

Analysen  
Gutachten  
Planungen  
Beratung



Integrierte Umweltüberwachung GbR

Ökotoxikologie  
Biomonitoring  
Umweltüberwachung  
Naturschutz

## Immissionsmessungen

# Durchführung einer Bioindikation auf Pflanzenschutzmittelrückstände mittels Luftgüte-Rindenmonitoring, Passivsammlern und Vegetationsproben

von

**TIEM Integrierte Umweltüberwachung GbR**

**Dipl.-Biol. Frieder Hofmann  
Dipl.-Forstwirt Ulrich Schlechtriemen**

**Projektleitung: Dipl.-Biol. Frieder Hofmann**

**Auftraggeber:**

**LUGV Brandenburg  
Betreuer: Dipl.-Agr.Ing. Rudolf Vögel**

Bremen/Northeim, 30. November 2014

---

**TIEM Integrierte Umweltüberwachung GbR**

**TIEM** Bremen  
Ökologiebüro  
Dipl.-Biol. Frieder Hofmann  
Rennstieg 25 28205 Bremen  
Tel.: 0421-706474 Fax: 0421-74106

**TIEM** Northeim - Geschäftsstelle  
Forstsachverständigenbüro  
Dipl.-Forstwirt Ulrich Schlechtriemen  
Bgm.-Peters-Str. 56 37154 Northeim  
Tel.: 05551-4093238 Fax: 05551-4091206

e-mail: [tiem@arcor.de](mailto:tiem@arcor.de)

<b>1. EINLEITUNG UND AUFGABENSTELLUNG .....</b>	<b>3</b>
<b>2. VORGEHENSWEISE .....</b>	<b>7</b>
2.1 Untersuchungsgebiet und Standortübersicht.....	7
2.2 Luftgüte-Rindenmonitoring .....	11
2.2.1 Beschreibung des Verfahrens .....	11
2.2.2 Untersuchungsstandorte und Proben .....	13
2.2.3 Probenahme.....	24
2.2.4 Analytik.....	24
2.2.4.1 Herbizid-Analytik.....	25
2.2.4.2 Element-Analytik .....	25
2.2.4.3 Ermittlung der Immissions-Konzentration.....	26
2.3 Passivsammler (PAS) .....	27
2.3.1 Verfahren .....	27
2.3.2 Messstandorte und Messumfang.....	28
2.4 Vegetations-Monitoring (Körnerfenchel, Grünkohl).....	33
2.5 Ergänzende Erfassung und Datenerhebung bei landwirtschaftlichen Unternehmen im weiteren Umkreis mit entsprechender PSM-Anwendung ....	37
<b>3. ERGEBNISSE MIT DISKUSSION .....</b>	<b>38</b>
3.1 Passivsammler .....	38
3.1.1 Absolutmassen.....	38
3.1.2 Luftkonzentration.....	39
3.2 Luftgüte-Rindenmonitoring .....	40
3.2.1 Konzentration Rinde .....	40
3.2.2 Luftkonzentration.....	41
3.2.2.1 Pendimethalin .....	41
3.2.2.2 Prosulfocarb.....	42
<b>4. BEWERTUNG DER IMMISSIONSBELASTUNG.....</b>	<b>43</b>
<b>5. LITERATURVERZEICHNIS .....</b>	<b>49</b>
<b>6. ANHANG .....</b>	<b>52</b>

# 1. Einleitung und Aufgabenstellung

Bei der Qualitätsbeprobung von Gewürzdrogenpartien in einem Betrieb bei Angermünde, Brandenburg (BIOLAND-Erzeugung, Körnerfenchel) wurde in aufeinanderfolgenden Jahren eine erhebliche Kontamination mit zugelassenen, im konventionellen Getreidebau häufig applizierten Wirkstoffen (Pendimethalin, Prosulfocarb) festgestellt (Anzeige v. 9.3.13 durch den Gesellschafter des Gutes Wilmersdorf, Herrn Palme, Verweis Aktennotiz v. 5.4.13, Hr. Morgenstern, Ref. 31, LELF - PSD). Bei der Beprobung des am 8.11.12 geernteten Körnerfenchels durch das Labor SGS Berlin wurden 0,035 mg/kg Pendimethalin und 0,031 mg/kg Prosulfocarb nachgewiesen. Bei einer weiteren Beprobung durch das Labor Friedle in Tegernheim wurden die Belastungen bestätigt (0,036 mg/kg Pendimethalin, 0,073 mg/kg Prosulfocarb). Für den Landwirt bedeutete dies, dass er den Biofenchel nicht mehr wie geplant vermarkten konnte.

Nächstgelegene, als Ursache mögliche Behandlungsflächen lagen mehr als 1 km entfernt. Weitere potentielle lokale Quellen als auch Kontamination im Betrieb wurden durch Ermittlungen des LELF-PSD ausgeschlossen.

Das Produktionsgebiet mit überwiegender Lage im Biosphärenreservat Schorfheide-Chorin ist das bundesweit größte, geschlossene Bioanbauggebiet.

Durchgeführte Literatursichtungen (Hofmann 2013) sowie Fachgespräche des AG (R. Vögel) mit Mitarbeitern von UBA und LELF-PSD ergaben Hinweise für eine nicht vorgesehene, weiträumige Verbreitung der beiden Herbizide über den Luftpfad. So wurden für Pendimethalin bereits in der Vergangenheit erhöhte Gehalte in Grünkohl in Norddeutschland gemessen, die zu Vermarktungseinschränkungen führten (MKULNV NRW 2013; LAVES NDS 2012; BLV Fachbeirat 2009). Diese wurde zwischenzeitlich zwar juristisch über eine Nachzulassung des Herstellers für Grünkohl bereinigt, ohne dass jedoch die Gehalte in der Umwelt noch in den Produkten minimiert wurde. Das LAVES NDS (2012) berichtet ebenfalls über Pestizidbefunde in Grünkohlproben, wobei die beiden Wirkstoffe Pendimethalin und Prosulfocarb als die beiden mit den häufigsten Überschreitungen (>5 ng/g) auftraten. Von den deutschen Grünkohlproben wiesen 35 % der Chargen Höchstgehaltsüberschreitungen auf. Pendimethalin wurde als Wirkstoff mit den höchsten Überschreitungen im Bericht zur Lebensmittelsicherheit 2012 (BVL 2012) aufgeführt, Prosulfocarb trat hierbei auffällig bei Kräutern als Belastung hervor. Sowohl Pendimethalin als auch Prosulfocarb wurden in Regenwasserproben in Dänemark, Schweden und Niederlande, u.a in Städten weitab von Anwendungsgebieten gemessen, ebenso traten sie in weiteren immissions-ökologischen Studien zur Belastung von Waldökosystemen hervor (van Maanen et al. 2001; Kreuger & Kylin 2006; Asman et al. 2005; Bernhardt 2004; Bernhardt et al. 2002, Fleischer 2013). Seit 2003 wurden in Deutschland systematische, raumrepräsentative Immissionsmessung für Pestizide an den Luftmessstationen des Bundes und Landes eingestellt und auf die Erfassung von POPs an einigen wenigen Messstellen redu-

ziert, so dass seither keine fundierten Aussagen über die räumliche Verteilung der beiden Herbizide in den Immissionen mehr möglich ist.

