache vermutet wurden, (Weinblätter, Spargelkraut) war der Wirkstoff nicht nachweisbar.

Phosalon wurde seit 1985 mit Anteilen bis 37% in Bienen und bis zu 40% in Pflanzen detektiert. Seit 1997 ist eine Abnahme zu verzeichnen. Der Wirkstoff wurde letztmalig in Bienen im Jahr 2001 und in Pflanzen im Jahr 2003 bestimmt.

6.3.1.2 Chlororganische Insektizide

Zu den chlororganischen Insektiziden gehören Pflanzenschutzmittel-Wirkstoffe, die in Deutschland schon seit langem verboten sind, z. B. Aldrin, Dieldrin, DDT und Methoxychlor. Auch die Wirkstoffe Lindan und Endosulfan sind seit einigen Jahren in der BRD nicht mehr zugelassen. Lindan-haltige Pflanzenschutzmittel waren als bienengefährlich (B1) eingestuft, während die Pflanzenschutzmittel mit dem Wirkstoff Endosulfan als ungefährlich für Bienen (B4) eingestuft waren. Bei den chlororganischen Insektiziden wurden die höchsten Kontaminationsgrade bei Lindan und Hexachlorbenzol ermittelt. Für die Wirkstoffe Endosulfan, Lindan, Hexachlorbenzol und Pentachlorphenol wurden im Untersuchungszeitraum abnehmende Tendenzen festgestellt (Abbildung 33).

Der Wirkstoff **p,p'-DDT**, der seit 1972 in der BRD und der damaligen DDR nicht mehr zugelassen ist, wurde einmalig im Jahre 1987 mit Kontaminationsgraden von 5% in Bienen und 4 % in Pflanzen nachgewiesen.

Endosulfan, dessen Einsatz seit 2001 in Deutschland verboten ist, wurde in den Jahren 1985 bis 1999 mit Anteilen bis zu 15% in Bienen bestimmt und konnte seit 2000 nicht mehr nachgewiesen werden. In den Pflanzenproben wurden bei Endosulfan generell höhere Kontaminationsgrade als in den Bienenproben ermittelt, wobei der höchste Anteil mit 21% im Jahre 1994 festgestellt wurde. Der Hauptmetabolit **Endosulfan-sulfat** wurde in Bienen mit Anteilen bis zu 15% und in Pflanzen bis zu 20 % detektiert.

Lindan zeigte im Untersuchungszeitraum einen hohen Kontaminationsgrad mit abnehmender Tendenz (Ausnahme 2000, 2001). Der Wirkstoff wurde im Untersuchungszeitraum der letzten 22 Jahre 379-mal in Bienen (Rang 2) und 191-mal in Pflanzen (Rang 6) nachgewiesen. In den Jahren 1985 bis 1991 wurden regelmäßig Kontaminationsgrade oberhalb von 50% gemessen. In den Pflanzenproben wurden im Allgemeinen kleinere Kontaminationsgrade als in den Bienenproben ermittelt, wobei der höchste Anteil mit 73% im Jahre 1986 festgestellt wurde. Die höheren Anteile von Lindan in Bienenproben weisen aus, dass der Wirkstoff nicht unbedingt durch Pflanzenschutzmaßnahmen in der Landwirtschaft in die Bienen gelangt sein kann. Zusammen mit Pentachlorphenol wurde Lindan auch als Holzschutzmittel eingesetzt. Lindan wird, wenn es in das Wachs der Waben gelangt, nur sehr langsam abgebaut.

Hexachlorbenzol, das wegen seiner fungiziden und insektiziden Eigenschaften früher in Holzschutzmitteln und als Beizmittel gegen Pilzkrankungen bei Getreide in der Landwirtschaft großflächig eingesetzt wurde, konnte im gesamten Untersuchungszeitraum in Bienen mit maximalen Anteilen bis zu 66% nachgewiesen werden. Seit 1981 ist Hexachlorbenzol in Deutschland als Pflanzenschutzmittel nicht mehr zugelassen. Der Wirkstoff wird nur langsam abgebaut und ist in der belebten Umwelt weit verbreitet. In den Pflanzenproben wurde der höchste Kontaminationsgrad im Jahre 1988 mit 33% bestimmt.

Für **Pentachlorphenol (PCP)**, das ebenfalls wegen seiner insektiziden und fungiziden Wirkung früher als Holzschutzmittel Verwendung fand, ist in der Bundesrepublik seit 1989 die Herstellung, das Inverkehrbringen und die Verwendung untersagt. Bei dem Wirkstoff wurde in Bienen im Jahre 1990 ein Maximum von 53 % festgestellt. Seitdem ist eine Abnahme zu verzeichnen. Die geringe biologische Abbaubarkeit führten zu einem ubiquitären Vorkommen. In den Pflanzenproben konnte der Wirkstoff lediglich in den Jahren 1985 und 1988 nachgewiesen werden. Auf Grund des seltenen Auftretens des Wirkstoffes in Pflanzenproben kann geschlussfolgert werden, dass der Wirkstoff nicht durch Pflanzenschutzmaßnahmen in der Landwirtschaft in die untersuchten Bienenproben gelangt sein kann. KALNINS und DETROY (1984) untersuchen den Einfluss einiger Holzschutzmittel bei der Behandlung von Bienenstöcken und berichten über Rückstände von Pentachlorphenol in Honigbienen, Bienenwachs und Honig.

Neben PCP wurde auch sein Metabolit **Pentachlorphenyl-methylether** im gesamten Untersuchungszeitraum 144-mal in Bienen, 65-mal in Pflanzen und 8-mal in Wachs identifiziert.

Die übrigen chlororganischen Insektizide **Aldrin, Dieldrin, Endrin, Heptachlor, Methoxychlor** wurden nur sehr selten bestimmt und waren in den letzten 10 bis 15 Jahren nicht mehr nachweisbar.

6.3.1.3 Pyrethroid-Insektizide und Pyrethrine

Pyrethroide werden in den Typ 1 (ohne alpha-Cyano-Gruppe) und Typ 2 (mit alpha-Cyano-Gruppe) eingeteilt. Zu dem Typ 1 gehören die Wirkstoffe Permethrin und Resmethrin während Deltamethrin, Fenvalerat, Cyfluthrin, Cypermethrin und weitere dem Typ 2 angehören. Bei den Pyrethroid-Insektiziden weisen einzelne Vertreter eine hohe Bienentoxizität auf. Die Präparate der Wirkstoffe Cypermethrin, Fenvalerat und Permethrin sind in die Gruppe B1, die Präparate der Wirkstoffe beta-Cyfluthrin, Deltamethrin, Esfenvalerat in die Gruppe B2 und lambda-Cyhalothrin und alpha-Cypermethrin in die Gruppen B3 und B4 eingestuft. Durch Kombination mit Ergosterol-Biosynthesehemmern kann die Toxizität dieser Wirkstoffgruppe gesteigert werden (siehe Pkt. 6.3.2.2.). Hinsichtlich des Bienenschutzes ist zu beachten, dass für Pyrethroide mit B4-Auflage bei Kombination mit Azolfungiziden wie z.B. Folicur (Tebuconazol), Caramba (Metconazol) oder Harvesan (Flusilazol + Carbendazim) die B2-Auflage gilt. Das heißt: Diese Mischungen dürfen auf blühenden Beständen erst nach Ende des täglichen Bienenfluges bis 23:00 Uhr eingesetzt werden. Eine Kombination mit Cantus (Boscalid) oder Proline (Prothioconazol) verändert diese Einstufung der Pyrethroide dagegen nicht.

Die in Bienen und Pflanzen ermittelten Wirkstoffe sind in den Abbildungen 34 bis 36 dargestellt.

Alpha-Cypermethrin wurde ab 1997 in Bienen und Pflanzen nachgewiesen. Im Jahre 1998 wurden in Bienen und Pflanzen Maxima mit Anteilen kontaminierter Proben von 29 und 42% bestimmt. Seitdem ist in beiden Substraten eine Abnahme zu verzeichnen.

Cypermethrin besteht aus den Komponenten Cypermethrin I, II, III und IV. Der Wirkstoff wurde seit 1985 in mehreren Jahren in Bienen und Pflanzen detektiert. Im Jahre 2003 wurden Maxima von 46% in Bienen und 65% in Pflanzen festgestellt, die auf die Anwendung von Cypermethrin-Präparaten zur Bekämpfung von Blattläusen in Kartoffeln zurückzuführen sind. Im Jahr 2006 wurde Cypermethrin in 14% der Bienenproben und 13% der Pflanzenproben (Kartoffelblätter) festgestellt. Zu diesem Zeitpunkt der Anwendung bestand in der Bundesrepublik für kein Cypermethrin-haltiges Pflanzenschutzmittel eine Zulassung. Die Anwendung eines Cypermethrin-haltigen Pflanzenschutzmittels stellte damit einen Verstoß gegen das Pflanzenschutzgesetz § 6a dar.

Deltamethrin wurde mit einem maximalen Anteil von 7% in Bienen im Jahre 1987 und mit 16% in Pflanzen im Jahre 1994 ermittelt.

Esfenvalerat und **Fenvalerat** wurden mit Anteilen von 3 bzw. 16% in Bienen sowie mit einem Anteil von 12% in Pflanzen bestimmt.

Lambda-Cyhalothrin wurde erstmalig 1990 in Bienen detektiert und weist seitdem eine zunehmende Tendenz auf. Im Jahr 2006 wurden bei Bienen und Pflanzen Maxima mit Anteilen von 36 und 41% kontaminierter Proben bestimmt. Der hohe Anteil in Pflanzenproben wurde vorwiegend durch den Einsatz lambda-Cyhalothrin-haltiger Pflanzenschutzmittel in Kartoffeln verursacht.

Permethrin wurde gelegentlich in Bienen und Pflanzen mit Anteilen bis zu 7% letztmalig 1996 nachgewiesen.

Die aus den Blättern von Chrysanthemen gewonnenen **Pyrethrine** enthalten als Hauptkomponenten die Wirkstoffe Cinerin 1 und 2, Pyrethrin 1 und 2 und Jasmolin 1 und 2. Sie sind in verschiedenen Mitteln zur Bekämpfung saugender und beißender Insekten enthalten. Als Synergist wird häufig Piperonylbutoxid

zugesetzt. Im Jahr 1986 wurde einmalig ein sehr hoher Anteil von 50% Pyrethrinen in Bienen festgestellt, der jedoch wegen der sehr geringen Anzahl an Untersuchungsproben in dem Jahr nicht repräsentativ ist. In den übrigen Jahren wurden gelegentlich Anteile von 1 bis 4% in Bienen- und Pflanzenproben nachgewiesen.

Tetramethrin wurde vereinzelt in Bienen mit Anteilen bis zu 3% nachgewiesen. In den Pflanzenproben wurde der Wirkstoff lediglich im Jahr 1999 mit einem Anteil von 4% detektiert.

6.3.1.4. Carbamat-Insektizide

Von den nachgewiesenen Carbamat-Insektiziden (Abbildungen 37 und 38) sind Pflanzenschutzmittel mit den Wirkstoffen Fenoxycarb, Methiocarb und Propoxur in die bienengefährliche Gruppe B1 eingestuft, während die Präparate der Wirkstoffe Indoxacarb und Pirimicarb zur nicht bienengefährlichen Gruppe B4 gehören.

Indoxacarb wird analytisch seit 2004 erfasst. Der Wirkstoff wurde im Jahre 2005 in Bienen mit Anteilen bis zu 8% und in Pflanzen bis zu 16% ermittelt.

Fenoxycarb wurde im Untersuchungszeitraum der letzten 22 Jahre 67-mal in Bienen (Rang 24) und 71-mal in Pflanzen (Rang 16) nachgewiesen. Bei dem Wirkstoff wurden Maxima bei Bienen und Pflanzen im Jahre 1996 mit 43 und 50% beobachtet. Die erhöhten Kontaminationsgrade in den Jahren 1996 und 2004 wurden hauptsächlich in Apfelblüten und -blättern festgestellt.

Pirimicarb wurde in Bienen mit Kontaminationsgraden bis zu 3% und in Pflanzen bis zu 14% bestimmt.

Propoxur wurde in den Jahren 1990, 1997, 1999, 2001 und 2003 in Bienen nachgewiesen. Der höchste Anteil wurde 1999 mit 24% ermittelt. In Pflanzenproben konnte der Wirkstoff lediglich im Jahr 1999 nachgewiesen werden.

Von den übrigen Carbamat-Insektiziden wurde Carbaryl 1-mal in Pflanzen nachgewiesen.

6.3.1.5. Sonstige Insektizide und Akarizide

Bei den sonstigen Insektiziden und Akariziden wurden das Neonicotinoid-Insektizid Clothianidin sowie die Wirkstoffe Pymetrozin und Tetradifon am häufigsten nachgewiesen.

Zur Wirkstoffgruppe der **Neonicotinoide** gehören u.a. die Wirkstoffe Imidacloprid, Thiacloprid und Clothianidin. Die Präparate dieser Wirkstoffe sind teilweise als bienengefährlich eingestuft. So gehören die Präparate von Clothianidin und Imidacloprid als Spritzmittel gegen saugende Insekten der Gruppe B1 und als Mittel zur Saatgutbehandlung von Mais, Futterrüben und Zuckerrüben der Gruppe B3 an. Aus dieser Wirkstoffgruppe wurde seit dem Jahr 2000 auf Imidacloprid und seit 2006 auf Clothianidin geprüft.

Der in der Diskussion um die Bienenverluste von Seiten der Imkerschaft vor allem genannte Pflanzenschutzmittelwirkstoff **Imidacloprid**, der als systemischer insektizider Wirkstoff in einer Reihe von Pflanzenschutzmitteln enthalten ist, die zur Saatgutbehandlung und Spritzanwendung zugelassen sind, war bei einer Nachweisgrenze von 0,003 mg/kg in Bienen- und 0,001 mg/kg in Pflanzenproben in keiner der untersuchten Bienen- und Pflanzenproben nachweisbar. Ebenso konnten auch die Hauptmetaboliten des Wirkstoffes 5-Hydroxy-Imidacloprid und Olefin-Imidacloprid nicht detektiert werden. Im Rahmen eines Flugzeltversuches in der BBA zur möglichen Gefährdung von Bienen durch Tranzlozierung des Wirkstoffes aus gebeiztem Saatgut in die Rapsblüten konnte Imidacloprid in einer Rapsprobe 39 Tage nach der Aussaat mit 0,0015 mg/kg nachgewiesen werden. Zu allen späteren Terminen - 48, 60 und 74 Tage nach der Aussaat - war der Wirkstoff nicht mehr detektierbar (SEEFELD 2006a).

Clothianidin konnte im Jahre 2006 in 29% der Bienen- und in 22% der Pflanzenproben festgestellt werden. Bei den Pflanzenproben wurde der Wirkstoff wiederholt auf Kartoffelblatt- und Sommerrapsproben nachgewiesen. In einem Vergiftungsfall wurden in mehreren Proben an den Kartoffelblättern noch zahlreiche Blattläuse gefunden. Aus dem starken Blattlausbefall ist zu schlussfolgern, dass Honigtauvorkommen in den Kartoffelbeständen vorhanden waren. Die Ermittlungen des Pflanzenschutzamtes Niedersachsen ergaben in diesem Vergiftungsfall, dass die Kartoffelbestände mit dem Insektizid Dantop behandelt wurden. Es wurde damit durch den Landwirt gegen § 2 Absatz 1 Nr. 2 der Bienenschutzverordnung verstoßen, der besagt, dass bienengefährliche Pflanzenschutzmittel nicht an Pflanzen angewandt werden dürfen, wenn sie von Bienen befliegen werden. Die gilt für blühende Pflanzen, für blühende Unkräuter und im Falle der Kartoffel für nichtblühende Pflanzen, die wegen des dort vorhandenen Honigtaus für Bienen attraktiv sind.

Auf den Wirkstoff **Pymetrozin** wird erst seit 2005 geprüft. Der Wirkstoff konnte in den letzten beiden Jahren sowohl in Bienen als auch in Pflanzen nachgewiesen werden. Im Jahre 2006 wurden Anteile von 22% in Bienen und 12% in Pflanzen bestimmt, die hauptsächlich bei Vergiftungsfällen mit Kartoffelblättern festgestellt wurden. (Abbildung 39).

Tetradifon wurde im Zeitraum von 1985 bis 1989 insgesamt 7-mal in Bienen- und einmal in einer Pflanzenprobe festgestellt und konnte seitdem nicht mehr nachgewiesen werden.

6.3.2. Fungizide

Mit Ausnahme von Prochloraz und Pyrazophos, deren Präparate teilweise als bienengefährlich (B1, B2) eingestuft wurden, sind die Präparate der übrigen ermittelten fungiziden Wirkstoffe als nicht bienengefährlich eingestuft.

6.3.2.1 Amid-Fungizide

Die relevanten Vertreter aus der Gruppe der Amid-Fungizide (Prochloraz und Tolyfluanid) sind in Abbildg. 40 dargestellt.

Boscalid wird analytisch erst seit 2003 erfasst und wurde im Jahre 2005 mit einem Anteil von 28% in Bienen und 30% in Pflanzen ermittelt.

Prochloraz wurde im Untersuchungszeitraum von 1985 bis 2005 in Bienen und Pflanzen bis zu 11 bzw. 14% nachgewiesen. In Kombination mit Pyrethroiden führt Prochloraz zur Verzögerung des Abbaus der Pyrethroide und somit zur Verlängerung der Wirkungsdauer der Insektizide (PILLING et al. 1995).

Tolyfluanid wurde bis 1997 nur in Pflanzen nachgewiesen. Seit 2000 wurde der Wirkstoff in Bienen mit Anteilen bis zu 8% und in Pflanzen bis zu 6 % detektiert.

Zoxamid wurde erstmalig 2005 nur in Pflanzen mit einem Anteil von 28% nachgewiesen. Im Jahre 2006 wurden Anteile von 8% in Bienen und 4 % in Pflanzen bestimmt.

6.3.2.2. Azol-Fungizide

Die hauptsächlich in Bienen und Pflanzen auftretenden Vertreter dieser Wirkstoffgruppe sind in den Abbildungen 41 bis 44 dargestellt. Die Azol-Fungizide sind als einzeln ausgebrachte Wirkstoffe nicht bienengefährlich. In der Kombination mit Pyrethroid-Insektiziden bewirken sie eine Verlängerung der Wirkungsdauer der Pyrethroid-Insektizide und steigern somit auch deren Gefährlichkeit gegenüber Bienen. Azol-Fungizide greifen in den Ergosterol-Biosynthesestoffwechsel der Schadpilze ein und können in tierischen Organismen zu einer Hemmung des Cytochrom P-450 Mono-Oxygenasesystems führen und eine Reduktion der oxidativen Kapazität der Zelle bewirken (PILLING et al. 1995; THOMPSON UND WILKINS, 2003). Dadurch kann sich die Entgiftung bestimmter insektizider Wirkstoffe (z.B. Pyrethroide und Neonicotinoide) verzögern und die Wirkungsdauer der Insektizide im Organismus verlängern. Derartige Wechselwirkungen lassen sich in Laborprüfungen an einer zunehmenden Toxizität des insektiziden Wirkstoffes erkennen. (COLIN und BELZUNCES 1992).

Bitertanol wurde mit Anteilen bis zu 7% in Bienen und bis zu 19% in Pflanzen nachgewiesen.

Difenoconazol wurde seit 1998 in Bienen und Pflanzen nachgewiesen und zeigt eine zunehmende Tendenz. Die höchsten Anteile wurden im Jahr 2001 in Bienen mit 20% und im Jahr 2005 in Pflanzen mit 24% bestimmt.

Epoxiconazol wurde erstmalig 1995 detektiert und zeigte 1998 Maxima bei Bienen und Pflanzen mit Anteilen von 13 und 25%.

Fluquinconazol wurde seit 1996 in Bienen und Pflanzen mit Anteilen bis zu 4% nachgewiesen.

Myclobutanil wurde ab 1997 gelegentlich in Bienen und Pflanzen mit Anteilen von 3 bzw. 8% nachgewiesen.

Penconazol wurde nur in den Jahren 1990, 1991 und 1995 mit Anteilen bis zu 12% in Bienen nachgewiesen. In Pflanzenproben wurden maximale Anteile von 19% festgestellt.

Propiconazol wurde mit Anteilen bis zu 8% in Bienen und 14% in Pflanzen nachgewiesen.

Tebuconazol wurde ab 1995 nachgewiesen und zeigte im Jahre 1998 ein Maximum in Bienen mit 27%.

Triadimefon wurde im Untersuchungszeitraum von 1985 bis 2001 in Bienen bis zu 24% nachgewiesen.

Triadimenol wurde im Untersuchungszeitraum von 1988 bis 2001 in Bienen bis zu 18% nachgewiesen.

6.3.2.3 Dicarboximid-Fungizide

Die nachgewiesenen fungiziden Wirkstoffe, deren Präparate mit B3 und B4 als nicht bienengefährlich gekennzeichnet sind, sind in Abbildung 45 dargestellt.

Iprodion wurde im Untersuchungszeitraum der letzten 22 Jahre mit Anteilen bis zu 8% in Bienen und bis zu 20 % in Pflanzen detektiert.

Procymidon war in Bienen nur gelegentlich bis 1992 und in Pflanzen bis 1994 nachzuweisen. Nach längerer Abwesenheit wurde der Wirkstoff im Jahre 2005 mit Anteilen von 3 bzw. 4% in Bienen und Pflanzen ermittelt.

Aus der Wirkstoffgruppe der Dicarboximid-Fungizide weist **Vinclozolin** einen hohen Kontaminationsgrad in Bienen und Pflanzen auf. Der Wirkstoff wurde im Untersuchungszeitraum der letzten 22 Jahre 228-mal in Bienen (Rang 5) und 261 Mal in Pflanzen (Rang 2) nachgewiesen. Seit 1996 ist in Bienen ein abnehmender Trend zu verzeichnen. In den Pflanzenproben wurde 1994 ein Maximum mit einem Anteil von 57% kontaminierter Proben bestimmt. Vinclozolin ist ein Wirkstoff, der in zahlreichen landwirtschaftlichen Kulturen gegen Pilzkrankungen, wie z. B. Grauschimmel, Weißstängeligkeit und Spitzendürre eingesetzt wurde. Vinclozolin-haltige Pflanzenschutzmittel wurden in Deutschland für Wein, Erdbeeren, Süß- und Sauerkirschen, Kopfsalat, Chinakohl, Spargel, Zwiebelgemüse, Busch- und Stangenbohnen, Winterraps, Rotklee und Zierpflanzen eingesetzt.

6.3.2.4 Phthalimid-Fungizide

Die nachgewiesenen Wirkstoffe sind in Abbildung 46 dargestellt.

Für **Captan** wurde 1987 Maximalwerte an kontaminierten Proben mit 44% bei Bienen und 43% bei Pflanzen festgestellt. Der Wirkstoff wurde letztmalig im Jahre 2004 in Bienen und Pflanzen mit Anteilen von 6% bzw. 10% nachgewiesen.

Folpet wurde in Bienen mit Anteilen von 3 bis 12% letztmalig im Jahr 1991 nachgewiesen. In Pflanzenproben wurde der Wirkstoff im gesamten Untersuchungszeitraum detektiert. Das Maximum wurde 1985 mit 33% festgestellt. Seit 1991 ist ein deutlicher Abfall zu verzeichnen.

Captafol wurde insgesamt 8 Mal in Pflanzen bis zum Jahr 1994 nachgewiesen. In Bienen konnte der Wirkstoff nicht detektiert werden.

6.3.2.5 Sonstige Fungizide

Weitere Fungizide sind in den Abbildungen 47 bis 52 dargestellt. Der höchste Anteil an kontaminierten Proben wurde bei Schwefel ermittelt.

Azoxystrobin wurde seit 1998 mit Anteilen von 11% in Bienen und 17% in Pflanzen detektiert.

Chlorthalonil wurde in Bienen von 1985 bis 1999 mit Anteilen bis zu 14% bestimmt. In Pflanzen wurde der Wirkstoff von 1988 bis 2006 mit Anteilen bis zu 10 % detektiert.

Cyprodinil wurde seit 2003 erfasst. 2005 wurden in Bienen und Pflanzen Anteile von 10% bzw. 8% bestimmt.

Diclofluamid wurde mit maximalen Anteilen von 23% in Bienen im Jahre 1993 und mit 41% in Pflanzen im Jahre 1994 nachgewiesen.

Dimethomorph wurde seit 1997 nachgewiesen. Die höchsten Anteile in Bienen und Pflanzen wurden 2005 mit 10% bzw. 22% bestimmt.

Dithianon konnte von 1991 bis 1999 nur in Pflanzen nachgewiesen werden.

Fenarimol wurde mit Anteilen bis zu 10% in Bienen und Pflanzen ermittelt.

Fenpropimorph wurde nur in Pflanzen nachgewiesen

Fluazinam wurde seit 1996 in Bienen und Pflanzen nachgewiesen. Der Wirkstoff zeigt eine zunehmende Tendenz. Maxima wurden 2003 in Bienen mit 72% und 2006 mit 65% in Pflanzen festgestellt. Die hohen Kontaminationswerte wurden vorwiegend an Kartoffelkraut ermittelt. Fluazinam wird in mehreren Präparaten als Fungizid gegen die Kartoffelkraut- und Knollenfäule eingesetzt.

Kresoxim-methyl wurde analytisch ab 2001 erfasst und in Bienen und Pflanzen mit Anteilen bis zu 12% nachgewiesen.

Nitrothal-Isopropyl wurde in Bienen in den Jahren 1987, 1990 und 1993 mit Anteilen von 3 bis 6% nachgewiesen.

Propamocarb konnte in Bienen nicht detektiert werden. In Pflanzenproben wurden in 3 Jahren Anteile von 1 bis 10% festgestellt..

Pyrazophos wurde in 5 Untersuchungsjahren mit Anteilen bis zu 12% in Bienen nachgewiesen. In Pflanzenproben wurden Anteile bis zu 8% bestimmt.

Quinoxifen konnte nur in Pflanzen mit Anteilen bis zu 11% nachgewiesen werden.

Quintozen zeigt eine abfallende Tendenz. Die höchsten Anteile wurden im Jahre 1987 mit 5% in Bienen und 8 % in Pflanzen bestimmt. Seit 1997 war der Wirkstoff in Bienen und Pflanzen nicht mehr nachweisbar.

Schwefel ist bei Bienen- und bei Pflanzenproben der Hauptkontaminant aller nachgewiesenen Wirkstoffe. Der Wirkstoff wurde im Untersuchungszeitraum 754 Mal in Bienen (Rang 1) und 801 Mal in Pflanzen (Rang 1) nachgewiesen. Der Kontaminationsgrad liegt bei Bienen im Bereich von 20 bis 96%, bei Pflanzen im Bereich von 31 bis 92% und ist im Zeitraum der letzten 20 Jahre konstant. Die hohen Anteile von Schwefel in Bienen und Pflanzen sind bei den Bienen auf das Schwefeln der Bienenhäuser und bei den Pflanzen auf den breiten Einsatz von Schwefelpräparaten in der Landwirtschaft sowie auch auf den natürlichen Schwefel-Gehalt der Substrate zurückzuführen.

6.3.3. Herbizide

6.3.3.1 Carbonsäurederivat-Herbizide

Die am häufigsten nachgewiesenen Wirkstoffe sind in den Abbildungen 53 und 54 dargestellt.

Bifenox konnte im Zeitraum von 1987 bis 1999 in Bienen mit Anteilen bis zu 8% festgestellt werden.

Bromoxynil wurde vereinzelt von 1986 bis 2004 in Bienen mit Anteilen bis zu 16% bestimmt. In den Pflanzenproben wurden in 2 Untersuchungsjahren Anteile von 3% ermittelt.

Diclobenil wurde nur in der Zeitspanne von 1988 bis 1995 in Bienen mit Anteilen bis zu 13% ermittelt.

Fluroxypyr-meptyl wurde im Zeitraum von 1991 bis 2000 wiederholt in Pflanzen mit Anteilen bis zu 20% nachgewiesen. In Bienen konnte der Wirkstoff nur im Jahre 1991 mit einem Anteil von 5% detektiert werden.

Ioxynil-octanoat wurde im Zeitraum von 1987 bis 1997 mehrmals in Pflanzen, in Bienen jedoch nur im Jahr 1999 mit einem Anteil von 4% nachgewiesen.

Propyzamid wurde im Zeitraum von 1990 bis 2003 mit Anteilen bis zu 4% in Bienen festgestellt. In Pflanzen wurden in diesem Zeitraum Anteile bis zu 11% bestimmt.

6.3.3.2. Sonstige Herbizide

Die am häufigsten nachgewiesenen Wirkstoffe sind in Abbildung 55 dargestellt.

Bromacil wurde in Bienen von 1985 bis 1999 mit Anteilen von 13% nachgewiesen. In Pflanzenproben wurden Anteile bis zu 5% festgestellt.

Diflufenican wurde nur in den Jahren 1998 und 2005 in Bienen mit Anteile bis zu 3% detektiert.

Trifluralin wurde gelegentlich in Bienen von 1989 bis 2005 mit Anteilen bis zu 8% nachgewiesen.

6.3.4 Tierarzneimittel und andere in der Imkerei verwendete Produkte

Aus der Wirkstoffgruppe der Tierarzneimittel (Abbildungen 56 bis 60, s. Anhang) wurden die höchsten Kontaminationsgrade bei Benzylbenzoat, Brompropylat, Coumaphos und Fluvalinat beobachtet.

Das zur Abwehr von Insekten und Milben verwendete **Benzylbenzoat** wurde seit 1988 in Bienen ermittelt. Ab 1997 ist bei der Substanz ein deutlich steigender Trend zu verzeichnen. Im Jahr 2005 betrug der Kontaminationsgrad der Bienenproben 52%.

Ebenfalls sehr große Kontaminationsgrade in Bienen wurden bei dem gegen die Varroa-Milbe eingesetzten Akarizid **Brompropylat** und seinen zwei Hauptmetaboliten **p,p'-Dibrombenzophenon** und **p,p'-Dibrombenzhydrol** festgestellt. Der Wirkstoff wurde im Untersuchungszeitraum 250 Mal in Bienen (Rang 4) und 4 Mal in Pflanzen (Rang 48) nachgewiesen. Die höchsten Anteile in Bienen wurden 1985 mit 54% Brompropylat und 54% p,p'-Dibrombenzophenon festgestellt. Die Anwesenheit des Wirkstoffes in den Pflanzenproben ist wahrscheinlich auf Kontamination während der Probenahme zurückzuführen. Bei dem nicht mehr zugelassenen Wirkstoff ist seit 1985 ein deutlicher Rückgang des Anteils an kontaminierten Proben zu verzeichnen. Nach BOGDANOV und KILCHENMANN (2005) sinken nach Applikation von Brompropylat die Rückstände in Wachs nur sehr langsam. Der Verfasser schätzt ein, dass es etwa 5 Jahre dauert, bis die Rückstände in Wachs um 50% sinken.

Aus der Gruppe der phosphororganischen Insektizide weist das als Varroabekämpfungsmittel verwendete **Coumaphos** in Bienenproben mit Anteilen von 8 bis 56% einen hohen Kontaminationsgrad auf. Der Wirkstoff wurde im Untersuchungszeitraum 361 Mal in Bienen (Rang 3) nachgewiesen. In Pflanzenproben war der Wirkstoff nur im Jahre 1987 mit einem Anteil von 2% nachweisbar, was auch auf eine Kontamination bei der Probenahme hindeutet.

Fluvalinat besteht aus den Komponenten Fluvalinat I und II. Der Wirkstoff ist in Präparaten zur Bekämpfung der Varroa-Milbe enthalten und wurde ab 1989 regelmäßig in Bienen mit Anteilen von 4 bis 36% detektiert. In Pflanzenproben konnte der Wirkstoff in 7 Jahren mit Anteilen von 1 bis 8% nachgewiesen werden.

Bei **Naphthalin**, das als Mottenschutzmittel verwendet wird, wurde 1986 der höchste Anteil in Bienen mit 25% ermittelt.

Gelegentlich wurde mit Kontaminationsgraden bis zu 8% **N,N-Diethyl-m-toluamid** detektiert, das in der Imkerei als Repellent zur Abwehr von Insekten verwendet wird. Im Imkerfachhandel wird ein Präparat mit dem Wirkstoff angeboten, das anstelle eines Rauchgasgerätes zur Abwehr und Beruhigung der Bienen dienen soll.

Paradichlorbenzol (PDCB), dessen Einsatz heute nicht mehr erlaubt ist, wurde früher zur Bekämpfung der Wachsmotte und als Akarizid gegen die Varroa-Milbe eingesetzt (BINDER et al. 1988). PDCB ist eine sehr flüchtige Substanz, die sich leicht in Fett und Bienenwachs löst. Aus dem Bienenwachs kann PDCB in den Honig diffundieren (WALLNER 1991, WALLNER 2001). Der Wirkstoff wurde letztmalig im Jahre 1990 in Bienen und 1995 in Wachs nachgewiesen.

Phenol ist kein Pflanzenschutzmittel-Wirkstoff. Es wird als Desinfektionsmittel verwendet. Phenol konnte in den letzten 10 Jahren nur einmal in Bienen detektiert werden. Im Jahre 2003 wurde die Substanz letztmalig in Bienen mit einem Anteil von 0,7% bestimmt.

Nach längerer Abwesenheit wurde **Thymol** seit 2002 regelmäßig in Bienen festgestellt. Bei dem Wirkstoff wurde der höchste Anteil im Jahre 2006 mit 17% ermittelt. Thymol ist eine leichtflüchtige akarizide Verbindung, die in der Imkerei im zunehmenden Maße als alternatives Akarizid zur Bekämpfung der Varroa-Milbe eingesetzt wird. Dies gilt insbesondere für Betriebe, die als Bioimkerei geführt werden, wo die Bekämpfung von Krankheiten und Desinfektion nur mit natürlichen Stoffen, wie Ameisensäure, Milchsäure, Oxalsäure und Thymol erlaubt ist. Thymol ist Hauptinhaltsstoff etherischer Öle von Thymian-Varitäten und kommt in einigen Honigen natürlich vor.

Neben diesen Substanzen wurde in den Bienen gelegentlich **Nicotin** detektiert, das ebenfalls zur Bekämpfung der Varroa-Milbe verwendet wird.

6.3.5. Sonstige Verbindungen

Polychlorierte Biphenyle (PCB) wurden in 9 Untersuchungsjahren mit Anteilen bis zu 11% in Bienen festgestellt, wobei der höchste Anteil im Jahr 1989 auftrat (Abbildung 60).

PCB sind giftige und krebserregende chemische Chlorverbindungen, die bis in die 1980er Jahre vor allem in Transformatoren, elektrischen Kondensatoren, in Hydraulikanlagen als Hydraulikflüssigkeit, sowie als Weichmacher in Lacken, Dichtungsmassen, Isiermitteln und Kunststoffen verwendet wurden. Die Verwendung der PCB ist seit 1989 verboten. Als PCB werden alle chlosubstituierten Biphenyle bezeichnet. Das chemische Grundgerüst bilden zwei gegeneinander frei drehbare Phenylringe. Die allgemeine chemische

Formel für PCB lautet $C_{12}H_{10-n}Cl_n$, wobei n die Anzahl der Chloratome (1-10) angibt. Es sind insgesamt folgende 209 stellungsisomere Einzelverbindungen (Kongenere) möglich:

| | |
|-------------------------|-------------------------|
| 3 Monochlorbiphenyle, | 42 Hexachlorbiphenyle, |
| 12 Dichlorbiphenyle, | 24 Heptachlorbiphenyle, |
| 24 Trichlorbiphenyle, | 12 Octachlorbiphenyle, |
| 42 Tetrachlorbiphenyle, | 3 Nonachlorbiphenyle, |
| 46 Pentachlorbiphenyle, | 1 Decachlorbiphenyl. |

In den Bienenproben wurden vorwiegend die Penta- bis Octachlorbiphenyle nachgewiesen.

7. Zusammenfassung und Schlussfolgerungen

Um den Verdacht der Schädigung von Bienen durch Pflanzenschutzmittel nachzugehen, werden entsprechend § 33 Abs. 2 Nr. 8 des Pflanzenschutzgesetzes seit vielen Jahren in der Untersuchungsstelle für Bienenvergiftungen der BBA, die seit dem 01.01.2008 dem neu gegründeten Julius Kühn-Institut – Bundesforschungsinstitut für Kulturpflanzen angehört, Untersuchungen durchgeführt, die sich in einen biologischen (Institut für Pflanzenschutz im Ackerbau und Grünland, Braunschweig) und einen chemischen Teil (Institut für Ökologische Chemie, Pflanzenanalytik und Vorratsschutz im Pflanzenschutz, Berlin) gliedern. Der biologische Teil der Prüfung umfasst den Biotest mit den Larven der Gelbfiebermücke (*Aedes aegypti* L.), eine Analyse der im Haarkleid anhaftenden Pollen und eine Untersuchung der Bienen auf Befall durch Nosematose und Parasiten. Bei dem Nachweis einer Kontaktgiftwirkung mittels des Aedes-Tests bei Bienen und Pflanzen erfolgt eine chemische Untersuchung. Dazu müssen einerseits die Bienenproben und andererseits die dazugehörigen Pflanzen-, Wachs-, Honig- und sonstigen Proben chromatographisch-massenspektrometrisch auf Rückstände von Pflanzenschutzmitteln überprüft werden.