Die vorliegenden Belastungen und Erkenntnisse liessen ein besonderes Risiko für den Bioqualitätsanbau aber auch für allgemeine Schutzgüter in der Region, hier insbesondere auch das Biosphärenreservat Schorfheide-Chorin, erkennen. Über ein Screening der Immissionsbelastung soll geklärt werden, inwieweit die Herbizid-Belastung über den lokalen Betriebsstandort hinaus als regionale oder gar überregionale Belastung vorkommt und damit von einem unkontrollierten Emissionsrisiko mit unerwünschtem weiträumigen Verbreitungspotenzial der o.g. indizierten PSM-Wirkstoffe auszugehen ist. Die Erkenntnisse sollen in Zusammenarbeit mit den Fachbehörden zu einer Neubewertung des Ökotox-Risikos bei anstehender Zulassungsbewertung der herbiziden Wirkstoffe beitragen. Als eine Lösungsmöglichkeit wären Auflagen in Betracht zu ziehen die Formulierung des Wirkstoffes zu adaptieren mit dem Ziel wirksam den hohen Dampfdruck und das damit verbundene Verbreitungspotenzial mit der Exposition der Umwelt zu reduzieren.

Als Untersuchungsmethode wurde das Biomonitoring-Verfahren „Luftgüte-Rindenmonitoring“ (Hofmann 2001, Hofmann et al. 2001, 1998) als effizientes Verfahren zur Ergebniserbringung eingesetzt. Klassische Alternativen wie technische Sammler stehen sowohl im landeseigenen Luftgütemessnetz wie auch bei anderen Betreibern (UBA) nach Vorerkundigungen in Zusammenarbeit mit dem AG nicht zur Verfügung. Da die Baumrinde bereits vorhanden und den Luftschadstoffen über längere Zeit ausgesetzt ist, lassen sich mit dem Luftgüte-Rindenmonitoring auch Immissions-Belastungen aus der Vergangenheit erfassen. Das Verfahren wurde in mehreren Forschungsvorhaben validiert (Hofmann 2001; Hofmann et al. 2001, Spangenberg et al. 2002, Giesemann et al. 2005, Birke et al. 2009 + 2011; Guegen et al. 2011a+b, 2012). Die äußere Rinde ist ein hervorragender Akkumulator, ebenso wirken sich die längeren Integrationszeiten positiv auf die Stoffkonzentrationen in Bezug auf analytische Nachweisbarkeit aus. Die nachgewiesene Stoffpalette umfasst >55 Elemente, Polyaromatische Kohlenwasserstoffe (PAK), Dioxine und Furane (PCDD/F), Polychlorierte Biphenyle (PCB), einige Pestizide und mehrere Isotope und geht damit weit über die Routineerfassung direkter Luftmessungen mit den TA Luft - Verfahren<sup>1</sup> hinaus (Hofmann 2010). Für die beiden Herbizide Pendimethalin und Prosulfocarb liegen bis dato keine Messungen aus dem Luftgüte-Rindenmonitoring vor.

Während für Pendimethalin vor allem die Herbstapplikation als Vor- und Nachlaufherbizid hier im Fokus steht, wird Prosulfocarb vor allem im Frühjahr bis Sommer appliziert, so dass eine unmittelbare Erfassung über Luftmessungen nicht zu erwarten ist. Über das Screening der

---

<sup>1</sup> Hiermit sind die in der TA-Luft erwähnten Verfahren z.B. nach VDI, DIN etc gemeint

Immissionsbelastung mit dem Luftgüte-Rindenmonitoring soll mit geprüft werden, inwieweit mit dem Verfahren auch Pestizidanwendungen aus der Vergangenheit rückwirkend erfasst werden können.

Als weitere Möglichkeit stand ein aktives Biomonitoring mit Grünkohl, das nach VDI-Richtlinie 3957 Blatt 3 (VDI 3957-3 2000) standardisiert ist, zur Verfügung. Hierbei werden im Gewächshaus vorgezogene Grünkohlpflanzen im September in Pflanztöpfen aktiv ausgebracht und nach 8 Wochen Exposition beprobt und analysiert, so dass akkumulierbare Immissionen im Expositionszeitraum auf standardisierte Weise nachweisbar sind. Diese Methode wird unter anderem zur Beweissicherung der Immissionslage in Zusammenhang mit dem Flughafenprojekt BER eingesetzt (BER 2012; Wäber 2013). Allerdings war der zeitliche Vorlauf für die Anzucht zu kurz gewesen. Erwogen wurde stattdessen ergänzend ein passives Grünkohl-Monitoring vorzunehmen, bei dem vorhandene Grünkohl-Pflanzen in der Region nach Ende der Herbstapplikationen entsprechend beprobt und seitens des LELF-PSD analysiert werden sollen.

Die betroffene Körnerfenchel-Kultur soll in dem Vorhaben zur üblichen Erntereifezeit wie in den vergangenen Jahren (Ende Okt-Anfang Nov) beprobt und die Proben auf die Herbizide vom LELF-PSD analysiert werden. Der Landwirt hat zur Vermeidung von potentiellen Herbizid-Kontaminationen in diesem Jahr den Hauptteil des Körnerfenchel-Feldes vor Erntereife in grünem Zustand Mitte September geerntet. Diese Charge wurde ebenfalls vom LELF-PSD untersucht.

Ergänzt werden soll das Biomonitoring mit technischen Passivsammlern (PAS) des Typus Tische Environmental mit dem Sammelmedium SIP, die in einem internationalen Programm zur Immissionsmessung von POPs (GAPS 2014) verwendet und mittlerweile für eine Reihe an volatilen und semi-volatilen Luftschadstoffen über Vergleichsmessungen mit volumetrischen Luftsammlern kalibriert wurden, u.a. einige Pestizide, hierbei auch Pendimethalin (Genualdi et al. 2010, Koblizkova et al. 2012, Mai 2012). Über bekannte Koeffizienten lässt sich aus der Anreicherung in den Passivsammlern auf die integrierte Immissionsbelastung rückschließen und darüber bei paralleler Beprobung das Luftgüte-Rindenmonitoring kalibrieren. Die beiden PAS sollen an zwei Standorten, dem Fenchelfeld und einem Referenzstandort mit bekannter Pendimethalin-Applikation in der Region, über die Ausbringzeit von voraussichtlich Mitte September bis Ende Oktober exponiert werden.

#### **Vorgesehener Untersuchungsumfang im Einzelnen:**

- Die Immissionsbelastung soll mit dem Luftgüte-Rindenmonitoring an 8 Standorten untersucht werden: 1x aus dem Nahbereich des Fenchel-Feldes (Standortmischprobe), 3x aus der näheren Umgebung der mitwirkenden Betriebe, 3 Standorte in weiterer Um-

gebung und 1x in Umgebung von Referenzflächen mit bekannter Herbizid-Applikation für Pendimethalin und Prosulfocarb.

- Die Erfassung soll durch die Passivsammler (PAS mit SIP) an 2 Standorten ergänzt und abgesichert werden.
- Hierbei sind fachliche Vorgaben und Referenzen des LUGV in Absprache mit dem AG beachtet. Eine diesbezügliche Abstimmung inklusive der Probenahmestandorte mit vorhandenen Messnetzen (ggf. LUGV, UBA) wurde mit dem AG Eingangsvorgang vorgenommen.
- Parallel soll eine Mischprobe des Körnerfenchels (ökologisch angebaute Gewürzdroge) vor Herbizid-Applikation bei der vorgezogenen Ernte im September 2014 als auch nach der Herbizid-Applikation zur üblichen Erntezeit (Ende September- Anfang November) gezogen und vom AG untersucht werden.
- Des Weiteren sollen in der Region Vegetationsproben mit vergleichbar guten Akzeptoreigenschaften in Abstimmung mit dem AG von diesem unter fachlicher Zuhilfenahme des LELF-Pflanzenschutzdienstes untersucht werden und die Ergebnisse vom AN in die Berichtsstellung mit aufgenommen werden. Hierzu wurden in Abstimmung mit dem AG Standorte für ein passives Grünkohl-Monitoring ausgewählt.