Die vorliegende Arbeit berichtet über die Ergebnisse der chemischen Untersuchungen der Bienenuntersuchungsstelle der Biologischen Bundesanstalt im Zeitraum von 1985 bis 2006. In diesem Zeitraum wurden in der BBA jährlich bis zu 382 Bienen- und Pflanzenproben auf Rückstände von Pflanzenschutzmitteln, Tierarzneimitteln und Xenobiotika vorwiegend mittels der Gerätekopplung Gaschromatographie/Massenspektroskopie untersucht, wobei insgesamt 251 Wirkstoffe und Metabolite ermittelt wurden.

Die durchschnittliche Anzahl der in den Proben bestimmten Wirkstoffe verminderte sich in dem genannten Untersuchungszeitraum bei Bienen von 8 auf 5 und bei Pflanzen von 5 auf 3. Bis auf 2 Ausnahmen in den Jahren 1994 und 1996 wurden in den Bienenproben im allgemeinen 1 bis 5 Wirkstoffe mehr detektiert als in den Pflanzenproben. Im Jahre 2005 wurde sowohl bei Bienen als auch bei Pflanzen eine Erhöhung der Anzahl der Wirkstoffe beobachtet.

Im Zeitraum von 1985 bis 2006 wurden insgesamt 1087 Bienen-, 1208 Pflanzen-, 75 Wachs- und 76 sonstige Proben (Honig, Pollen, Wasser, Erde, Holz und Präparate) chemisch untersucht.

In den Bienenproben wurden in diesem Zeitraum insgesamt 187 Pflanzenschutzmittel-Wirkstoffe, Tierarzneimittel, Metabolite und sonstige Stoffe festgestellt. Zu den häufigsten Wirkstoffen gehören in fallender Reihenfolge: Schwefel (69%), Lindan (35%), Coumaphos (33%), Brompropylat (23%), Vinclozolin (21%), Dimethoat (21%), Hexachlorbenzol (19%), Parathion-methyl und p,p'-Dibrombenzophenon (18%), Parathion (17%), Fluazinam (15%), Benzoesäure (14%), Pentachlorphenyl-methylether, Benzylbenzoat und Fluvalinat (13%), Phosalon (12%) und Alkylen-bis-dithiocarbamate (11%). Von diesen Wirkstoffen sind die Präparate der phosphororganischen Insektizide Dimethoat, Parathion-methyl, Parathion ebenso auch Lindan als bienengefährlich eingestuft.

In den untersuchten 1208 Pflanzenproben wurden insgesamt 196 Pflanzenschutzmittel-Wirkstoffe, Metabolite und sonstige Stoffe festgestellt. Am häufigsten wurden folgende Wirkstoffe festgestellt: Schwefel (66%), Vinclozolin (22%), Alkylen-bis-dithiocarbamate und Fluazinam (21%), Cypermethrin (17%), Lindan (16%), Parathion (15%), lambda-Cyhalothrin (12%), Dimethoat und Dichlofluanid (11%), Captan (10%) und Phosalon (9%) und sowie Parathion-methyl und Hexachlorbenzol (8%). Von diesen Substanzen sind als bienengefährlich die Präparate der Wirkstoffe Cypermethin, Lindan, Parathion, Dimethoat und Parathion-methyl eingestuft.

In den untersuchten 75 Wachsproben wurden insgesamt 56 Pflanzenschutzmittel-Wirkstoffe, Tierarzneimittel, Metabolite und sonstige Stoffe festgestellt. Am häufigsten wurden die zur Varroa-Bekämpfung eingesetzten Akarizide Brompropylat (71%), Coumaphos (63%) und Fluvalinat (51%) detektiert. Zu den weiteren

relevanten Wirkstoffen gehören in fallender Reihenfolge. Vinclozolin (33%), 4,4'-Dibrombenzophenon und Schwefel (28%), Phosalon (25%), Benzoesäure (24%), Benzylbenzoat (23%), Lindan (20%), Fenoxycarb (19%) sowie Dichlofluanid, Dichlorvos und Pentachlorphenol (10%) Von diesen Substanzen sind als bienengefährlich die Pflanzenschutzmittel mit den Wirkstoffen Lindan, Fenoxycarb und Dichlorvos eingestuft.

Im letzten Untersuchungsjahr 2006 gehörten zu den am häufigsten in Bienen bestimmten Wirkstoffen: Fluazinam (50%), Benzylbenzoat (42%), Coumaphos (39%), lambda-Cyhalothrin (36%), Alkylen-bis-dithiocarbamate und Schwefel (31%), Methamidophos und Clothianidin (28%), Dimethoat und Lindan (25%), Brompropylat, Pymetrozin und Pentachlorphenyl-methylether (22%), p,p'-Dibrombenzophenon und Thymol (17%), Fluvalinat (14%) sowie Pentachlorphenol, Hexachlorbenzol und Chlorpyrifos (11%).

In den Pflanzenproben wurden als Hauptkontaminanten im Jahre 2006 folgende Wirkstoffe ermittelt: Fluazinam (65%), Schwefel (45%), lambda-Cyhalothrin (41%), Alkylen-bis-dithiocarbamate (31%), Methamidophos (27%), Clothianidin (22%), Cypermethrin (13%), Dimethoat, Pymetrozin, Esfenvalerat und Fenvalerat (12%) und alpha-Cypermethrin (10%).

Imidacloprid, auf das seit 2000 in Bienen- und Pflanzenproben geprüft wird, konnte bei einer Nachweisgrenze von 0,003 mg/kg für Bienen und 0,001 mg/kg für Pflanzen in keiner der untersuchten Proben nachgewiesen werden.

Die gemeinsame Analyse der biologischen und chemischen Befunde liefert einen wichtigen Beitrag zur Feststellung und Klärung von Schäden an Bienen durch Pflanzenschutzmittel. Die chemische Untersuchung von Pflanzenschutzmittel-Rückständen in Honigbienen mittels moderner chromatographisch-massenspektrometrischer Methoden ermöglicht in der Mehrzahl der Schadensfälle die Feststellung des Wirkstoffes, der für das Bienensterben verantwortlich ist. Die Entwicklung der Schäden an Bienenvölkern durch die Anwendung von Pflanzenschutzmitteln kann als positiv eingestuft werden. Die Anzahl der Schäden ist seit 1980 kontinuierlich zurückgegangen und liegt seit Anfang der 90er Jahre immer unter 100 (Ausnahme 2003). Es wird angenommen, dass diese Zahl auch nicht mehr deutlich gesenkt werden kann.

Die Ergebnisse der chemischen Analysen haben seit jeher große Bedeutung für die Einstufung von Pflanzenschutzmitteln hinsichtlich ihrer Auswirkungen auf Bienen. Das Auftreten bestimmter Schäden an Bienen hat zur Überarbeitung der gesetzlichen Bestimmungen zum Bienenschutz geführt. In Pkt. 1 wurde am Beispiel des Einsatzes von Pflanzenschutzmitteln in Obstanlagen des Alten Landes aufgezeigt, wie anhand der chemischen Untersuchungen zu Bienenvergiftungen die Kennzeichnung von Pflanzenschutzmitteln geändert werden musste. Aufgrund von Rückstandsanalysen wurden die aktuellen Kennzeichnungsauflagen zum Bienenschutz bei Pflanzenschutzmitteln verschärft. Die Untersuchungen und die genannten Maßnahmen haben somit dazu beigetragen, dass das seit Anfang der 80er Jahre die Anzahl der gemeldeten Bienenschäden deutlich zurückgegangen ist.

Von besonderer Bedeutung sind die Ergebnisse der chemischen Untersuchungen und der daraus abgeleiteten Schlussfolgerungen für die Imker. Durch eine ständige Verbesserung der Nachweismethoden konnte die Aufklärungsquote der Schadensursachen deutlich erhöht werden. Hierdurch bedingt war es den Pflanzenschutzdiensten der Länder besser möglich, die Einhaltung der Bestimmungen der Bienenschutzverordnung zu überwachen.

Nach den Angaben der Imker handelt es sich bei 15 bis 20% der jährlich gemeldeten Schäden an Bienenvölkern um so genannte Frevelfälle, d.h. die Völker wurden bewusst durch das Einsprühen von Schädlingsbekämpfungsmitteln in die Beuten vergiftet. Im Jahr 2006 betrug dieser Anteil sogar 32%.

Zu weiteren 30% der gemeldeten Schadensfälle werden von den Imkern keine Angaben zur Schadensursache gemacht. Die biologischen Untersuchungen von zahlreichen Bienenproben belegen, dass in diesen Fällen Bienenkrankheiten und Parasitierung, z.B. durch die Varroa-Milbe, intensiv an der Schadensentstehung beteiligt sind.

Die übrigen etwa 50% der gemeldeten Schäden sind nach den Angaben der Imker auf die Anwendung von Pflanzenschutzmitteln in Raps, Obst, Kartoffeln, Getreide, Ackerbohnen und sonstigen Kulturen zurückzuführen. Die chemischen Untersuchungen belegen, dass die Mehrzahl dieser Fälle auf die Anwendung von Pflanzenschutzmitteln zurückgeführt werden kann. Aufgrund der chemischen Untersuchungen zu Rückständen von Pflanzenschutzmitteln in toten Bienen- und Pflanzenproben kann festgestellt werden, dass diese Schäden vorwiegend durch Fehlanwendung der Mittel, d.h. Verstöße gegen die Bienenschutzverordnung bewirkt werden. Jedoch enthält diese Gruppe auch Schadensfälle, bei denen mehrere Faktoren im Zusammenwirken als Ursache angesehen werden müssen, wie z.B. Nosematose, Varroatose, Bekämpfung mit

Varroatose-Präparaten, Einwirkung von Pflanzenschutzmitteln und Kombinationswirkung mehrerer Pflanzenschutzmittel.

Darüber hinaus liefern die chemischen Untersuchungen auch Daten für die Bestimmung des Grades der Umweltkontamination von Bienen und Pflanzen durch Pflanzenschutzmittel-Rückstände. Honigbienen werden wegen ihrer morphologischen und ethologischen Besonderheiten (großer Flugradius, intensive Nahrungssuche) als gut geeignete Bioindikatoren angesehen und als solche in einzelnen Ländern z.B. in Italien bereits genutzt. Bienen fungieren als Detektor auf Umweltbelastungen entweder durch hohe Mortalitätsraten bei toxischen Wirkstoffen oder über die Rückstände in Bienen, Honig, Pollen und Larven bei nicht bienengefährlichen Wirkstoffen (z.B. Fungiziden und Herbiziden). Die Funktion der Biene als Bioindikator zeigt sich deutlich bei unseren Untersuchungen anhand der durchschnittlichen Anzahl der Wirkstoffe pro Einzelprobe in Bienen und Pflanzen. Im Untersuchungszeitraum der letzten 22 Jahre wurden bis auf 2 Ausnahmen in den Jahren 1994 und 1996 generell bei Bienen 1 bis 5 Wirkstoffe mehr detektiert als in Pflanzen. Dies ist nicht nur durch den Einsatz von Tierarzneimitteln in der Imkerei zu erklären.

Für die Zukunft gilt es, die Nachweisempfindlichkeit und Selektivität der Bestimmungsverfahren weiter zu verbessern und ständig an das aktuelle Spektrum der zugelassenen Wirkstoffe anzupassen. Dadurch können in zunehmendem Maße auch Rückstände von solchen Pflanzenschutzmitteln erfasst werden, die auf Bienen subletale Effekte ausüben. Oberste Priorität muss dabei eine leistungsfähige Untersuchungsmethodik haben, die eine schnelle Erstellung der Befunde zur chemischen Untersuchung ermöglicht.

8. Literatur

- ALDER, L.; K. GREULICH; G. KEMPE; B. VIETH (2006): Residue analysis of 500 high priority pesticides: better by GC-MS or LC-MS/MS? *Mass Spectrometry Reviews* 25, 838-865.
- AMBROS, A.; J. LANTOS; E. VÍSI; I. CSATLOS; L. SARVANI (1981): General method for determination of pesticide residues in samples of plant origin, soil and water. 1. Extraction and cleanup. *J. Assoc. Off. Anal. Chem.* 64, 733-769.
- ANDERSON J.F.; M.A. WOTJAS (1986): Honey bees (*Hymenoptera: Apidae*) Contaminated with pesticides and polychlorinated biphenyls. *J. Econ. Entomol.* 79, 1200-1205.
- ANONYM (1979): Richtlinien für die Entnahme von Bienen- und Pflanzenproben bei Verdacht der Vergiftung von Bienen durch Pflanzenschutzmittel. Amt. Pflanzenschutzbestimmungen. Best. (Bln.-Dahlem), NF.36, 5, 179-182.
- ANONYM (1987): Verordnung über Pflanzenschutzmittel und Pflanzenschutzgeräte (Pflanzenschutzmittelverordnung) vom 28.07.1987, BGBl. I, 1754.
- ANONYM (1991): Deutsche Forschungsgemeinschaft: Methodensammlung zur Rückstandsanalytik von Pflanzenschutzmitteln, 1-11. Lieferung, Verlag Chemie Weinheim.
- ANONYM (1992): Verordnung über die Anwendung bienengefährlicher Pflanzenschutzmittel (Bienenchutzverordnung) vom 22.07.1992. BGBl. I-Nr.27, 1410.
- ANONYM (1998): Gesetz zum Schutz der Kulturpflanzen (Pflanzenschutzgesetz- PflSchG) in der Fassung der Bekanntmachung vom 14.05.1998, BGBl. I, 971.
- BARIŠIĆ, D.; J.J. BROMENSHENK; N. KEZIĆ; A. VARTAČNIK (2002): The role of honey bees in environmental monitoring in Croatia, DEVILLERS, J. AND M.H. PHAM-DELEGUE, in: Honey bees: Estimating the the environmental impact of chemicals, Taylor & Francis, London and New York, 160-185.
- BERNAL, J.L.; M.J. DEL NOZAL; J.M. RIVERA, J.J. JIMÉNEZ; J. ATIENZA (1996): Determination of the fungicide vinclozolin in honey and bee larvae by solid-phase and solvent extraction with gas chromatography and electron-capture and mass spectrometric detection. *J. Chromatogr. A* 754, 507-513.
- BERNAL, J.L.; M.J. DEL NOZAL; L.TORIBIO; J.J. JIMÉNEZ; J. ATIENZA (1997): High-performance liquid chromatography determination of benomyl and carbendazim in apiarian samples. *J. Chromatogr. A* 787, 129-136.
- BINDER, H.; W. KRÄINER; J. BRETSCHKO (1977): Einsatz von 1,4-Dichlorphenol gegen Varroatose – Rückstandsanalysen an Wachs und Honig. *Z. Lebensm. Unters. Forsch.* 186, 223-224.
- BOGDANOV, S.; V. KILCHENMANN; A. IMDORF (1997): Akaricide residues in beeswax and honey. New York USA. Plenum Publishing Corporation, 239-46.
- BOGDANOV, S.; V. KILCHENMANN (2005): Die Qualität des Bienenwachses: Rückstände. Schweizer Bienenzeitung Nr. 9 und 12 von 2002. www.alp.admin.ch/themen/00502700503/00513/index.html
- BRASSE, D. (1994): Investigation on reported poisoning incidents of honeybee colonies in Germany. Appendix 15. In Proc. 5th Int. Symp. on the Harzards of Pesticides to Bees (Ed. by E. G. Harrison) International Commission on Plant-Bee Relationships/Shell International petroleum, The Hague.
- BRASSE, D. (1998): Zur historischen Entwicklung des Bienen-schutzes. In 100 Jahre Pflanzenschutzforschung – Pflanzenschutz und Naturhaushalt, Mitteilungen aus der Biologischen Bundesanstalt für Land- und Forstwirtschaft. 346, 43-52.
- BRASSE, D. (2006): Bienen und Pflanzenschutz – eine Beschreibung der derzeitigen Situation. In: Fachgespräch, Das Bienensterben im Winter 2002/2003 in Deutschland - zum Stand der wissenschaftlichen Erkenntnisse. R. Forster. E. Bode, D. Brasse, Bundesamt für Verbraucherschutz und Lebensmittelsicherheit, 113-121.
- BROWN, P.M.; G. TURNBULL; S. CHARMAN; A.J. CHARLTON; A. JONES (2005): Analytical methods used in the United Kingdom Wildlife Incident Investigation Scheme for the detection of animal poisoning by pesticides. *J AOAC* 88, 204-220.
- BUNDESAMT FÜR VERBRAUCHERSCHUTZ UND LEBENSMITTELSICHERHEIT (BVL) 2006: Pflanzenschutzmittelverzeichnis Teil 1-7, Saphir Verlag Ribensbüttel, 54. Aufl.

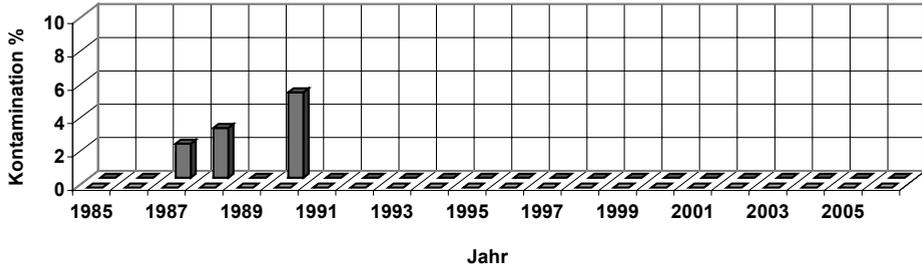
- CELLI, G.; C. PORRINI; P. RADEGHIERI; A.G. SABATINI; G.L. MARCAZZAN; R. COLOMBO (1996): Honey bees (*Apis mellifera* L.) as bioindicators for the presence of pesticides in the agroecosystem. Field tests. Insect Social Life 1, 207-212.
- CELLI, G.; B. MACCAGNANI (2003): Honey bees as bioindicators of environmental pollution. Bull. of Insectology 56, 137-139.
- CHAUZAT, M.-P.; J.P. FAUCON; A.C. MARTEL; J. LACHAIZE; N.C. COUGOULE; M. AUBERT (2006): A survey of pesticide residues in pollen loads collected by honey bees in France. J. of Econom. Entomology, 99 253-262.
- COLIN, M.E.; L.P. BELZUNCES (1992): Evidence of synergy between prochloraz and deltamethrin in *Apis mellifera* L. A convenient biological approach. Pestic. Sci. 36, 115-119.
- DEVILLERS, J.; M.H. PHAM-DELEGUE (2002): Honey bees: estimating the environmental impact of chemicals, Taylor & Francis, London and New York.
- EBING, W. (1985): Multimethode zur Bestimmung von Pflanzenschutzmittelrückständen in verendeten Honigbienen. I. Chlor- und Phosphorinsekticide. Fresenius Z. Anal. Chem. 321, 45-48.
- EBING, W. (1987): Multimethode zur Bestimmung von Pflanzenschutzmittelrückständen in verendeten Honigbienen. II. Pyrethrin- und Pyrethroid-Insekticide. Fresenius Z. Anal. Chem. 327, 539-543.
- ESTEP, C.B.; G.N. MENON; H.E. WILLIAMS; A.C. COLE (1977): Chlorinated hydrocarbon insecticide residues in Tennessee honey and beeswax. Bull. Environ. Contam. Toxicol. 17, 168-174.
- FERNANDEZ, M.; C. PADRON; L. MARCONI; S. GHINI; R. COLOMBO; A.G. SABATINI; S. GIROTTI (2001a): Determination of organophosphorus pesticides in honeybees after solid-phase microextraction. J. Chromatogr. A 922, 257-265.
- FERNÁNDEZ, M.; Y. PICO; S. GIROTTI; J. MANES (2001b): Analysis of organophosphorus pesticides in honeybee by liquid chromatography-atmospheric pressure chemical ionization-mass spectrometry. J. Agric. Food Chem. 49, 3540-3547.
- FERNÁNDEZ, M.; Y. PICÓ; J. MANES (2002a): Analytical methods for pesticide residue determination in bee products. J. Food Prot. 65, 1502-1511.
- FERNÁNDEZ, M.; Y. PICÓ; J. MANES (2002b): Rapid screening of organophosphorus pesticides in honey and bees by liquid chromatography-mass spectrometry. Chromatographia 56, 577-583.
- FIDA, P.; R. WOMASTEK (1985): Schadstoffuntersuchungen bei Bienen, Honig und Bienenwachs. Pflanzenschutz Agrarwelt. 157, 13-14.
- FLETCHER, M.; L. BARNETT (2003): Bee pesticide poisoning incidents in the United Kingdom. Bull. of Insectology 56, 141-145.
- GAYGER, J., J.H. DUSTMANN (1985): Rückstandsuntersuchungen von Bienenprodukten Wachs, Honig und Pollen. Archiv für Lebensmittelhygiene 36, 93-96.
- GLOFFKE, E. (1976): Der Nachweis von Bienenvergiftungen mit 22 verschiedenen Insektiziden. Land- und forstwirtschaftliche Forschung in Österreich. Band VII 125-129.
- GREEF, M.; L. DE WAELE; O. VAN LAERE (1994): The determination of the fluvalinat residues in the Belgian honey and beeswax. Apiacta 29, 83-87.
- GREIG-SMITH, P.W.; H.M. THOMPSON; A.R. HARDY; M.H. BEW; E. FINDLAY; J.H. STEVENSON (1994): Incidents of poisoning of honeybees (*Apis mellifera*) by agricultural pesticides in Great Britain 1981-1991. Crop Protection 13, 567-581.
- JANSSON, C. (2000): Multiresidue method for gas chromatographic determination of pesticides in honey after solid-phase extraction clean-up. J. Assoc. Off. Anal. Chem. 83, 714-719.
- JIMÉNEZ J.J.; J.L. BERNAL; M.J. DEL NOZAL; M.T. MARTIN (2005): Residues of organic contaminants in beeswax. Europ. J. of Lipid Sci. and Techn. 107, 896-902.
- JIMÉNEZ J.J.; J.L. BERNAL; M.J. DEL NOZAL; M.T. MARTIN; R. MAYO (2007): Comparative study of sample preparation procedures to determine fipronil in pollen by gas chromatography with mass spectrometric and electron-capture detection. J. Chromatogr. A 1146 8-16.
- JULIUS KÜHN-INSTITUT (JKI) (2008a): Antrag auf Untersuchung von Bienenvergiftungen. http://www.jki.bund.de/cln_044/nn_916174/DE/Home/pflanzen_schuetzen/bienen/antragsformular_Untersuch_Bienen.html.
- JULIUS KÜHN-INSTITUT (JKI) (2008b): Merkblatt für die Einsendung von Probematerial bei Bienenvergiftungen durch Pflanzenschutzmittel. http://www.jki.bund.de/cln_045/nn_916174/DE/Home/pflanzen_schuetzen/bienen/merkblatt_biene_n.html.
- KALNINS, M.A.; B.J. DETROY (1984): Effect of wood preservative treatment of beehives on honey bees and hive products. J. Agric. Food Chem. 32, 1176-1180.
- KAMLER, F.; D. TITĚRA; J. PIŠKULOVÁ; J. HAJŠLOVÁ; K. MAŠTOVSKAJÁ (2003): Intoxication of honeybees on chemical treated winter rape: problem of its verification. Bull. of Insectology 56, 125-127.
- KENDRICK, P.N.; J.T. ANDREW; K.A. JASWINDER; P.M. BROWN (1991): Direct gas chromatographic determination of carbaryl residues in honeybees (*Apis mellifera* L.) using a nitrogen-phosphorus detector with confirmation by formation of a chemical derivative. Bull. Environ. Contam. Toxicol. 46, 654-661.
- KLEIN, J.; L. ALDER (2003): Applicability of gradient liquid chromatography with tandem mass spectrometry to the simultaneous screening for about 100 pesticides in crops. J. AOAC Int. 86 (5): 1015-1037.
- KORTA, E.; A. BAKKALI; L. BERRUETA; B. GALLO; F. VICENTE; S. BOGDANOW (2003): Determination of amitraz and other acaricides in beeswax. Analytica Chimica Acta 475, 97-103.
- LORD, K.A.; G.R. CAYLEY, L.E. SMART, R. MANLOVE (1980): Assay of carbaryl in honey bees (*Apis mellifera*) by high-performance liquid chromatography. 105, 257-261.
- MORSE, R.A.; T.W. CULLINEY; W.H. GUTENMANN, C.B. LITTMAN, D.J. LIST (1987): Polychlorinated biphenyls in honey bees, Bull. Environ. Contam. Toxicol. 38, 271-276.
- MORZYCKA, B. (2002): Simple method for the determination of trace levels of pesticides in honey-bees using matrix solid-phase dispersion and gas chromatography. J. Chromatogr. A 982, 267-273.
- PANTIRU, M.E. (2004): Entwicklung einer LC-MS/MS-Methode zur Analytik polarer Pflanzenschutzmittel-Wirkstoffe und ihrer Metabolite in Erntegütern. Dissertation, Wissenschaftszentrum Weihenstephan für Ernährung, Landnutzung und Umwelt der TU München.

- PILLING, E.D.; K.A.C. BROMLEY-CHALLENGER; C.H. WALKER ; P.C. JEPSON (1995): Mechanism of synergism between the pyrethroid insecticide lambda-cyhalothrin and the imidazole fungicide prochloraz, in the honey bee. (*Apis mellifera* L.). Pestic. Biochem. Physiol. 51, 1-11
- PORRINI, C.; S. GHINI; S. GIROTTI; A.G. SABATINI; E. GATTAVECCHIA; G. CELLI (2002): Use of honey bees as bioindicators of environmental pollution in Italy, DEVILLERS, J. and M.H. PHAM-DELEGUE, in: Honey bees: Estimating the environmental impact of chemicals, Taylor & Francis, London and New York, 186-247.
- PORRINI, C.; A.G. SABATINI; S. GIROTTI; F. FINI; L. MONACO; G. CELLE; L. BORTLOTTI, S. GHINI (2003): The death of honey bees and environmental pollution by pesticides: the honey bees as biological indicators. Bull. of Insectology 56, 147-152.
- RILLAER W.V.; H. BEERNAERT (1989): Determination of residual brompropylate and coumaphos in honey and honeycomb by capillary gas chromatography. Z. Lebensm. Unters. Forsch. 188, 135-137.
- RISSATO, S.R.; M.S. GALHIANE; M.V. DE ALMEIDA; M. GERENUTT; B.M. APON (2007): Analytical, nutritional and clinical methods. Multiresidue determination of pesticides in honey samples by gas chromatography-mass spectrometry and application in environmental contamination. Food chemistry 101, 1719-1726.
- ROSSI, S.; A.P. DALPERO; S. GHINI; R. COLOMBO; A.G. SABATINI; S. GIROTTI (2001): Multiresidue method for the gas chromatographic analysis of pesticides in honeybees cleaned by gel permeation chromatography. J. Chromatogr. A 905 (1-2), 223-232.
- RUSSEL, D.; R. MEYER; J. BUKOWSKI (1998): Potential impact of microencapsulated pesticides in New Jersey apiaries. Am. Bee J. 138, 207-210.
- SCHÖNING, R. (2001): Analytical method for the determination of residues of imidacloprid, NTN 33893-5-hydroxy, and NTN 33893-olefin by HPLC with electrospray MS/MS-detection in plant- and other materials: Honey, nectar, bees, wax, corn (pollen, leaves), rape (pollen, flowers, leaves), sunflowers (pollen, flower, leaves), tree (leaves, flowers) horse chestnuts. Pflanzenschutz-Nachrichten Beyer 54, 413-452.
- SCHÖNING, R.; R. SCHMUCK, (2003): Analytical determination of imidacloprid and relevant metabolite residues by LC MS/MS, Bull. of Insectology, 56, 41-50.
- SCHUR, A.; K. WALLNER (1998): Wirkstoffeintrag durch Sammelbienen nach Applikation von bienengefährlichen Pflanzenschutzmitteln in blühenden Winterraps, Apidologie 29, 417-419.
- SEEFELD, F. (2006a): Chemische Untersuchung von Schäden an Bienen durch Pflanzenschutzmittel, 2006 In: Das „Bienensterben“ im Winter 2002/2003 in Deutschland - Zum Stand der wissenschaftlichen Erkenntnisse. Forster R., E. Bode, D. Brasse, Bundesamt für Verbraucherschutz und Lebensmittelsicherheit, 99-113.
- SEEFELD, F. (2006b): Chemische Untersuchungen zur Aufklärung von Schäden an Honigbienen durch Pflanzenschutzmittel. Nachrichtenbl. Deut. Pflanzenschutzd. 58 (2) 59-66.
- THOMPSON, H. S.; WILKINS, (2003): Assessment of the synergy and repellency of pyrethroid/fungicide mixtures, Bull. of Insectology, 56, 131-134.
- SPITLER, T.D.; R.A. MARAFIOTI; G.W. HELFMAN; R.A. MORSE (1986): Determination of carbaryl in honeybees and pollen by high-performance liquid chromatography. J. Chromatogr. 352, 439-443.
- WALLNER, K. (1991): Das Wachsmottenbekämpfungsmittel Paradichlorbenzol, Schweizerische Bienen-Zeitung 116, 582-587.
- WALLNER, K. (1999): Varroacides and their residues in bee products. Apidologie 30, 235-248.
- WALLNER, K. (2001): Das Verhalten von Paradichlorbenzol in Wachs und Honig. Allgemeine Deutsche Imkerzeitung 9, 29-31.

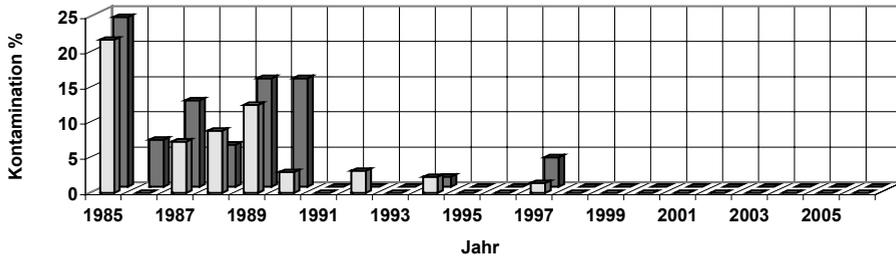
Anhang – Abbildungen 28 bis 60

Phosphororganische Insektizide

Azinphos-ethyl



Azinphos-methyl



Chlorpyrifos

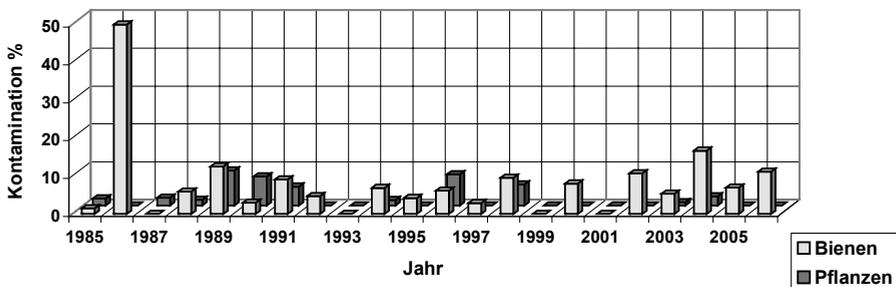
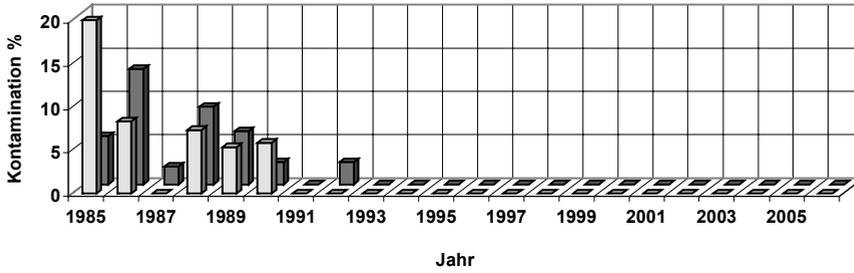
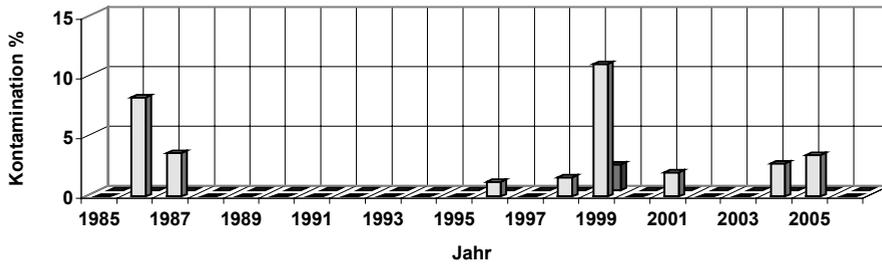


Abb. 28 Anteil kontaminierter Proben für Phosphororganische Insektizide in Bienen und Pflanzen Teil 1

Dialifos



Dichlorvos



Dimethoat

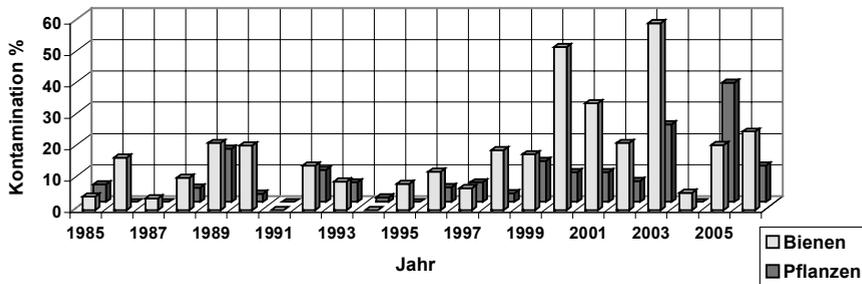
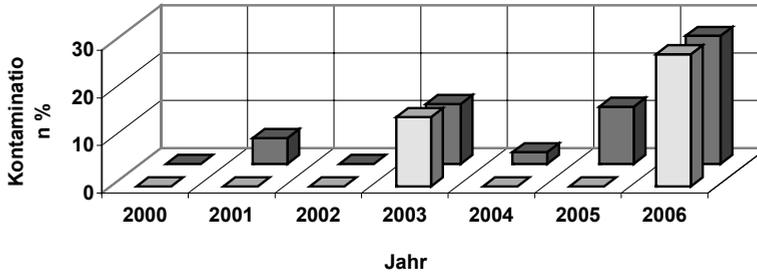
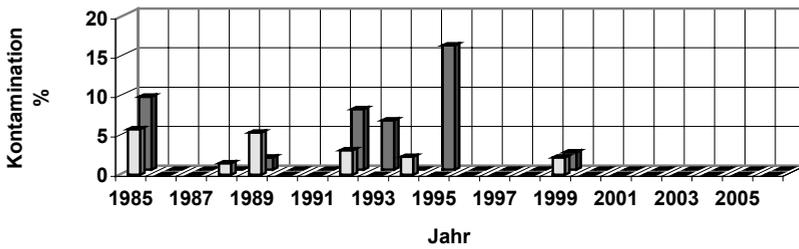


Abb. 29 Anteil kontaminierter Proben für Phosphororganische Insektizide in Bienen und Pflanzen Teil 2

Methamidophos



Methidation



Paraoxon

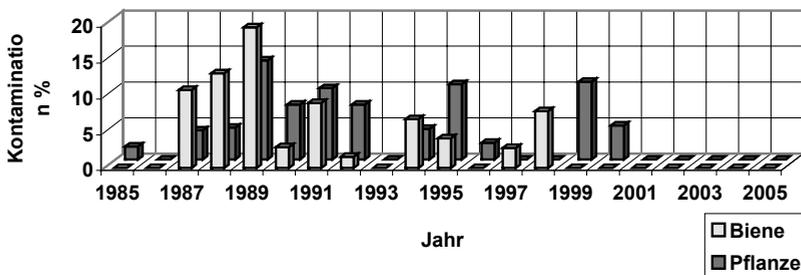
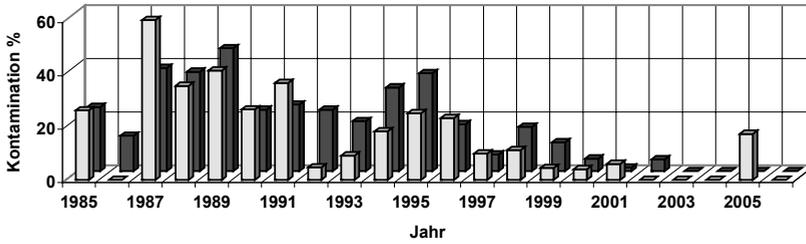
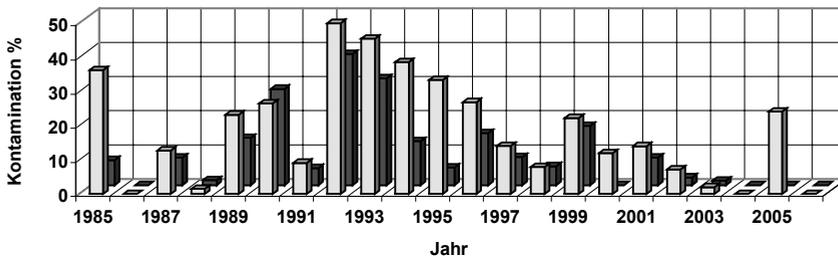