Durch den AN soll dann eine Ersteinschätzung und Bewertung der Ergebnisse vorgenommen werden. Hierbei sollen vorliegende Erkenntnisse zu Belastungen der beiden Herbizide aus anderen Bundesländern mit berücksichtigt werden.

## 2. Vorgehensweise

### 2.1 Untersuchungsgebiet und Standortübersicht

Das betroffene Fenchelfeld liegt in der Gemarkung Wilmersdorf bei Angermünde in Brandenburg ca. 50 km nördlich von Berlin an das Biosphärenreservat Schorfheide-Chorin angrenzend, das hochwertige Naturschutzflächen von europäischem Rang aufweist. Das Gebiet gehört zur typischen, glazial geprägten Brandenburgischen Endmoränenlandschaft, das Gelände ist leicht hügelig, reich gegliedert mit zahlreichen Seen, großen zusammenhängenden Waldflächen und landwirtschaftlichen Flächen mit einem hohen Anteil an extensiv bewirtschafteten Flächen und Biobetrieben.

Charakterisierend sind stark wechselnde Bodenarten von Braunerden, über Fahlerden bis hin zu hydromorphen Böden unterschiedlicher Güte mit sandig-lehmigen bis lehmigen Substraten. Als Bereiche mit hohem Naturschutzwert finden sich auf Kuppen mit erodierten Böden Trockenrasen und in den abflusslosen Senken Moore und Kleingewässer, sogenannte Sölle.

Das Klima ist leicht kontinental geprägt mit im Durchschnitt wenig mehr als 500 mm Jahresniederschlag. Eine bemannte DWD-Wetterstation liegt in der Nähe bei Angermünde.

Im näheren Umfeld des Fenchelfeldes befinden sich laut LEFL-PSD keine konventionellen Betriebe, so dass Nahbereichseinflüsse aus Herbizidanwendungen für Pendimethalin und Prosulfocarb ausgeschlossen werden können.

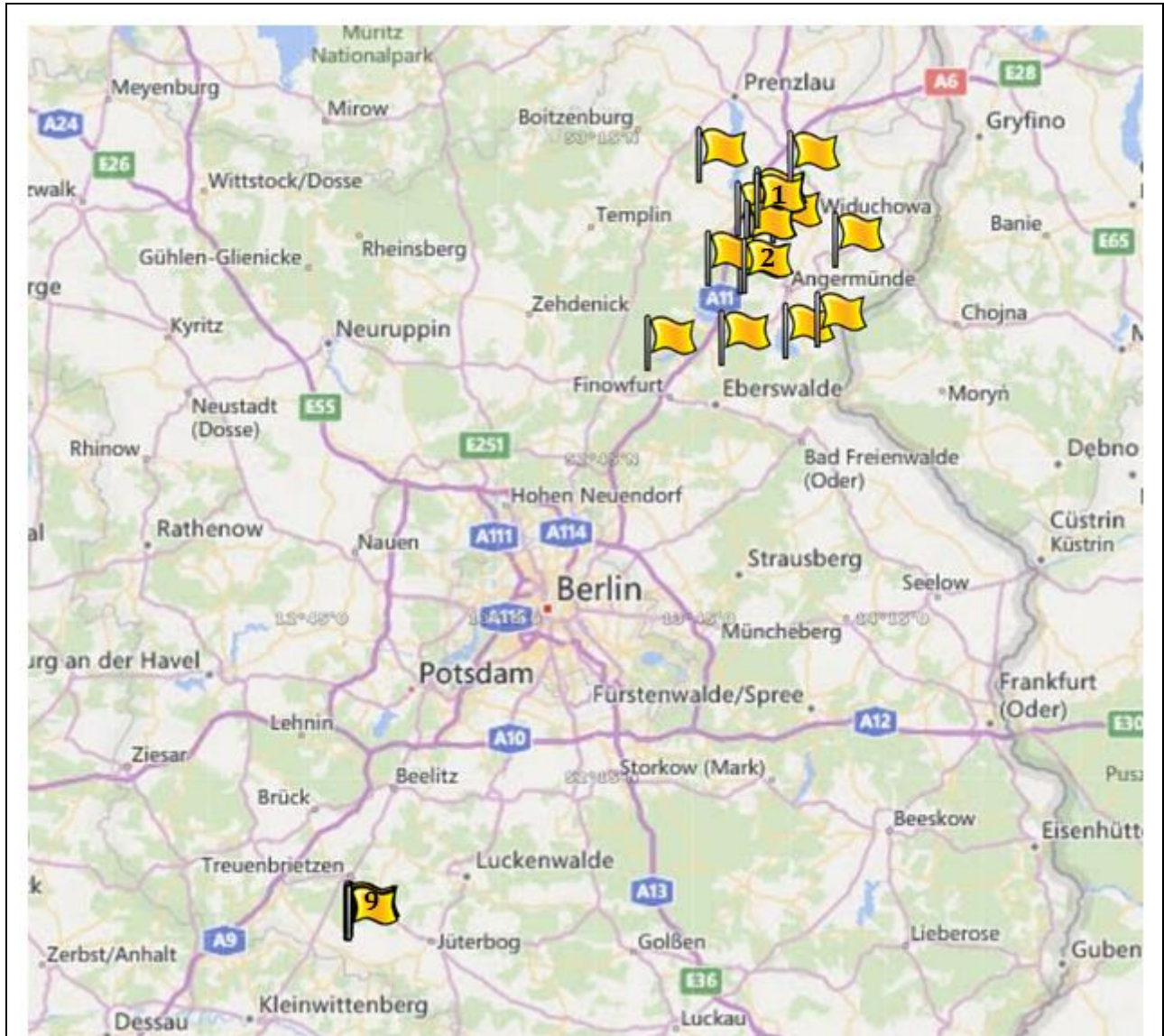
Als Referenzstandorte mit positiver Herbizid-Applikation wurde vom AG in ca. 10 km Entfernung südlich bei Altkünkendorf ein Betrieb ermittelt, der im Herbst Pendimethalin auf Wintergetreideflächen anzuwenden plant. Prosulfocarb-Anwendungen sind in der Region laut LELF-PSD nicht bekannt. Als Referenzstandort mit Prosulfocarb-Anwendung wurde zusammen mit dem AG ein Standort im Fläming südlich von Berlin ausgewählt, der das Herbizid im Frühling bei Kartoffelanbau anwendete.

Das Haupt-Untersuchungsgebiet beinhaltet die das Fenchelfeld und die erste Referenzfläche umgebende Region Angermünde - Schorfheide-Chorin und geht aus Abb. 1 hervor. Der zweite Referenzstandort im Fläming ist ebenfalls verzeichnet.