Abb. 30 Anteil kontaminierter Proben für Phosphororganische Insektizide in Bienen und Pflanzen Teil 3

Parathion



Parathion-methyl



Phosalon

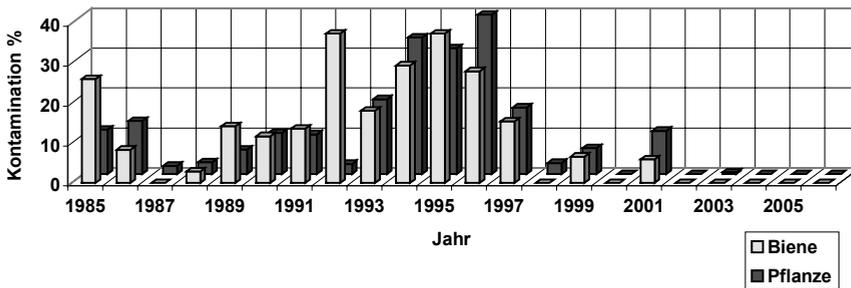
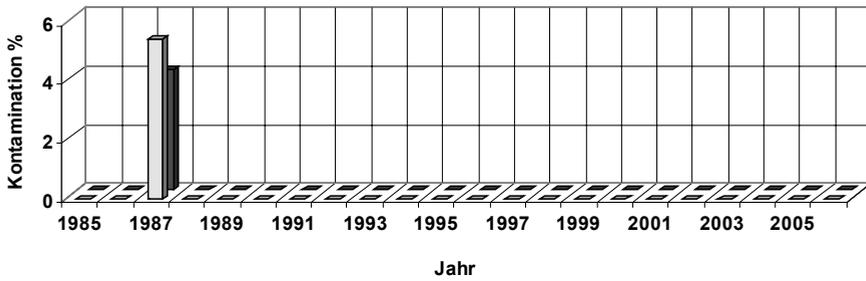


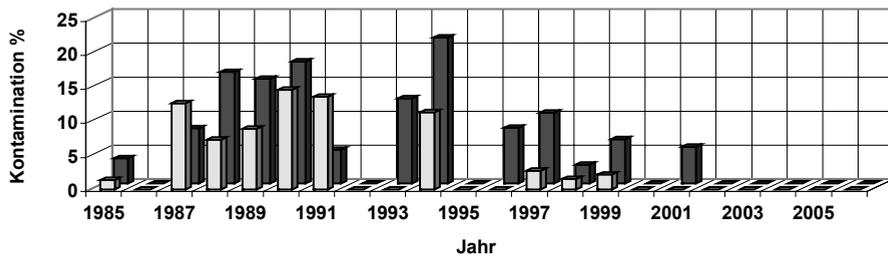
Abb. 31 Anteil kontaminierter Proben für Phosphororganische Insektizide in Bienen und Pflanzen Teil 4

Chlororganische Insektizide

DDT



Endosulfan



Endosulfan-sulfat

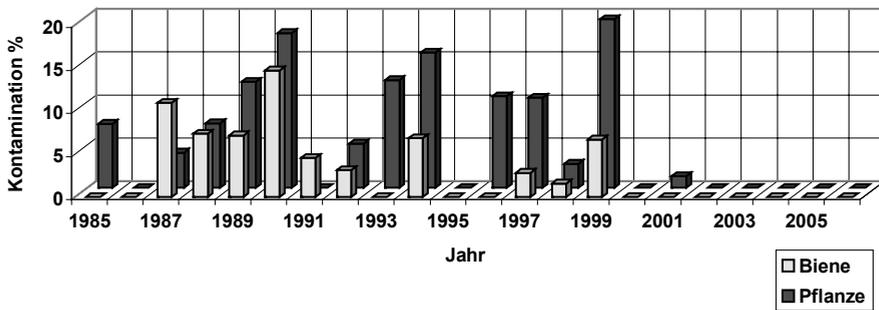
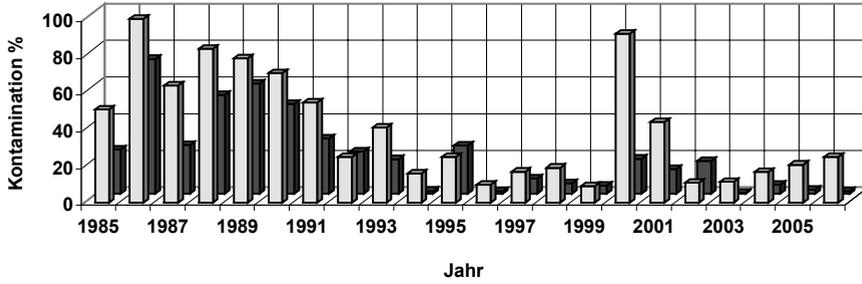
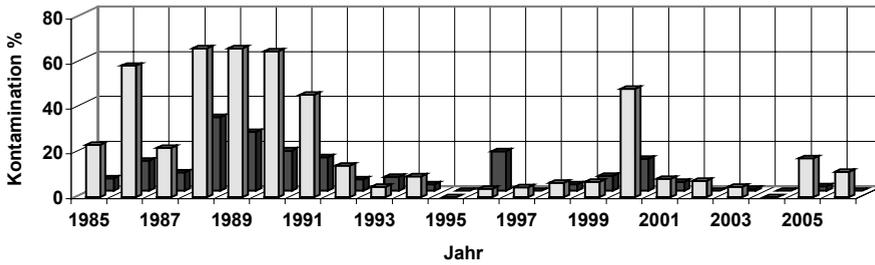


Abb. 32 Anteil kontaminierter Proben für Chlororganische Insektizide in Bienen und Pflanzen Teil 1

Lindan



Hexachlorbenzol



Pentachlorphenol

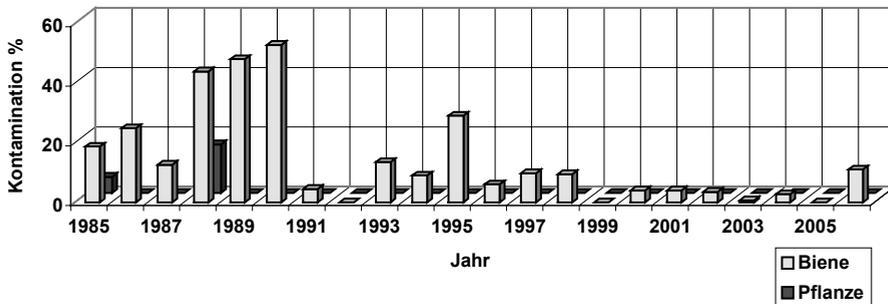
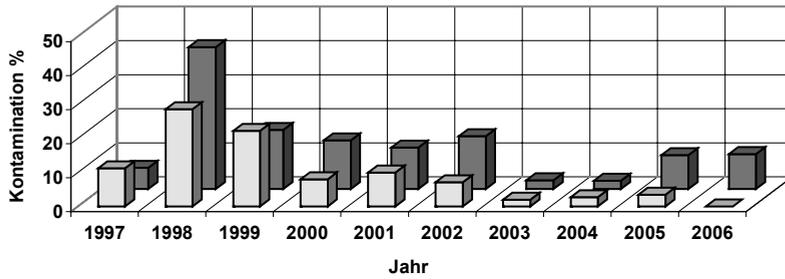


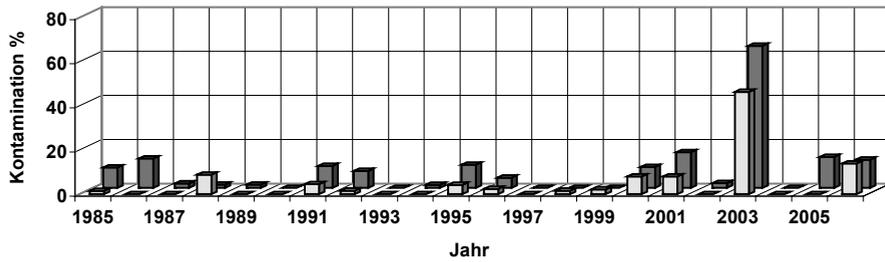
Abb. 33 Anteil kontaminierter Proben für Chlororganische Insektizide in Bienen und Pflanzen Teil 2

Pyrethroid-Insektizide und Pyrethrine

alpha-Cypermethrin



Cypermethrin



Deltamethrin

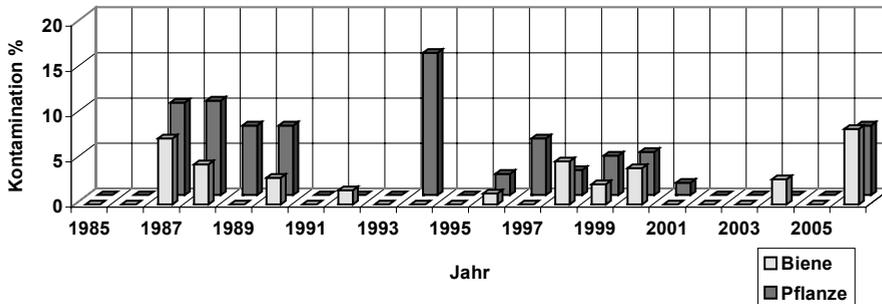
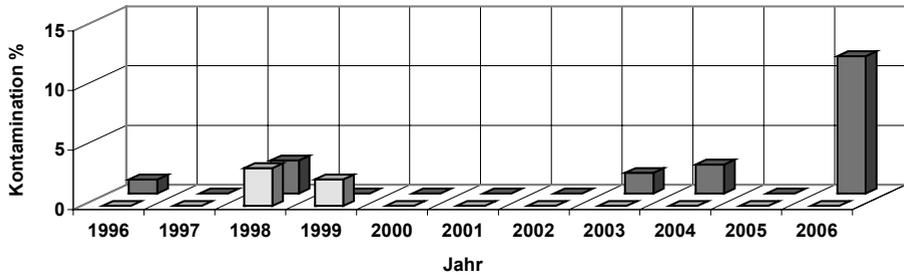
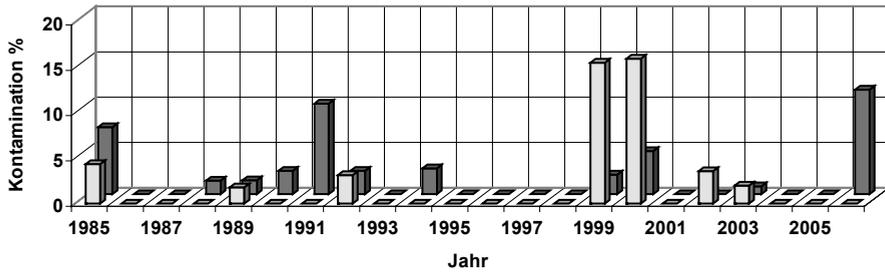


Abb. 34 Anteil kontaminierter Proben für Pyrethroid-Insektizide in Bienen und Pflanzen Teil 1

Esfenvalerat



Fenvalerat



lambda-Cyhalothrin

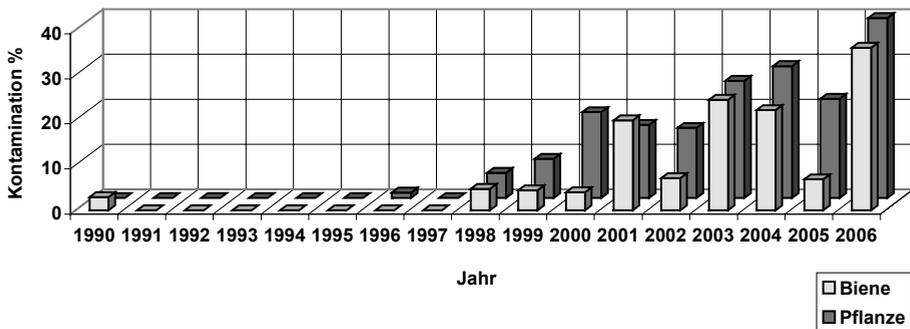
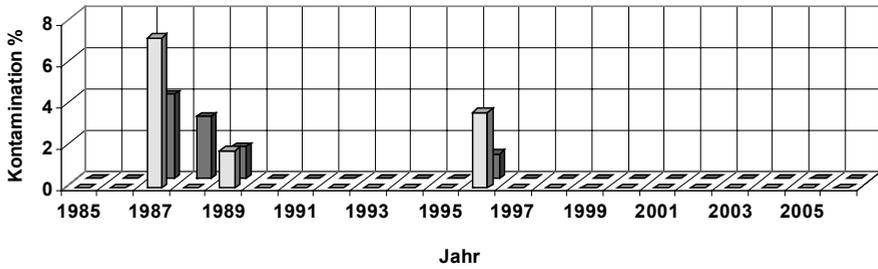
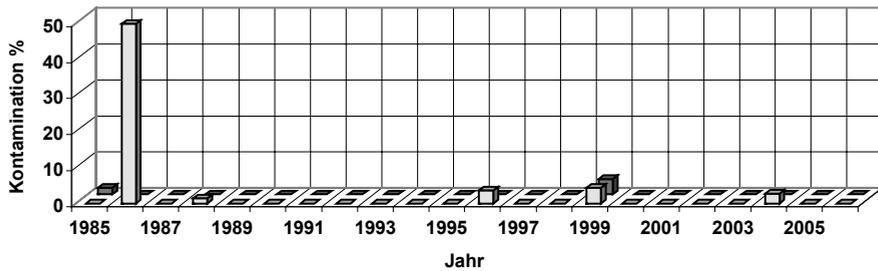


Abb. 35 Anteil kontaminierter Proben für Pyrethroid-Insektizide in Bienen und Pflanzen Teil 2

Permethrin



Pyrethrine



Tetramethrin

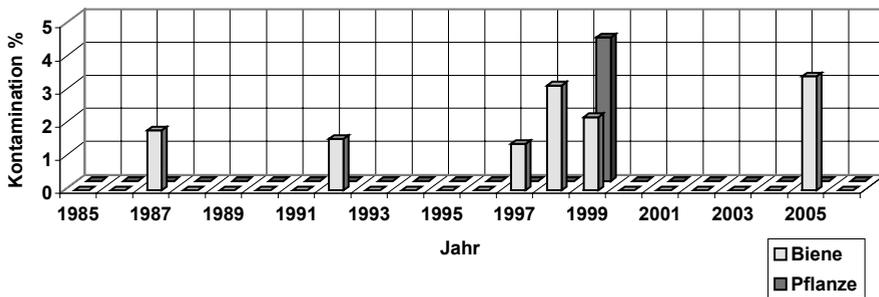


Abb. 36 Anteil kontaminierter Proben für Pyrethroid-Insektizide in Bienen und Pflanzen Teil 3

Carbamat-Insektizide

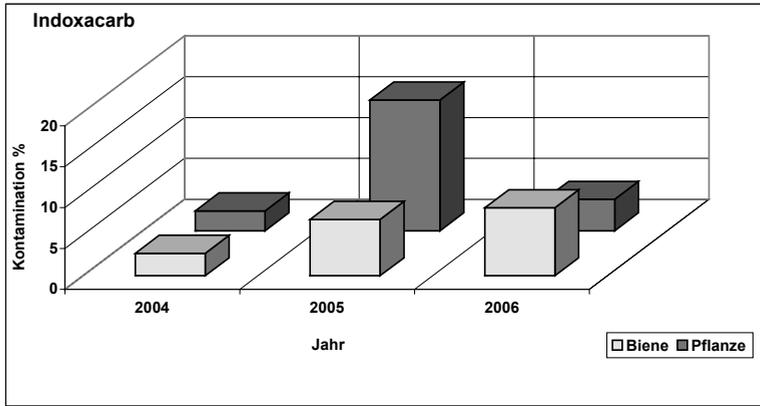
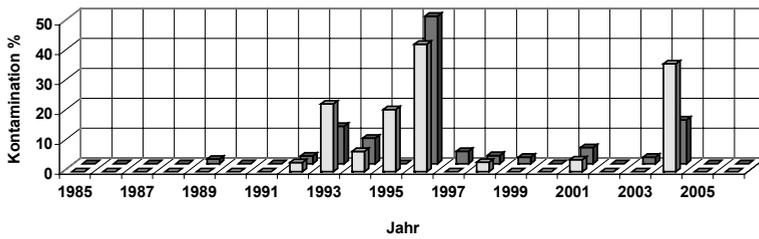
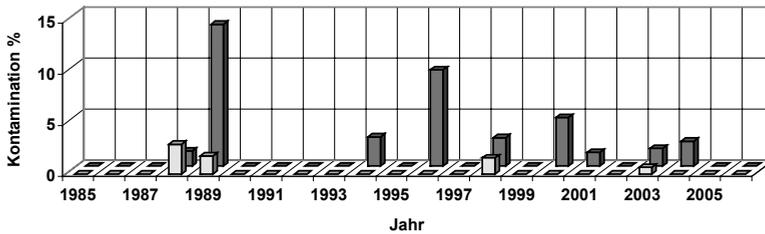


Abb. 37 Anteil kontaminierter Proben für Indoxacarb

Fenoxycarb



Pirimicarb



Propoxur

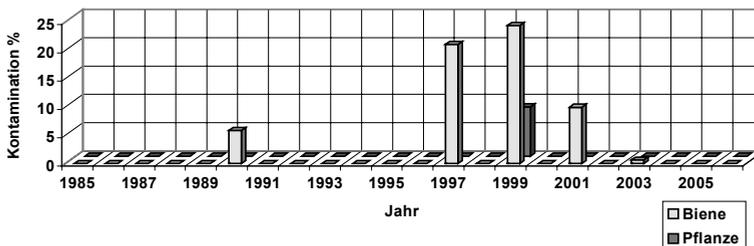


Abb. 38 Anteil kontaminierter Proben für Carbamat-Insektizide in Bienen und Pflanzen