Aus Abb. 2 geht die Lage der Messstandorte im Hauptuntersuchungsgebiet hervor, wobei die einzelnen Verfahren kenntlich gemacht wurden. Die Standorte wurden so angeordnet, dass unterschiedliche Entfernungs- und Richtungsgebiete abgedeckt wurden. Die potentiell verfügbaren Standorte zum Vegetations-/Grünkohl-Monitoring waren hierbei limitiert und vorgegeben, so dass im Hinblick auf ein Gesamtbild die freier wählbaren Standorte zum Luftgüte-Rindenmonitoring entsprechend komplementär angeordnet wurden.

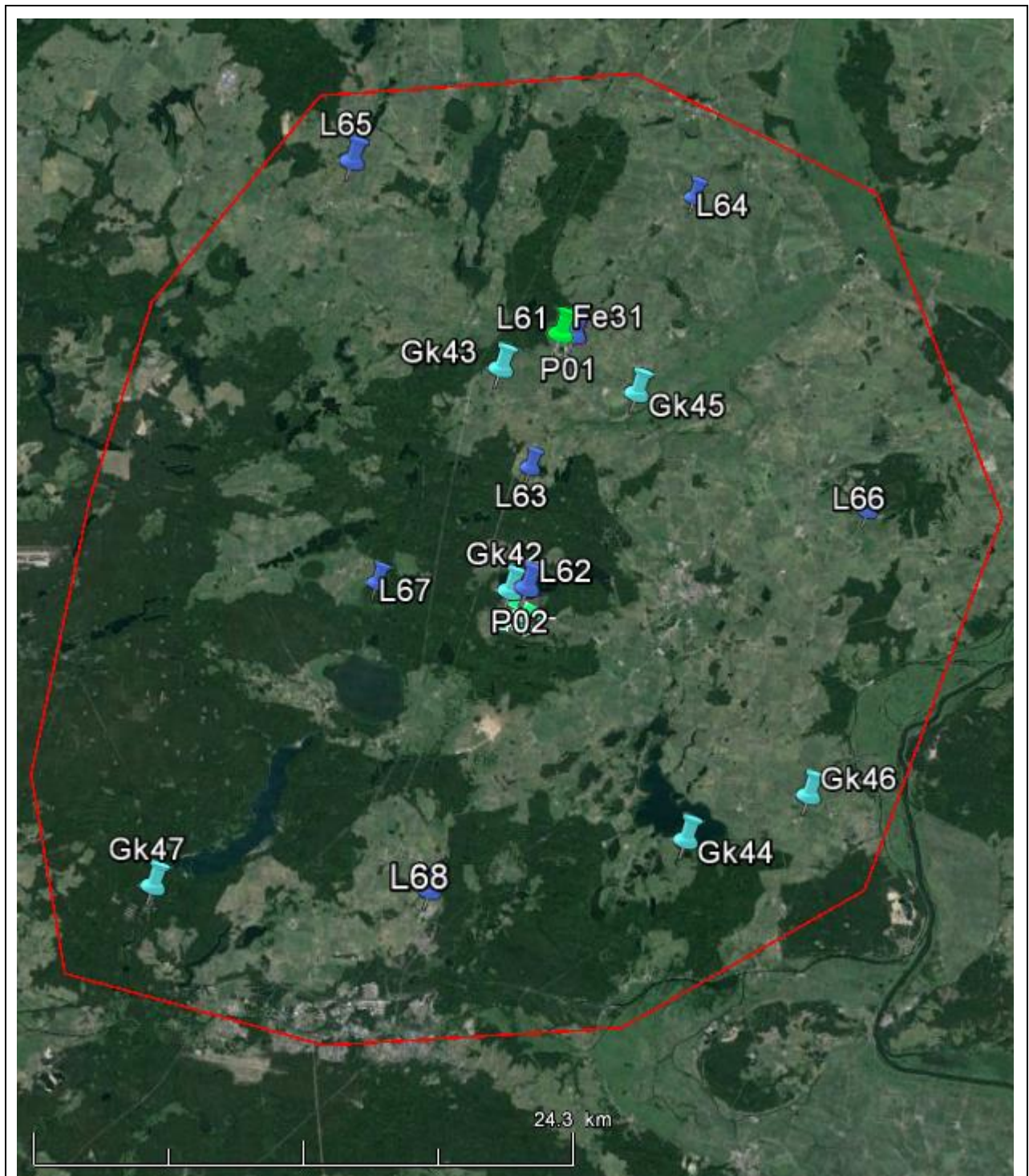
**Tab. 1: Überblick über Untersuchungsstandorte und Messverfahren**

<b>Luftgüte-Rinden-Monitoring</b>	<b>Passiv-Sammler</b>	<b>Vegetations-Monitoring</b>	<b>Bemerkung</b>
<b>Region Angermünde - Schorfheide - Chorin</b>			
<b>L 61</b>	<b>P 01</b>	<b>Fe 31.1 Körnerfenchel</b> 1. Probe 17.9.14 LELF <b>Fe 31.2 Körnerfenchel</b> 2. Probe 27.10.14	betreffende Körnerfenchelkultur bei Wilmersdorf
<b>L 62</b>	<b>P 02</b>	<b>GK 42 Grünkohl</b> (Garten)	+Referenz mit Pendimethalin-Applikation bei Altkünkendorf
<b>L 63</b>			Peetzig Feldweg
		<b>GK 43 Grünkohl</b>	Steinhöfel, Garten
<b>L 64</b>			Meichow Feldweg
		<b>GK 44 Grünkohl</b>	Brodowin, Garten
<b>L 65</b>			Gerswalde, Feldweg
		<b>GK 45 Grünkohl</b>	Greiffenberg, Garten
<b>L 66</b>			Felchower See
		<b>GK 46 Braunkohl</b>	Lüdersdorf, Garten
<b>L 67</b>			Parlow Allee
		<b>GK 47 Grünkohl</b>	Schorfheide, Garten
<b>L 68</b>			Britz-Chorin Allee
<b>Fläming</b>			
<b>L 69</b>			+Referenz mit Prosulfocarb-Applikation bei Danna



**Abb. 1: Untersuchungsgebiet**

- Hauptuntersuchungsgebiet Region Angermünde - Schorfheide-Chorin (rechts oben)  
mit Fenchelkultur (1) und Referenzstandort mit Pendimethalin-Anwendung (2)
- Referenzstandort (9) mit Proflufocarb-Anwendung im Fläming (links unten)



**Abb. 2: Standortübersicht Region Angermünde – Schorfheide – Chorin, Uckermark**

Fe	Körnerfenchelkultur	Fe31a-e, 5 Punkt-Stichprobe
L	Luftgüte-Rindenmonitoring	8 Standorte, L61-68
P	Passiv Aerosol-Sammler PAS	2 Standorte, P01-02
GK	Grünkohl	6 Standorte, GK42-47

## 2.2 Luftgüte-Rindenmonitoring

Für die Erfassung der standörtlich mittleren Immissionsbelastung wurde das Luftgüte – Rindenmonitoring eingesetzt. Die Arbeiten wurden vom Ökologiebüro in Bremen durchgeführt (Dipl.-Biol. F. Hofmann), der das Verfahren maßgeblich mit entwickelte und über mehrjährige Erfahrung in der Anwendung verfügt.

### 2.2.1 Beschreibung des Verfahrens

Die äußere Rinde von Bäumen ist über längere Zeit den Luftschadstoffen ausgesetzt und akkumuliert diese. Dadurch ist es möglich, die Immissionsbelastung in integrierter Weise über mehrere Monate bis Jahre zu erfassen und mit nur einer Probenahme die Immissionsbelastung zu charakterisieren.

Gegenüber anderen Bioakkumulatoren, wie Blätter, Nadeln, Moose etc., zeichnet sich die äußere Rinde von Bäumen (Borke) dadurch aus, dass diese aus nicht mehr biologisch aktivem Abschlussgewebe besteht, d.h. keine Wachstums- und Stoffwechselfvorgänge mehr aufweist, die das Ergebnis verfälschen können. Im Luftgüte-Rindenmonitoring erfolgt die Probenahme mit einem speziellen Rindenprobenehmer (Hofmann et al. 2001), der eine standardisierte Entnahme von Baumrinde in definierter Schichtdicke unter pro-Analysis-Bedingungen erlaubt, so dass mit einer einzigen Beprobung die Bestimmung der mittleren Luftschadstoffbelastung für zahlreiche akkumulierbare und persistente Umweltschadstoffe auf vergleichbare Weise ermöglicht wird.

In zurückliegenden Projekten zeigte sich, dass das Verfahren ideal die TA-Luftverfahren zu ergänzen vermag, die ja erst implementiert und für sichere Aussagen dann noch über einen längeren Zeitraum durchgeführt werden müssen, bevor solide Ergebnisse erwartet werden können (in der Regel 1 Jahr und mehr). Das Luftgüte-Rindenmonitoring hingegen erlaubt unmittelbar Ergebnisse nach einer Beprobung innerhalb kürzester Zeit. Das Verfahren bietet gegenüber den herkömmlichen TA-Luftverfahren eine ganze Reihe weiterer Vorteile. Das Verfahren ist vergleichsweise sehr kostengünstig und damit effizient durchzuführen, weil der Aufwand der wiederholt anfallenden Probenahme und Analytik entfällt und keine teuren Messsysteme und Installationen notwendig sind. Zudem liegen die Schadstoffe in der Rinde konzentrierter vor als in Luft- und Staubproben, was sich günstig auf die Nachweisgrenzen in der Analytik auswirkt. Während mit den TA-Luftverfahren in der Regel nur ein sehr eng begrenztes Schadstoffspektrum darstellbar ist, lässt sich mit dem Luftgüte-Rindenmonitoring die Immissionsbelastung für eine erheblich umfangreichere Schadstoffpalette mit einer einzigen Beprobung ermitteln, in der Regel über 55 Elemente inkl. Schwermetalle, organische Schadstoffe wie polyaromatische Kohlenwasserstoffe (PAK), halogenierte Kohlenwasserstoffe wie Dioxine/Furane, PCB, Pestizide und weitere. Da das Verfahren kostengünstig ist, kann zu-

dem eine größere Anzahl an Messpunkten einbezogen werden – praktisch überall dort, wo geeignete Bäume vorkommen.

Die Methode wurde in den 90er Jahren in mehreren F+E-Vorhaben entwickelt, validiert und in den letzten Jahren mehrfach erfolgreich angewendet. Das Luftgüte-Rindenmonitoring lässt sich mit Ausbreitungsrechnungen und anderen Verfahren kombinieren und zu einem integrierten Monitoring zusammen fügen (Hofmann et al. 2010).

Aus umfangreichen Untersuchungen in verschiedenen Regionen und Belastungsbereichen in Deutschland liegt eine umfassende Datengrundlage für Elemente, PAK und Isotope von Pb und S vor, die eine statistische Bewertung der standörtlichen Belastung, basierend auf der Dichteverteilung in Deutschland, für jeden Stoff einzeln und integriert über einen Index erlaubt. Die entsprechenden Bewertungsgrundlagen sind in dem Bericht des Forschungsvorhabens (Hofmann et al. 2001) ausführlich dargelegt. In weiteren Vorhaben wurde das Verfahren auf Dioxine und Furane (PCDD/F) (Birke et al. 2009, 2011) Stickstoffverbindungen und Isotope von Pb, S und N zur weiteren Differenzierung verschiedener Herkünfte aus Industrie, Verkehr, Landwirtschaft etc. erweitert (Spangenberg et al. 2002, Giesemann et al. 2005, Guegen et al. 2011, 2012a, b; Hofmann et al. 2010).

Für Pestizide wie Pendimethalin und Prosulfocarb liegen noch keine Erhebungen vor. Die Ergebnisse charakterisieren eine integrierte standörtliche Immissionsbelastung und geben unmittelbar damit die relativen Unterschiede der standörtlichen Belastung wider.

Über parallele Immissions-Messungen mit den Passivsammlern PAS an zwei Standorten erfolgte eine Kalibrierung mit Bezug zu Konzentrationsmessungen für die beiden Herbizide mit Rückschluss auf eine integrierte Immissions-Konzentration an den Untersuchungsstandorten. Hierbei ist zu beachten, dass beide Sammelverfahren eine über den jeweiligen Sammelzeitraum integrierte Massenbilanz (Integral über eine kontinuierliche Bilanz von Ein- und Ausströmen) erfassen. Während der Passivsammler PAS aktiv über einen definierten Zeitraum von ca. 1 Monat exponiert wurde, ist die Rinde den Luftschadstoffen erheblich länger ausgesetzt, so dass sich auch weiter zurückliegende Ereignisse erfassen lassen. Für volatile Stoffe wie den beiden Wirkstoffen gilt, dass die Repräsentanz abnimmt, je weiter das Ereignis zurückliegt. Die Konzentrationsangaben für das Luftgüte-Rindenmonitoring beziehen sich daher auf den Passivsammler PAS und dessen Norm-Zeitraum von 3 Monaten und sind entsprechend als Äquivalent-Konzentration zu verstehen. Im Expositionszeitraum der Passivsammler wurde an einem Standort aktiv Pendimethalin ausgebracht, so dass hier ein Plus-Referenzstandort mit ausreichend starkem Signal für eine valide Kalibrierung zur Verfügung stand sowie stoffspezifische Daten zu den PAS-Sammelkoeffizienten. Für Prosulfocarb, das vornehmlich im Frühjahr bis Sommer appliziert wurde, war im Zeitraum der Passivsammler-Exposition kein entsprechender Standort vorhanden und auch nur ein allgemeiner PAS-Sammelkoeffizient, so dass hier die für Pendimethalin ermittelte Beziehung übernommen wurde.