Sonstige Insektizide und Akarizide

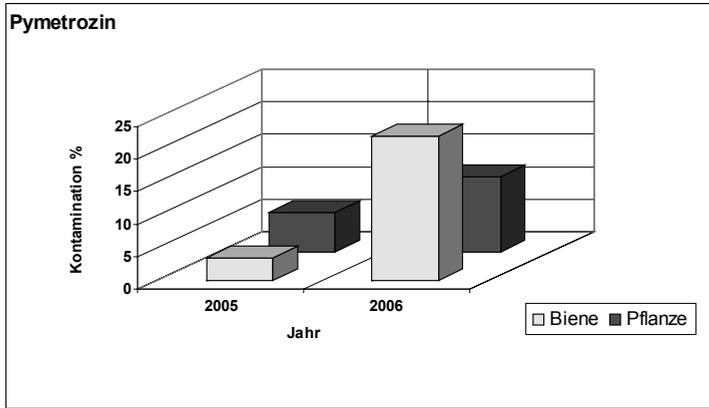
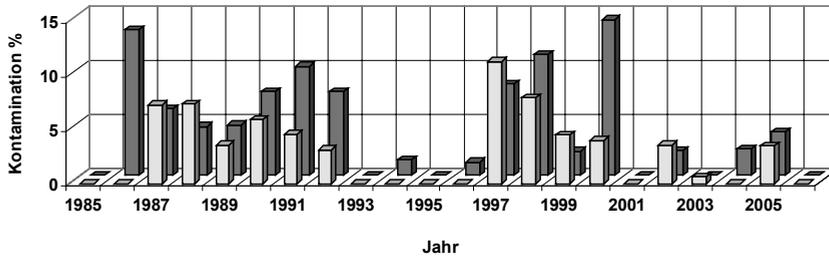


Abb. 39 Anteil kontaminierter Proben für Pymetrozin in Bienen und Pflanzen in den Jahren 2005 und 2006

Amid-Fungizide

Procloraz



Tolyfluamid

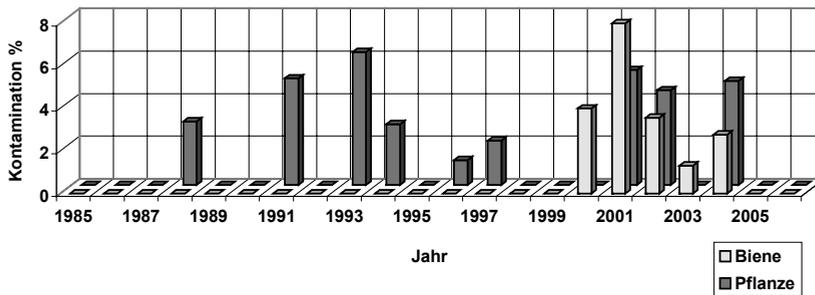
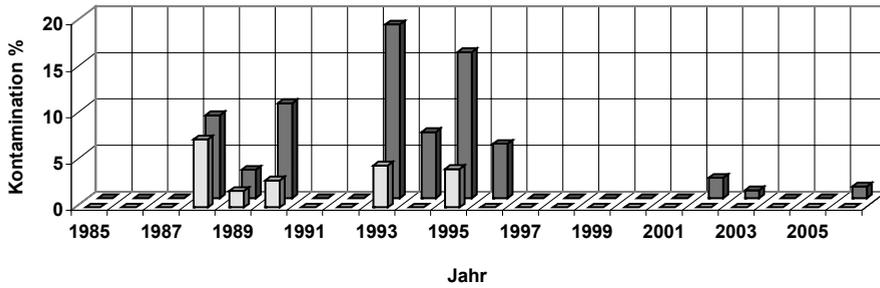


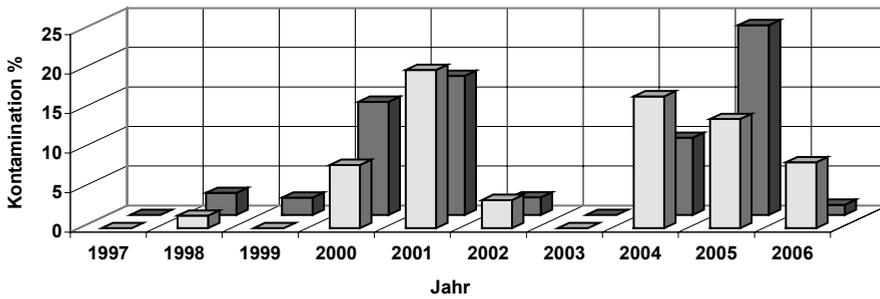
Abb. 40 Anteil kontaminierter Proben für Amid-Fungizide

Azol-Fungizide

Bitertanol



Difenoconazol



Epoxiconazol

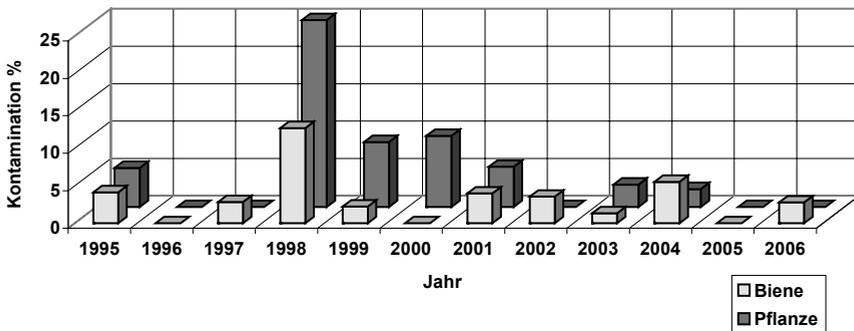
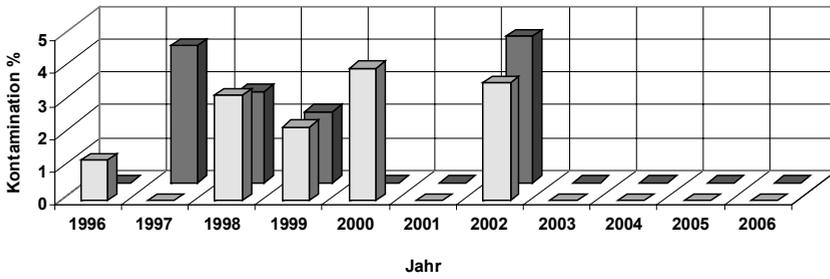
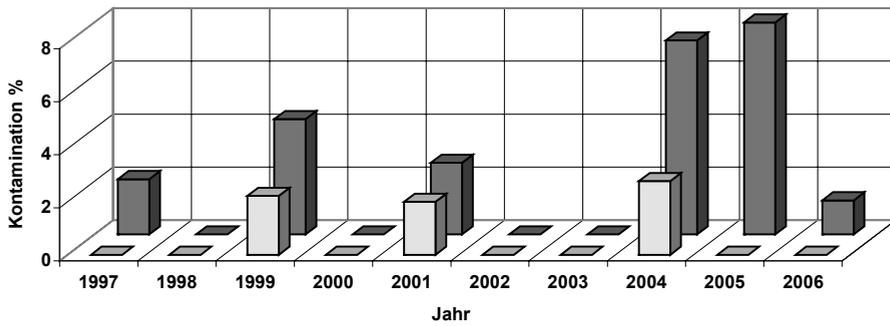


Abb. 41 Anteil kontaminierter Proben für Azol-Fungizide in Bienen und Pflanzen Teil 1

Fluquinconazol



Myclobutanil



Penconazol

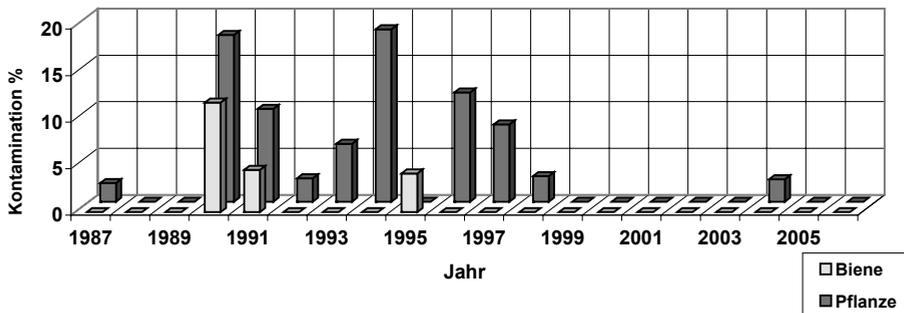
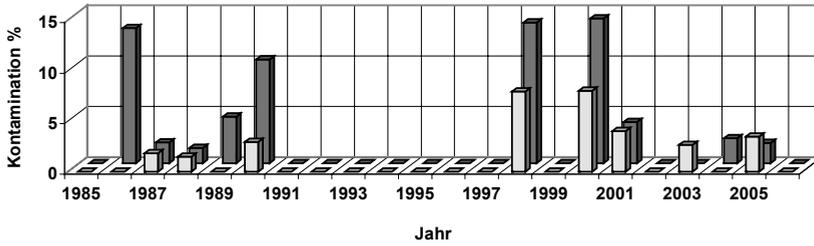
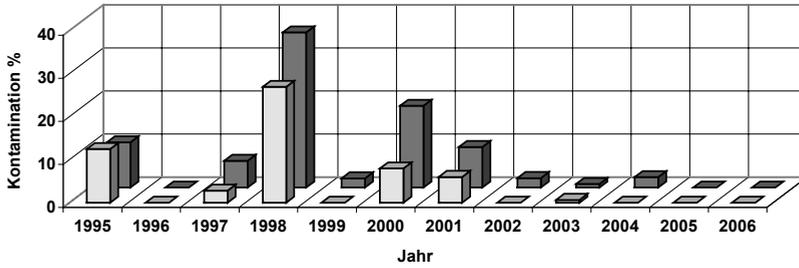


Abb. 42 Anteil kontaminierter Proben für Azol-Fungizide in Bienen und Pflanzen Teil 2

Propiconazol



Tebuconazol



Triadimefon

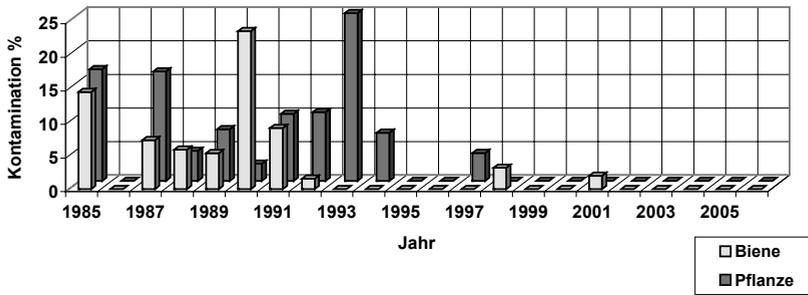


Abb. 43 Anteil kontaminierter Proben für Azol-Fungizide in Bienen und Pflanzen Teil 3

Triadimenol

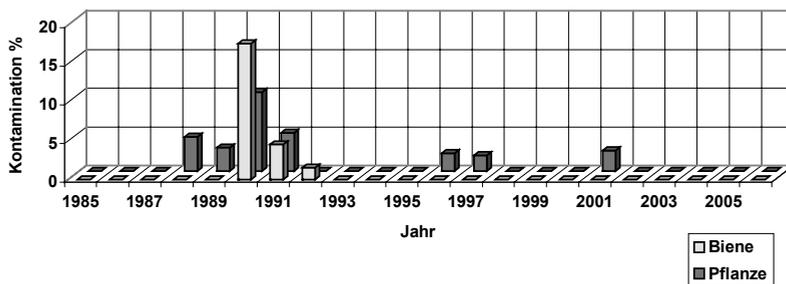
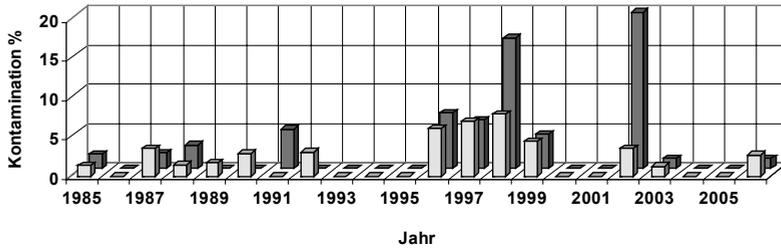


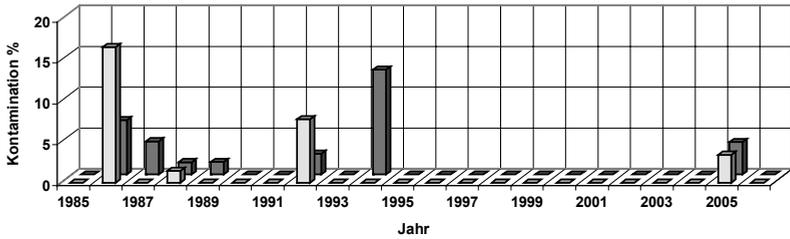
Abb. 44 Anteil kontaminierter Proben für Azol-Fungizide in Bienen und Pflanzen Teil 4

Dicarboximid-Fungizide

Iprodion



Procymidon



Vinclozolin

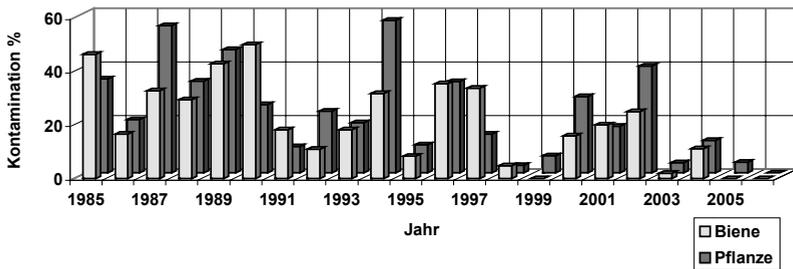
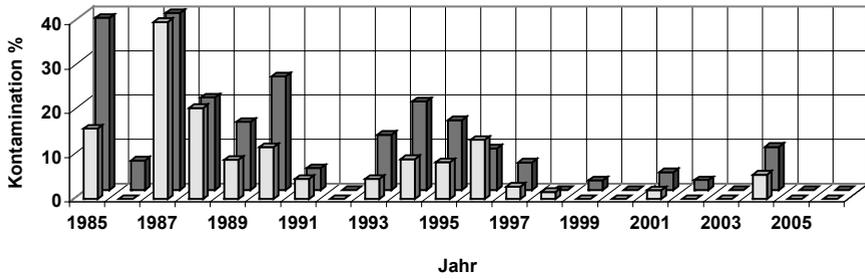


Abb. 45 Anteil kontaminierter Proben für Dicarboximid-Fungizide in Bienen und Pflanzen

Phthalimid-Fungizide

Captan



Folpet

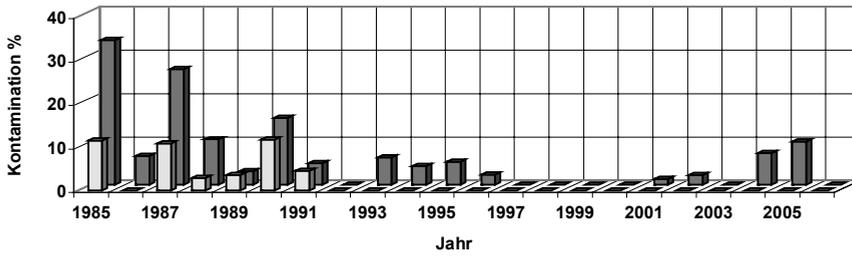
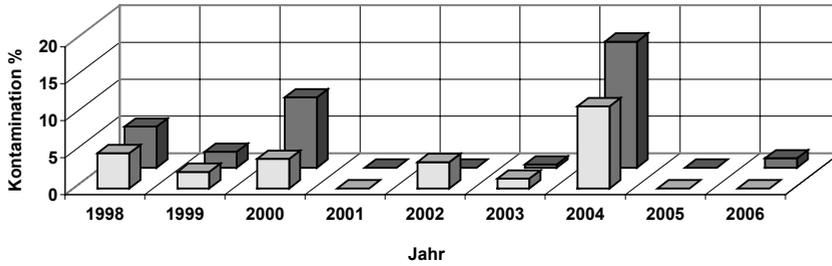


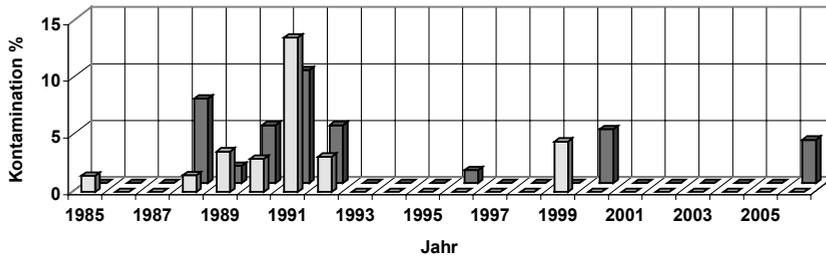
Abb. 46 Anteil kontaminierter Proben für Phthalimid-Fungizide in Bienen und Pflanzen

Sonstige Fungizide

Azoxystrobin



Chlorthalonil



Cyprodinil

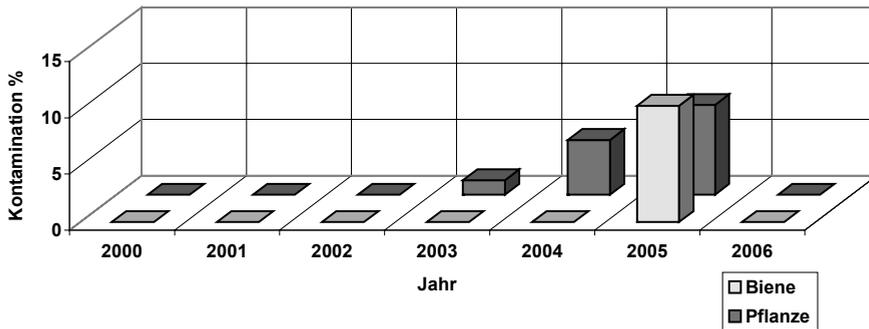
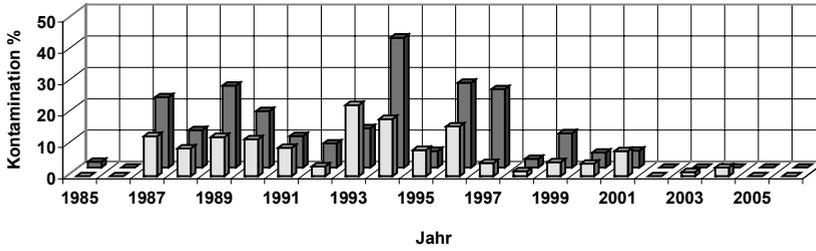
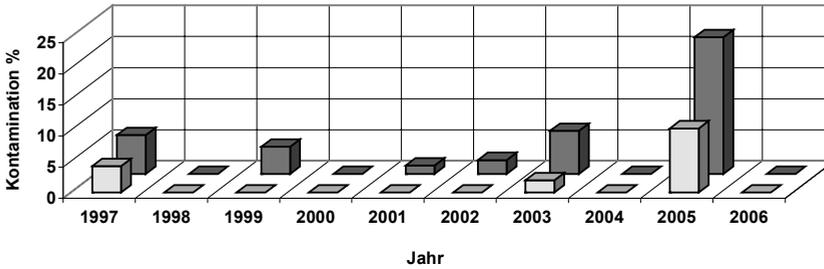


Abb. 47 Anteil kontaminierter Proben für sonstige Fungizide in Bienen und Pflanzen Teil 1

Diclofluamid



Dimethomorph



Dithianon

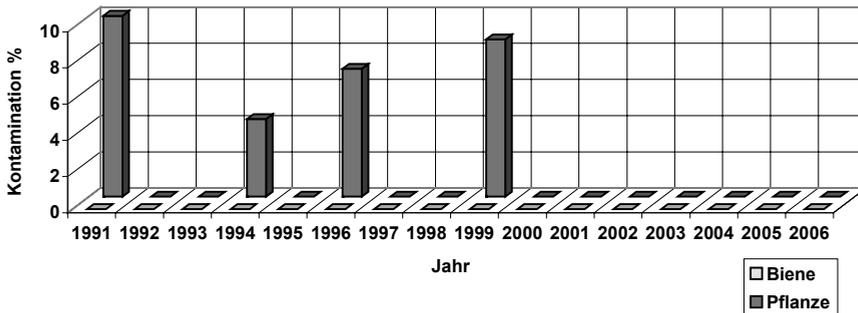
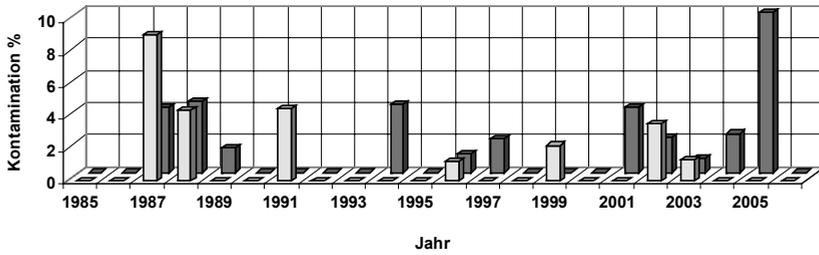
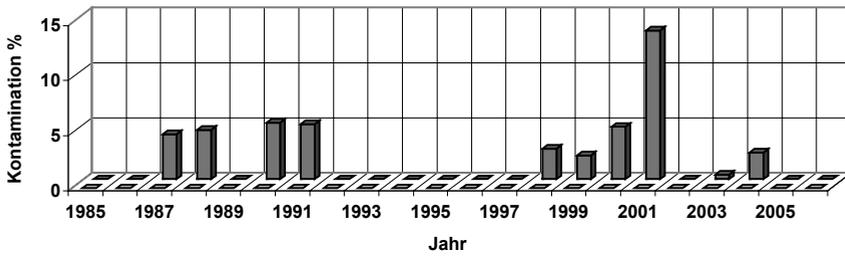


Abb. 48 Anteil kontaminierter Proben für sonstige Fungizide in Bienen und Pflanzen Teil 2

Fenarimol



Fenpropimorph



Fluazinam

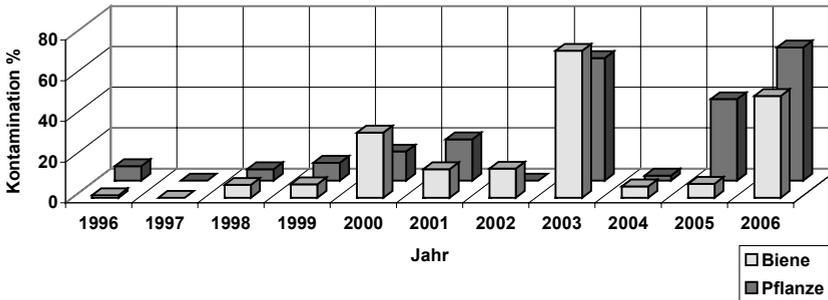
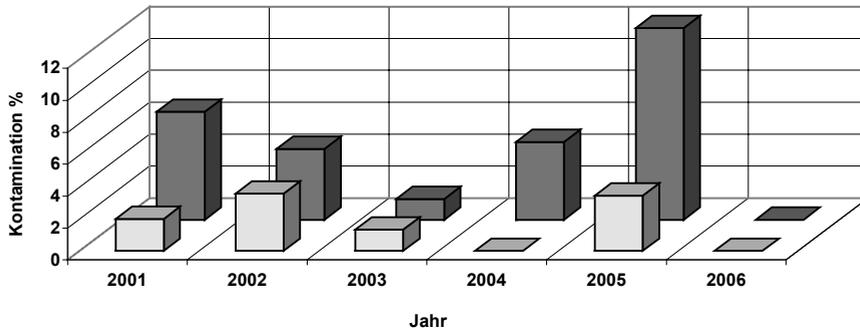
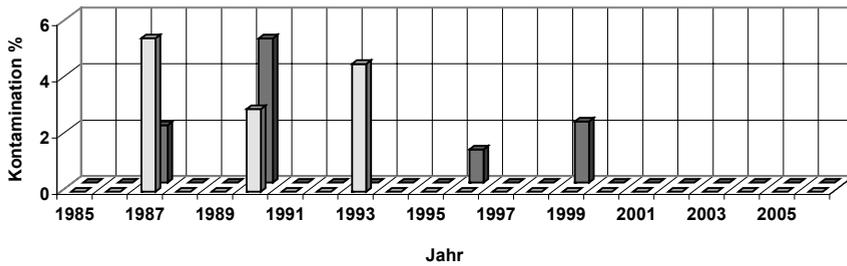


Abb. 49 Anteil kontaminierter Proben für sonstige Fungizide in Bienen und Pflanzen Teil 3

Kresoxim-methyl



Nitrothal-isopropyl



Propamocarb

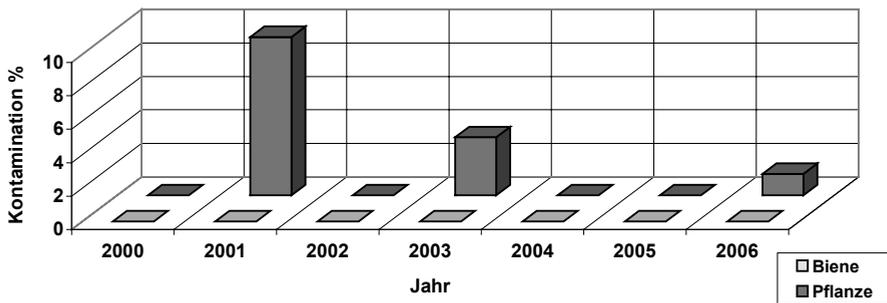
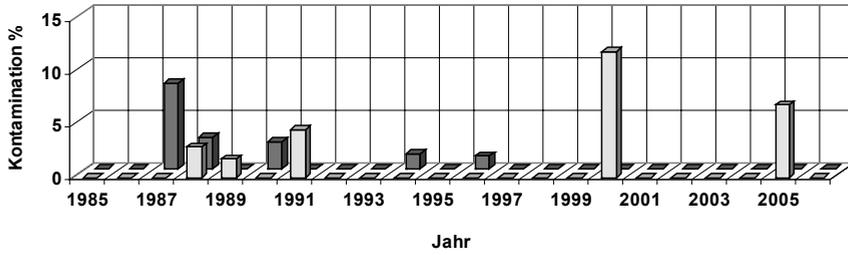
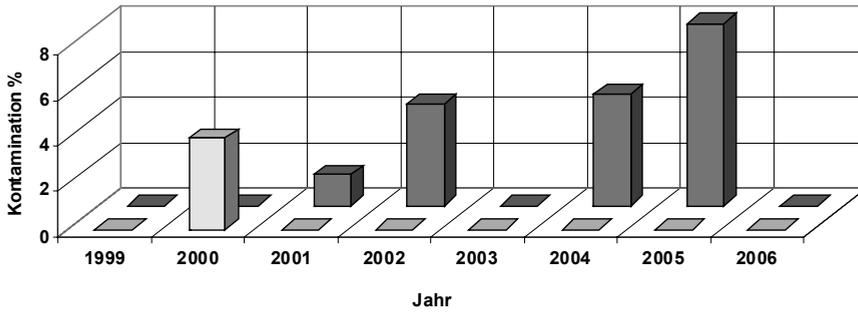


Abb. 50 Anteil kontaminierter Proben für sonstige Fungizide in Bienen und Pflanzen Teil 4

Pyrazophos



Pyrimethanil



Quintozen

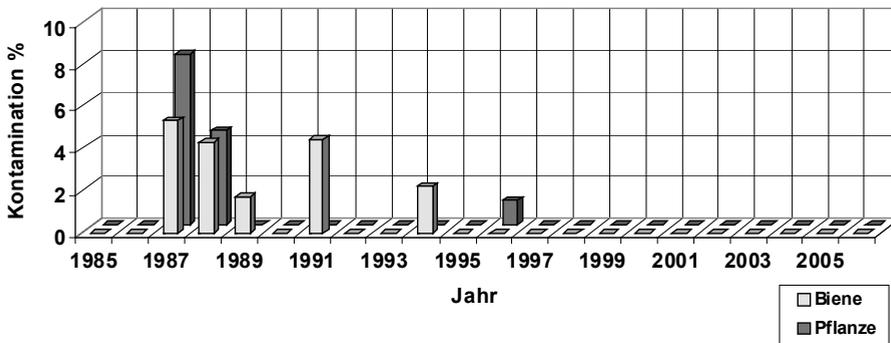


Abb. 51 Anteil kontaminierter Proben für sonstige Fungizide in Bienen und Pflanzen Teil 4

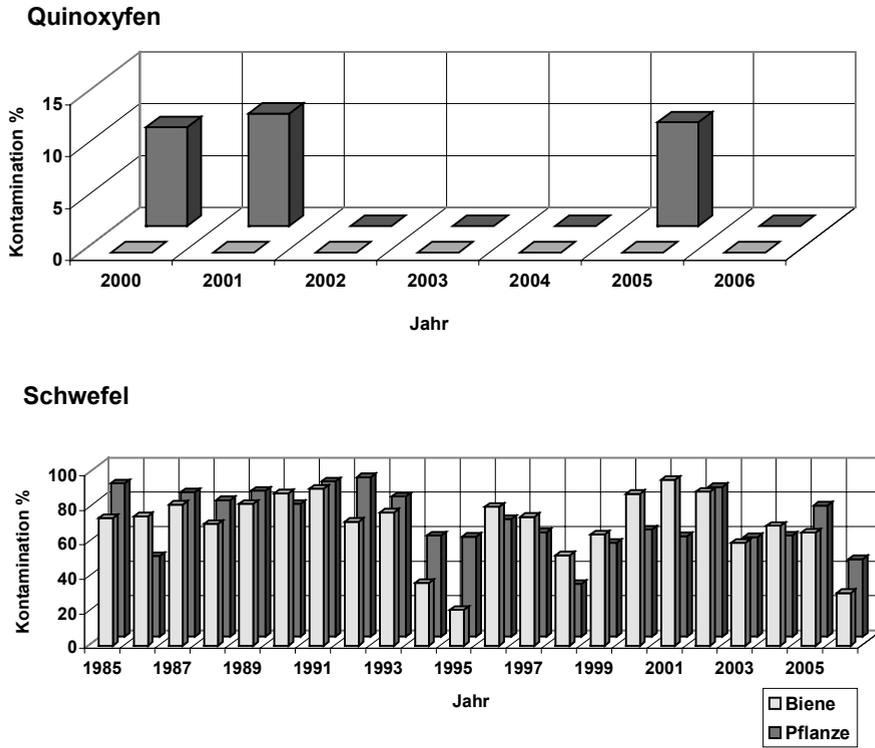
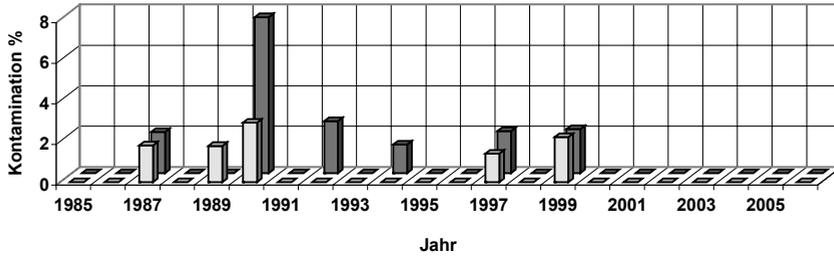


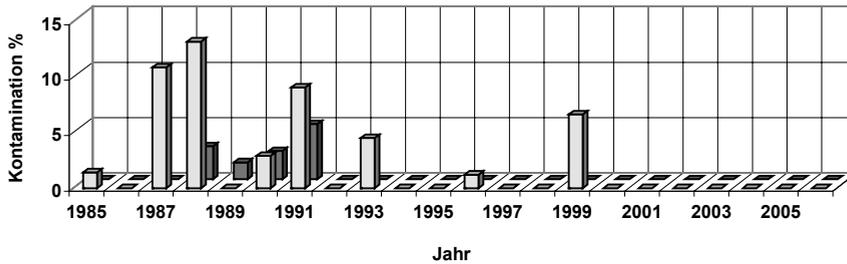
Abb. 52 Anteil kontaminierter Proben für sonstige Fungizide in Bienen und Pflanzen Teil 5

Carbonsäurederivat-Herbizide

Bifenox



Bromacil



Dichlobenil

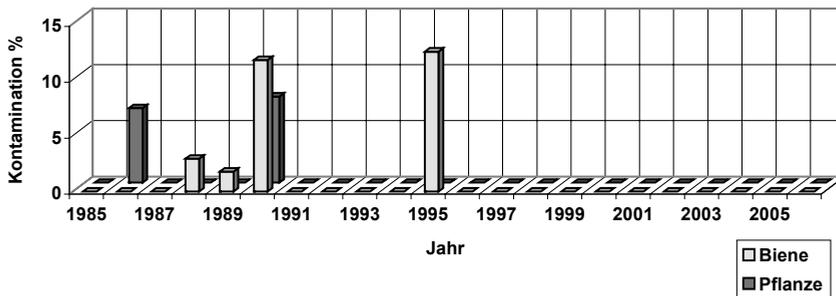
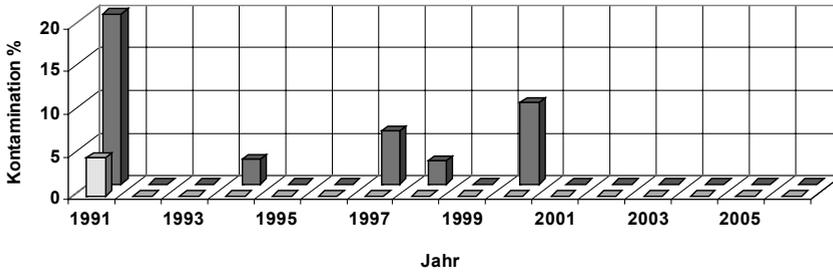
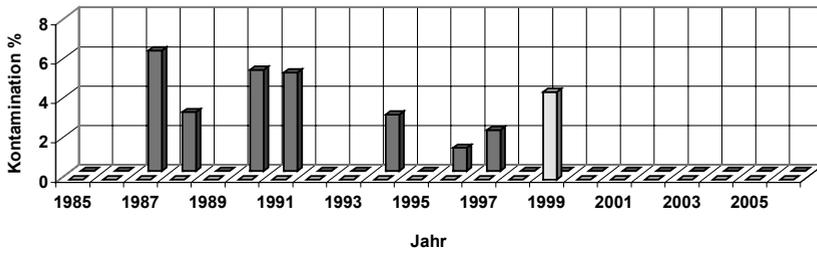


Abb. 53 Anteil kontaminierter Proben für Carbonsäurederivat-Herbizide in Bienen und Pflanzen Teil 1

Fluroxypyr-meptyl



loxynil-octanoat



Propyzamid

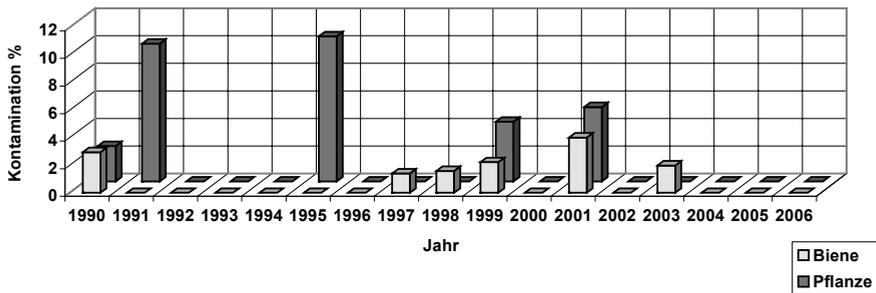
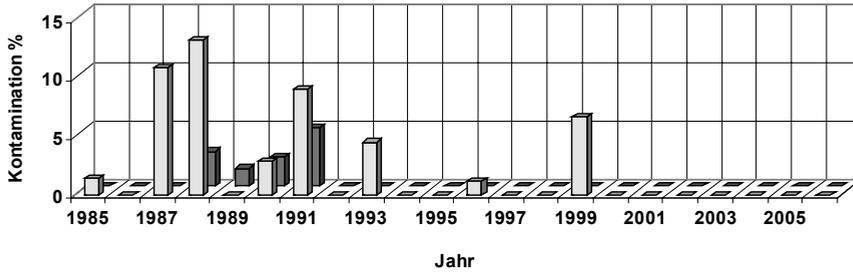


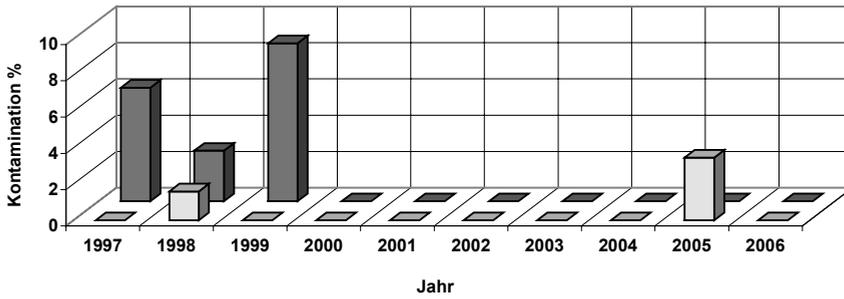
Abb. 54 Anteil kontaminierter Proben für Carbonsäurederivat-Herbizide in Bienen und Pflanzen Teil 2