## 2.2.2 Untersuchungsstandorte und Proben

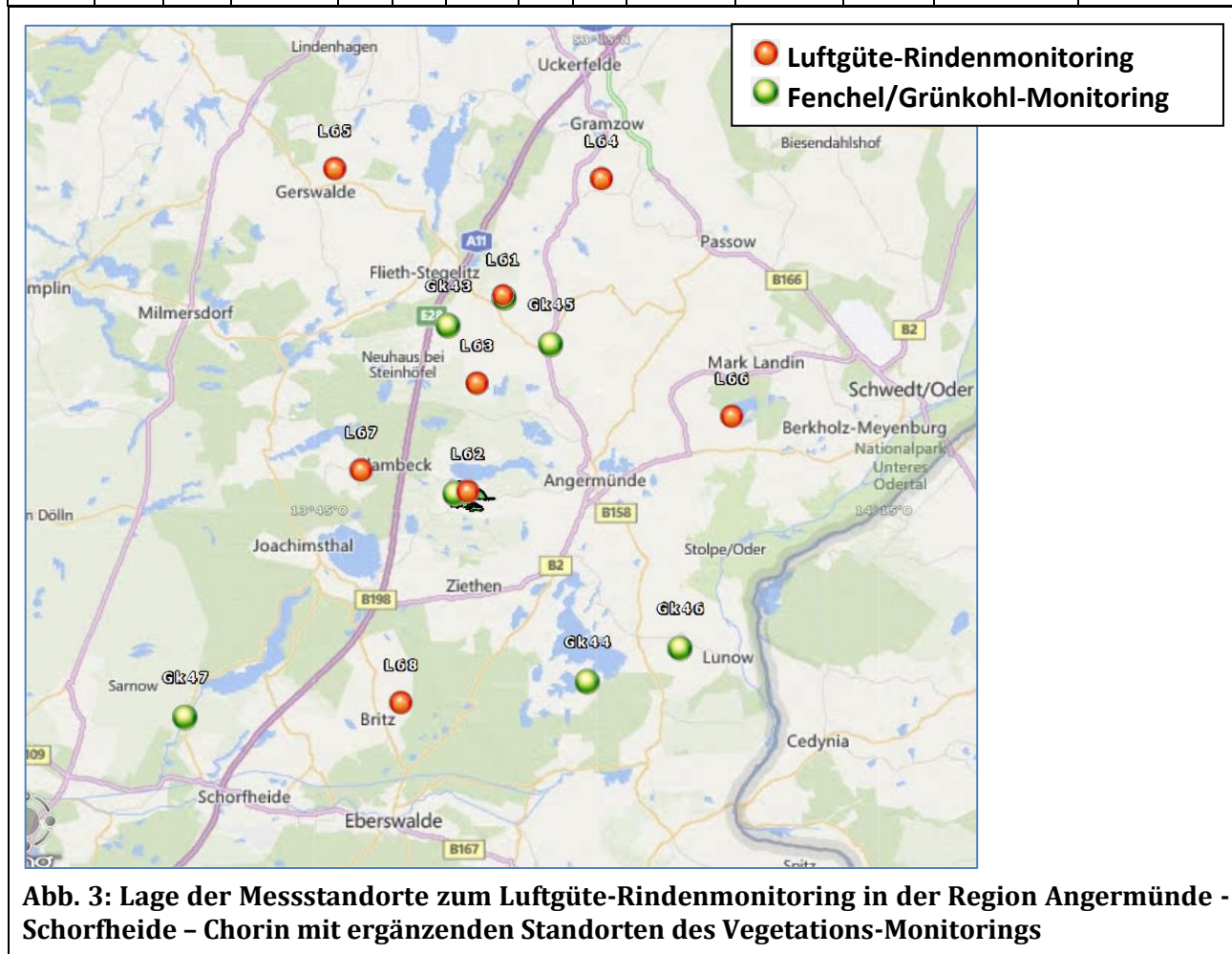
Für das Luftgüte-Rindenmonitoring wurden 9 Standorte ausgewählt:

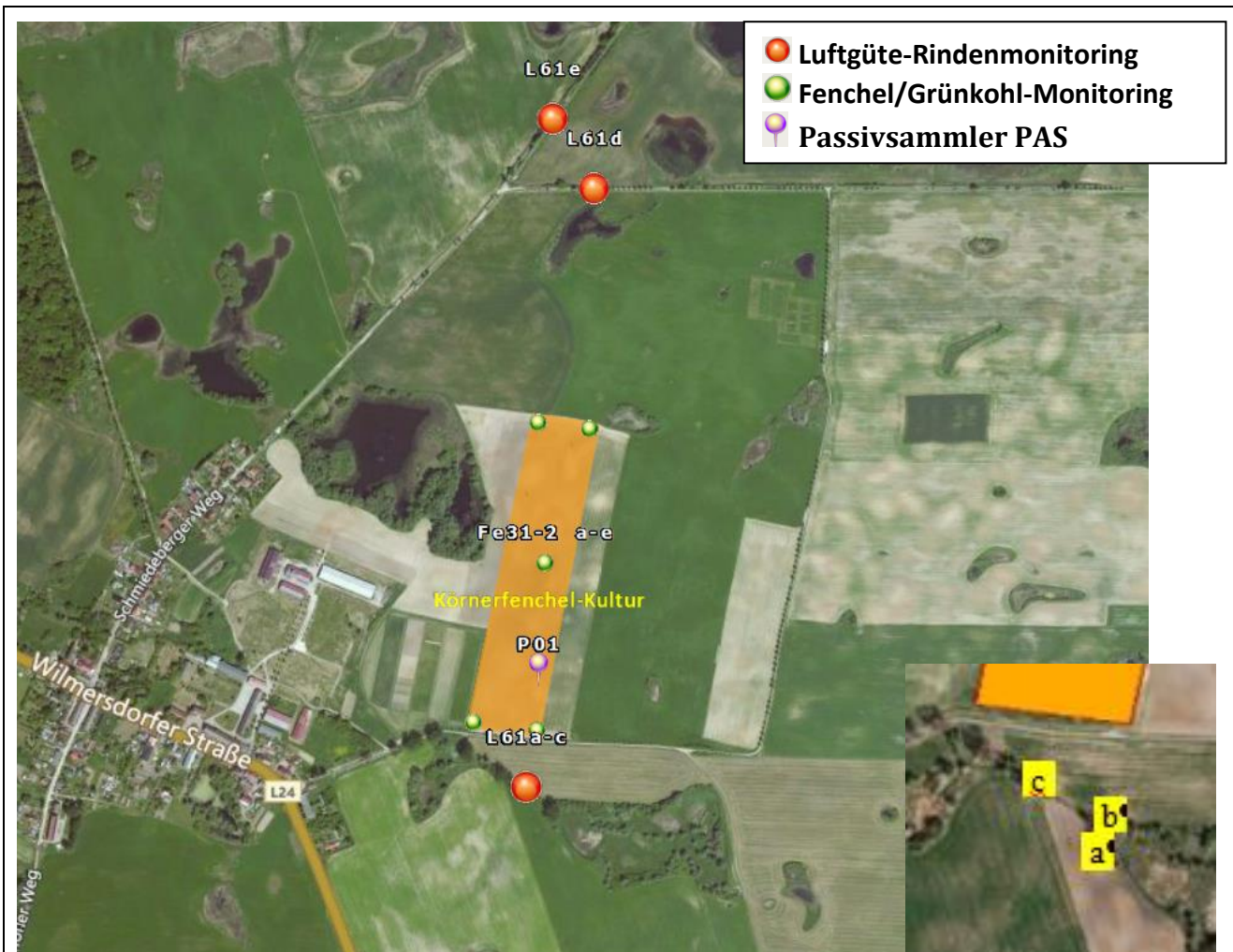
- 1 Standortmischprobe aus unmittelbarer Umgebung der zu beurteilenden Fenchelkultur
- 6 Standortproben aus dem näheren bis weiteren Umfeld in der Region Angermünde – Schorfheide - Chorin
- 1 Standortprobe aus einem +Referenzbereich mit Pendimethalin - Anwendung in der Region
- 1 Standortprobe aus einem +Referenzbereich mit Prosulfocarb – Anwendung im Fläming

Die Standorte und Proben sind übersichtlich in Tab. 2 zusammengefasst und in den Abb. 4 bis Abb. 12 veranschaulicht.