Sonstige Herbizide

Bromacil



Diflufenican



Trifluralin

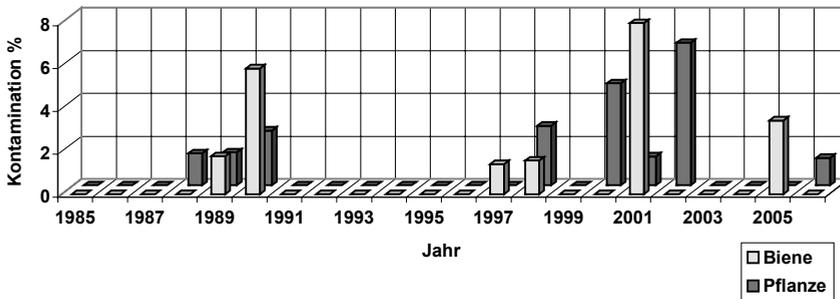
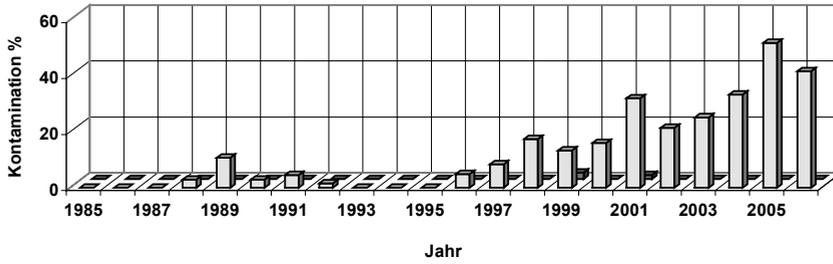


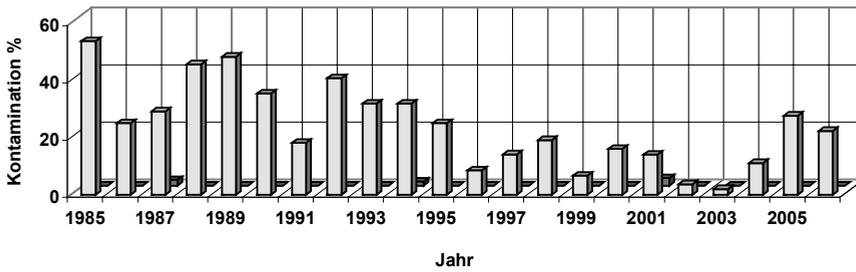
Abb. 55 Anteil kontaminierter Proben für sonstige Herbizide in Bienen und Pflanzen

Tierarzneimittel und andere in der Imkerei verwendete Produkte

Benzyl-benzoat



Brompropylat



p,p'-Dibrombenzhydrol

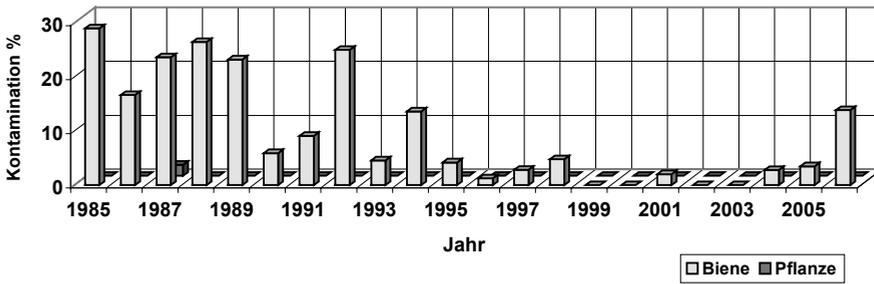
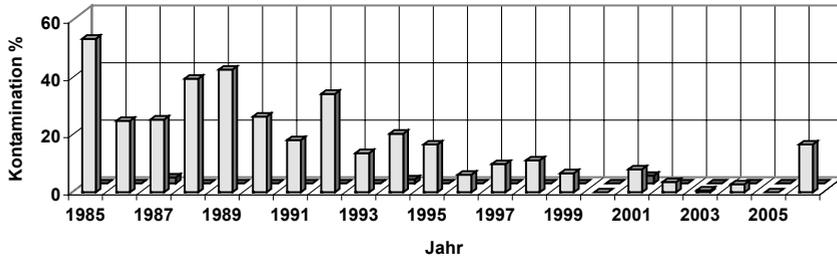
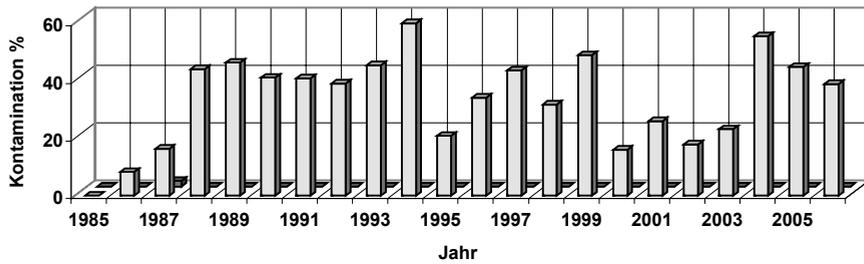


Abb. 56 Anteil kontaminierter Proben für Tierarzneimittel in Bienen und Pflanzen Teil 1

p,p'-Dibrombenzophenon



Coumaphos



Fluvalinat

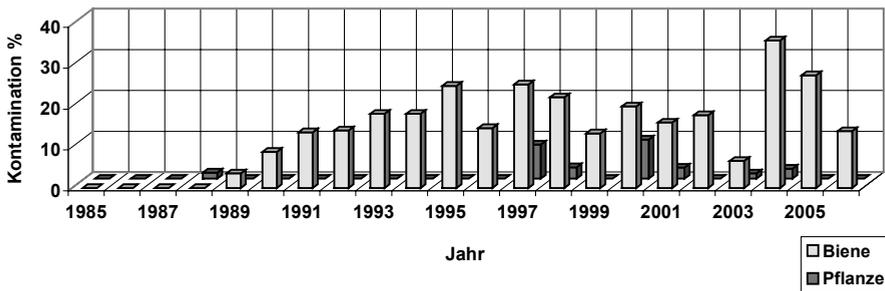
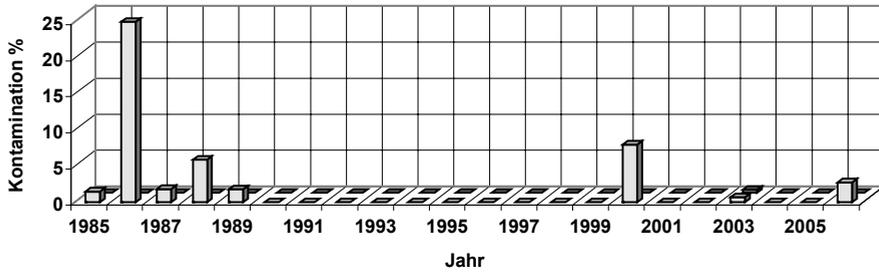
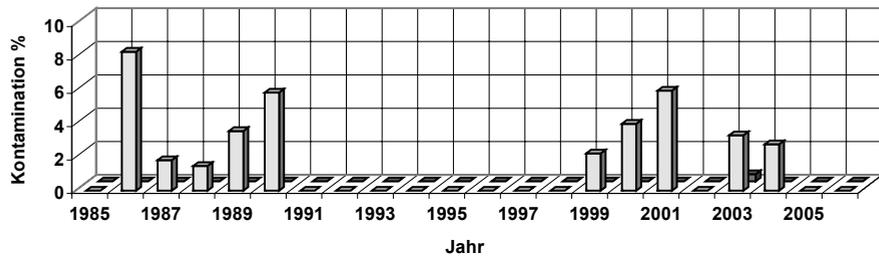


Abb. 57 Anteil kontaminierter Proben für Tierarzneimittel in Bienen und Pflanzen Teil 2

Naphthalin



N,N-diethyl-meta-toluamid



p-Dichlorbenzol

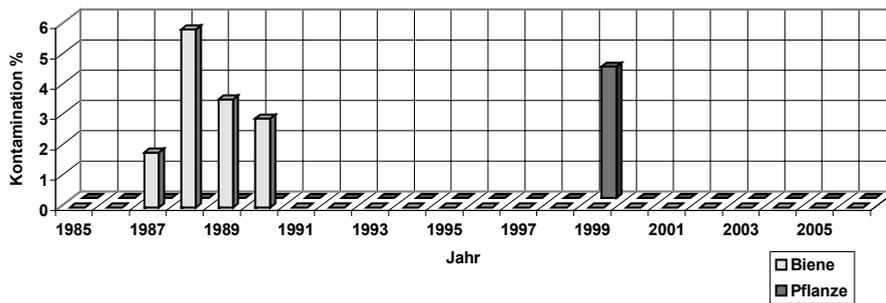
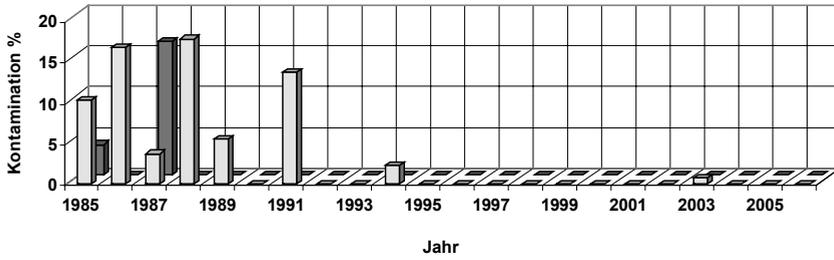


Abb. 58 Anteil kontaminierter Proben für Tierarzneimittel in Bienen und Pflanzen Teil 3

Phenol



Thymol

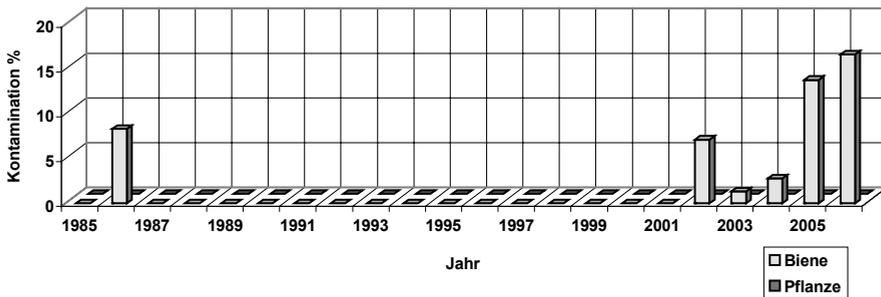


Abb. 59 Anteil kontaminierter Proben für Tierarzneimittel in Bienen und Pflanzen Teil 4

Sonstige Verbindungen

PCB

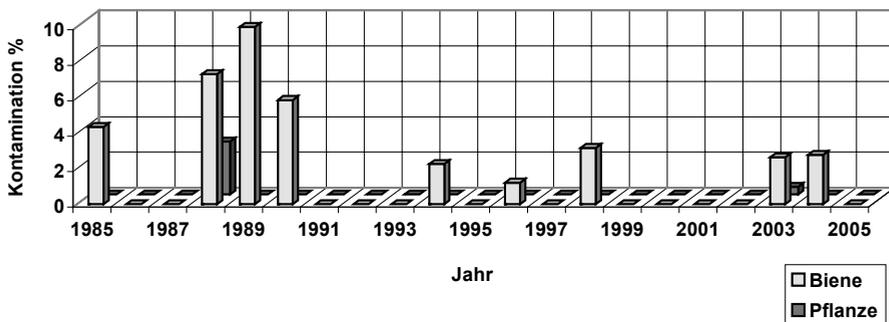


Abb. 60 Anteil kontaminierter Proben für PCB in Bienen und Pflanzen

Veröffentlichungen des JKI

Öffentlichkeit und die Fachwelt versorgen wir mit verschiedenen Informationsangeboten über alle Aspekte rund um die Kulturpflanzen. Hierfür stehen verschiedene Broschüren, Faltblätter, Fachzeitschriften und Monographien aber auch verschiedene Datenbanken als Informationsressourcen zur Verfügung.

Für die Allgemeinheit sind vor allem die Faltblätter gedacht, die über Nützlinge im Garten, aber auch über spezielles wie den Asiatischen Laubholzbockkäfer informieren. Außerdem ist der regelmäßig erscheinende Jahresbericht allgemein interessant, vor allem mit den umfassenden Artikeln zu besonderen Themen, die Sie aber auch hier im Internet auf den thematisch dazugehörigen Seiten finden.

Seit 1906 erscheinen die Mitteilungshefte, eine Reihe von Monographien unterschiedlichster Themen aus dem Bereich der Forschungsarbeiten und gesetzlichen Aufgaben. Alle bisher erschienenen Ausgaben sind OPEN ACCESS kostenfrei im Internet zu lesen. Die älteste wissenschaftliche Zeitschrift des JKI ist seit den 1920er Jahren das Nachrichtenblatt des Deutschen Pflanzenschutzdienstes.

Ab 2009 wird vom Julius Kühn-Institut als wissenschaftliches Fachorgan das Journal für Kulturpflanzen – Journal of Cultivated Plants monatlich herausgegeben.

Vieles wird als downloadbare PDF- oder HTML-Datei angeboten. Anderes kann bei unseren Verlagen oder bei der Pressestelle gedruckt bestellt werden.

Weiterführende Informationen über uns finden Sie auf der Homepage des Julius Kühn-Instituts unter <http://www.jki.bund.de> im Bereich Veröffentlichungen.

Spezielle Anfragen wird Ihnen unsere Pressestelle (pressestelle@jki.bund.de) gern beantworten.

Anschrift für **Tauschsendungen**:

Please address **exchanges** to:

Adressez **échanges**, s'il vous plait:

Para el **canje** dirigirse por favor a:

Informationszentrum und Bibliothek
Julius Kühn-Institut, Bundesforschungsinstitut für Kulturpflanzen
Königin-Luise-Straße 19
D-14195 Berlin, Germany
E-Mail: ib@jki.bund.de

Chemische Untersuchungen zur Aufklärung von Schäden an Honigbienen durch Pflanzenschutzmittel im Zeitraum von 1985 bis 2006

Entsprechend § 33, Absatz 2, Punkt 8 des Pflanzenschutzgesetzes werden im Julius Kühn-Institut - Bundesforschungsinstitut für Kulturpflanzen Untersuchungen zu Schäden an Bienen durch Pflanzenschutzmittel durchgeführt, die sich in einen biologischen und einen chemischen Teil gliedern. Bei dem Nachweis einer Kontaktgiftwirkung mittels des Aedes-Test in den Bienen- und begleitenden Pflanzenproben erfolgt eine chemische Untersuchung mit chromatographisch-massenspektrometrischen Methoden mit unterschiedlichen Ionisierungsarten. Die gemeinsame Analyse der biologischen und chemischen Befunde liefert einen wichtigen Beitrag zur Feststellung und Analyse von Schäden an Bienen durch Pflanzenschutzmittel.

Im Zeitraum von 1985 bis 2006 wurden insgesamt 1087 Bienen-, 1208 Pflanzen-, 75 Wachs und 76 sonstige Proben (Honig, Pollen, Wasser, Erde, Holz und Präparate) chemisch untersucht, wobei insgesamt 251 Wirkstoffe und Metabolite ermittelt wurden. Die durchschnittliche Anzahl der in den Proben bestimmten Wirkstoffe verminderte sich in diesem Untersuchungszeitraum bei Bienen von 8 auf 5 und bei Pflanzen von 5 auf 3 (Ausnahme 2005).

Zu den am häufigsten in Bienen bestimmten Wirkstoffen gehörten im Jahre 2006 Fluazinam (50%), Benzylbenzoat (42%), Coumaphos (39%) lambda-Cyhalothrin (36%), Alkylen-bis-dithiocarbamate und Schwefel (31%), Methamidophos und Clothianidin (28%), Dimethoat und Lindan (25%), Brompropylat, Pymetrozin und Pentachlorphenyl-methylether (22%), p,p'-Dibrombenzophenon und Thymol (17%), Flualinat (14%), sowie Pentachlorphenol, Hexachlorbenzol und Chlorpyrifos (11%). Imidacloprid konnte in keiner der untersuchten Pflanzen- und Bienenproben nachgewiesen werden.

Zusammenfassend kann eingeschätzt werden, dass die Bienenschäden, die als Folge von Pflanzenschutzanwendungen entstehen, in den letzten zwanzig Jahren deutlich abgenommen haben. Die Anzahl der Schäden liegt seit Anfang der 90er Jahre immer unter 100 (Ausnahme 2003).

Chemical Analysis for the Detection of Damage to Honey Bees by Pesticides in the Period of 1985 to 2006

In accordance with § 33, subsection 2, point 8 of the German Plant Protection Act (PflSchG), the Federal Research Centre for Cultivated Plants – Julius Kuehn Institut carries out investigations into the deleterious effects pesticides exert on honey bees, employing biological as well as chemical assays. If contact toxication is detected by means of the Aedes test on bees and associated plant material, the causative pesticide residues are then chemically identified by combined chromatography-mass spectrometry using various ionization techniques. Collation of the biological and chemical results thus obtained subsequently provides an important contribution to the identification and analysis of damage to honey bees caused by pesticides.

In the period of 1985 to 2006, chemical analysis was performed on altogether 1087 honey bees, 1208 plant specimens, 75 beeswax fractions, and 76 other samples (honey, pollen, water, soil, wood, and preparations), leading to the identification of a total of 251 active ingredients and metabolites. During this time span, the average number of active compounds per sample decreased from 8 to 5 in bees, and from 5 to 3 in plants (with the exception of 2005).

Among the contaminants most frequently detected in the year 2006 were fluazinam (50%), benzyl benzoate (42%), coumaphos (39%), lambda-cyhalothrin (36%), alkylen-bis-dithiocarbamates and sulphur (31%), methamidophos and clothianidine (28%), dimethoate and lindane (25%), bromopropylate and pymetrozine as well as pentachlorophenyl-methylether (22%), p,p' dibromobenzophenone and thymol (17%), flualinate (14%), and finally pentachlorophenol, hexachlorobenzene and chlorpyrifos (11%). Imidacloprid was not found in any of the honey bee or plant samples.

In summary, we can assess that the damage to honey bees as a consequence of pesticide application has clearly decreased during the course of the past 20 years. Ever since the beginning of the nineteen-nineties (with the exception of 2003), the number of such adverse effects investigated by our lab has always remained under the threshold of 100 cases per year.