**Tab. 2: Standortproben des Luftgüte-Rindenmonitoring**

Probe	Baum a-z	Art	Umfang cm	Alter ca.	Exp 1-6	R NSWO	S/N A/I	Gew. g	B	L	Datum	Standort	Bemerkungen
L 61	a-c d e	Pop Que	310-350 290-360	100 150	4	R	A	59	53,109440 53,119075	13,917669 13,919489	27.10.14 12:00	Wilmersdorf Feldwege	Fenchelkultur Fe31; P1
L 62	a b-e	Acer Crat	80-120	40- 60	4	R	A	64	53,009851	13,885310	28.10.14 11:00	Altkünkendorf Feldrain	+Referenz Pen- dimethalin Win- tergetreide; P2; GK42
L 63	a-f	Pop	290-360	120	4	R	A	58	53,067818 53,068204	13,894072 13,891528	28.10.14 9:00	Peetzig Feld- weg	
L 64	a-e	Pop	120-350	120	4	R	A	32	53,176355	14,004456	28.10.14 14:00	Meichow Feldweg	
L 65	a d b c	Pop Akaz	120 90-110	80	4	R	A	30	53,181760	13,768088	28.10.14 16:00	Gerswalde, Feldweg	
L 66	a-c	Salix	110-320	100	4	R	A	47	53,050191	14,119862	28.10.14 13:00	Felchower See	
L 67	a-d e f	Pop Que	100-250 100-150	100	4	R	A	55	53,021508	13,791553	29.10.14 9:00	Parlow Allee	
L 68	a-h i	Acer Que	150-240	100	4	R	A	51	52,897554	13,826754	29.10.14 11:00	Britz-Chorin Allee	
L 69	a-g,i-l h	Que Pop	70-190	40 - 120	4	R	A	80	51,997900 51,993717	12,868301 12,857364	26.10.14 11:00	Danna AFB Agrar	+Referenz Pro- sulfocarb Kar- toffelanbau





L61 a-c Populus, L61 d e Quercus

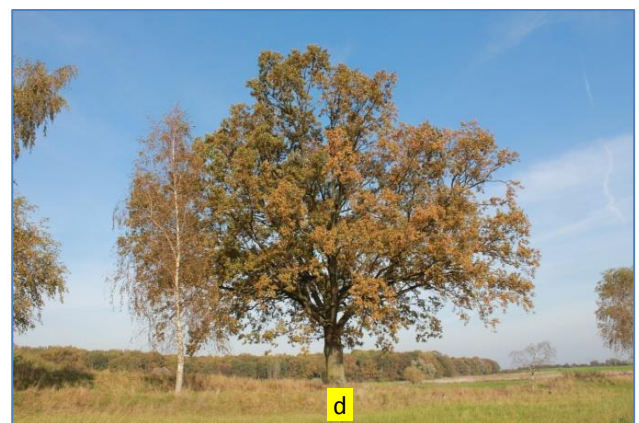
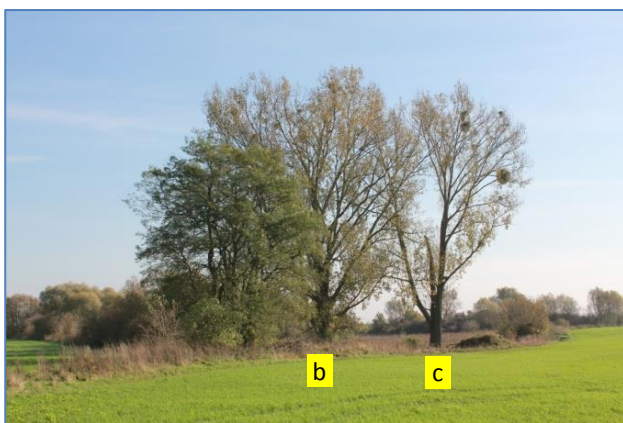
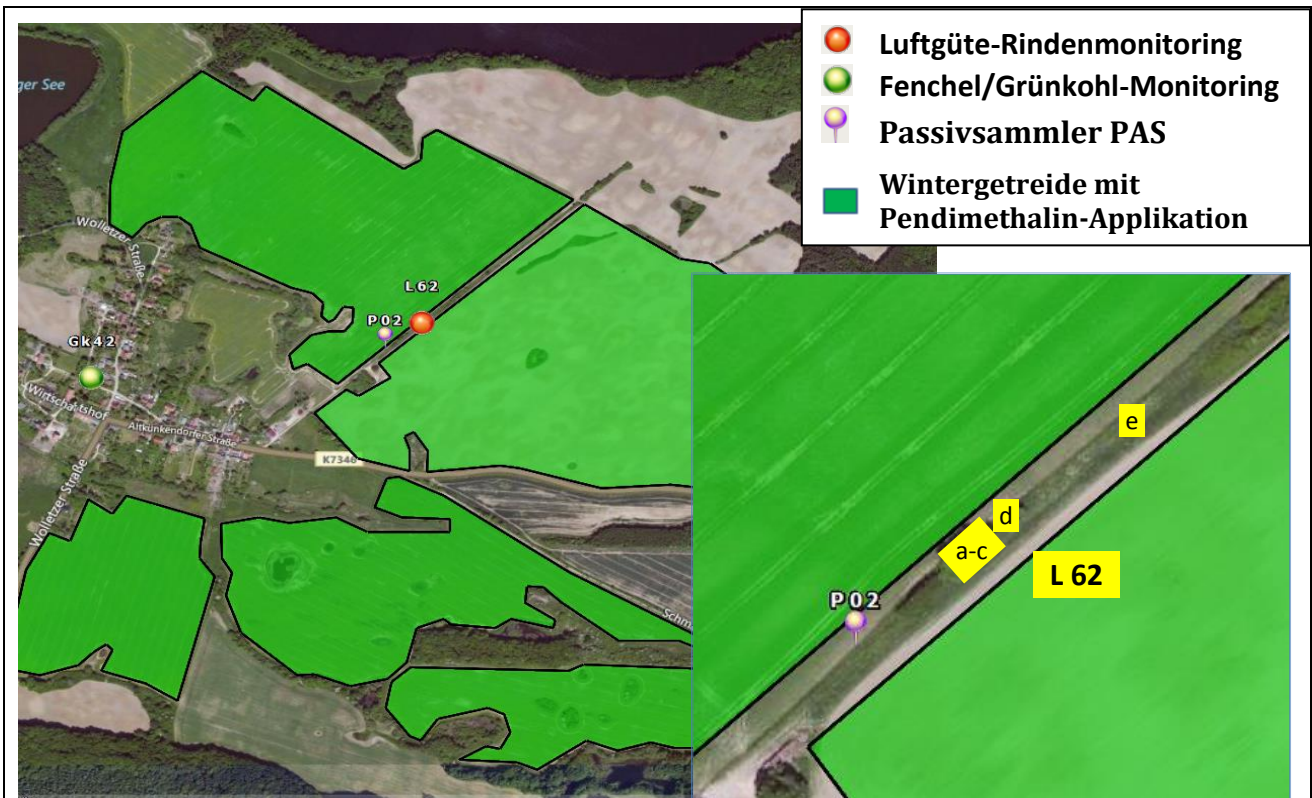


Abb. 4: Standort L61 Luftgüte-Rindenmonitoring, Körnerfenchel-Kultur bei Wilmersdorf



L62 a Acer, L62 b-e Crataegus



Abb. 5: Standort L62 Luftgüte-Rindenmonitoring, Referenzbereich mit Pendimethalin-Applikation auf umliegenden Wintergetreide-Feldern bei Altkünkendorf

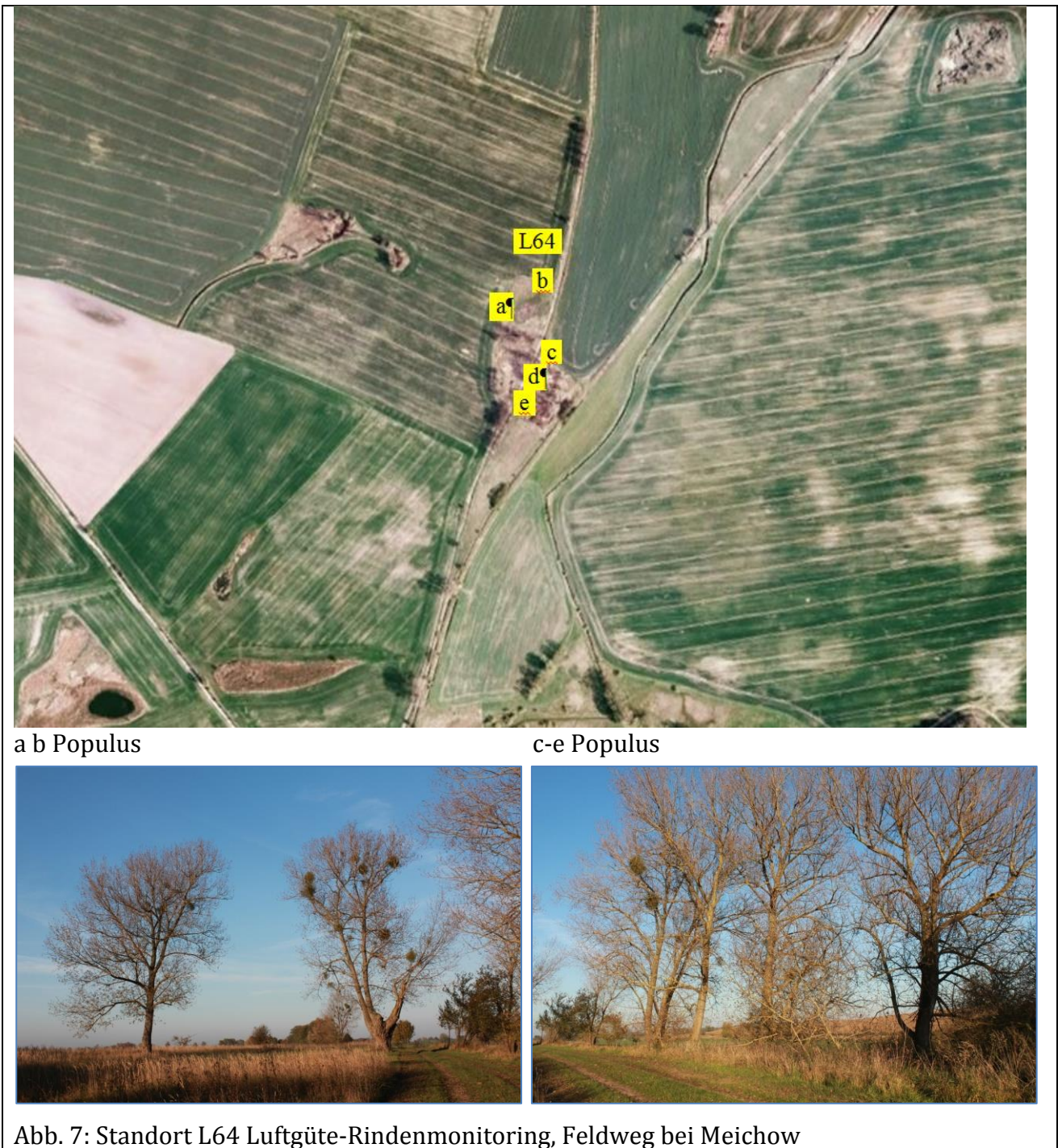


a-c Populus

d-f Populus



Abb. 6: Standort L63 Luftgüte-Rindenmonitoring, Feldweg bei Peetzig





a d Populus, b c Akazie

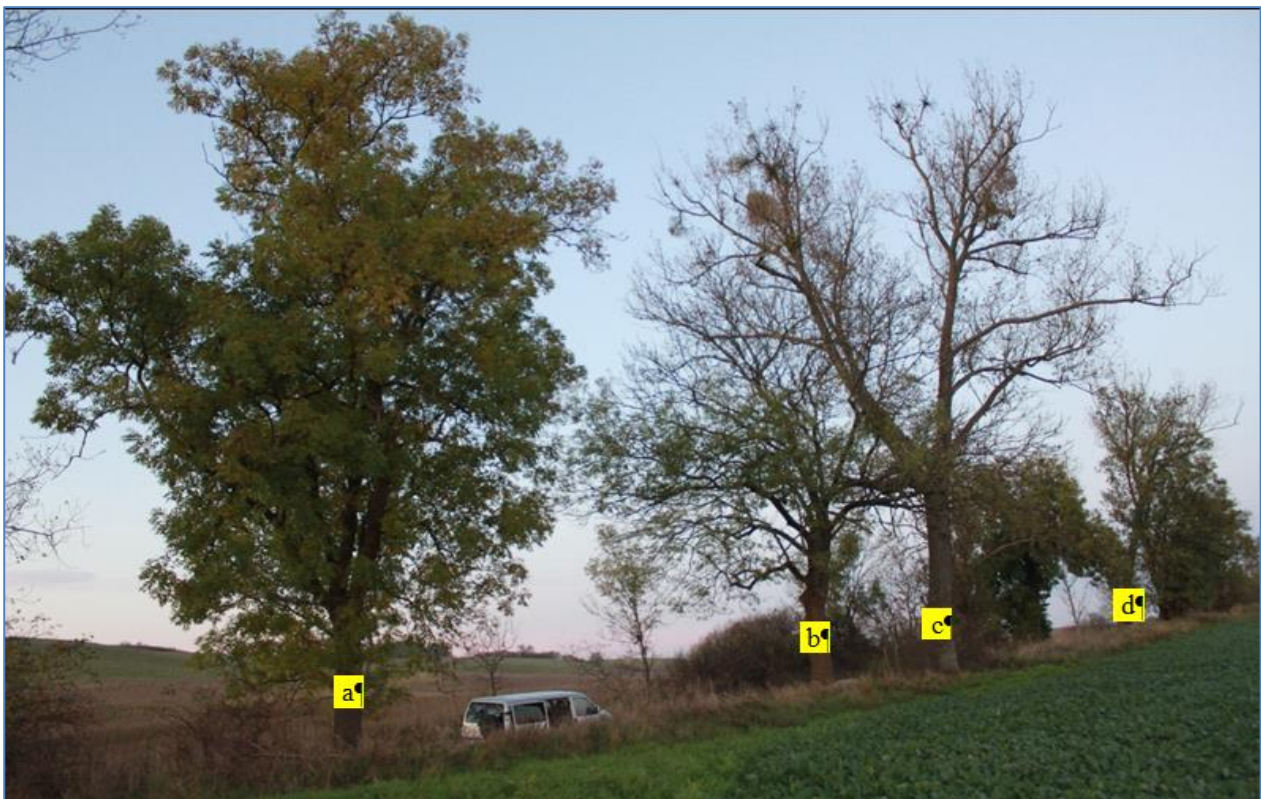


Abb. 8: Standort L65 Luftgüte-Rindenmonitoring, Feldweg bei Gerswalde



a – e Salix



Abb. 9: Standort L66 Luftgüte-Rindenmonitoring, Südufer Felchower See



a–d Populus, e f Quercus



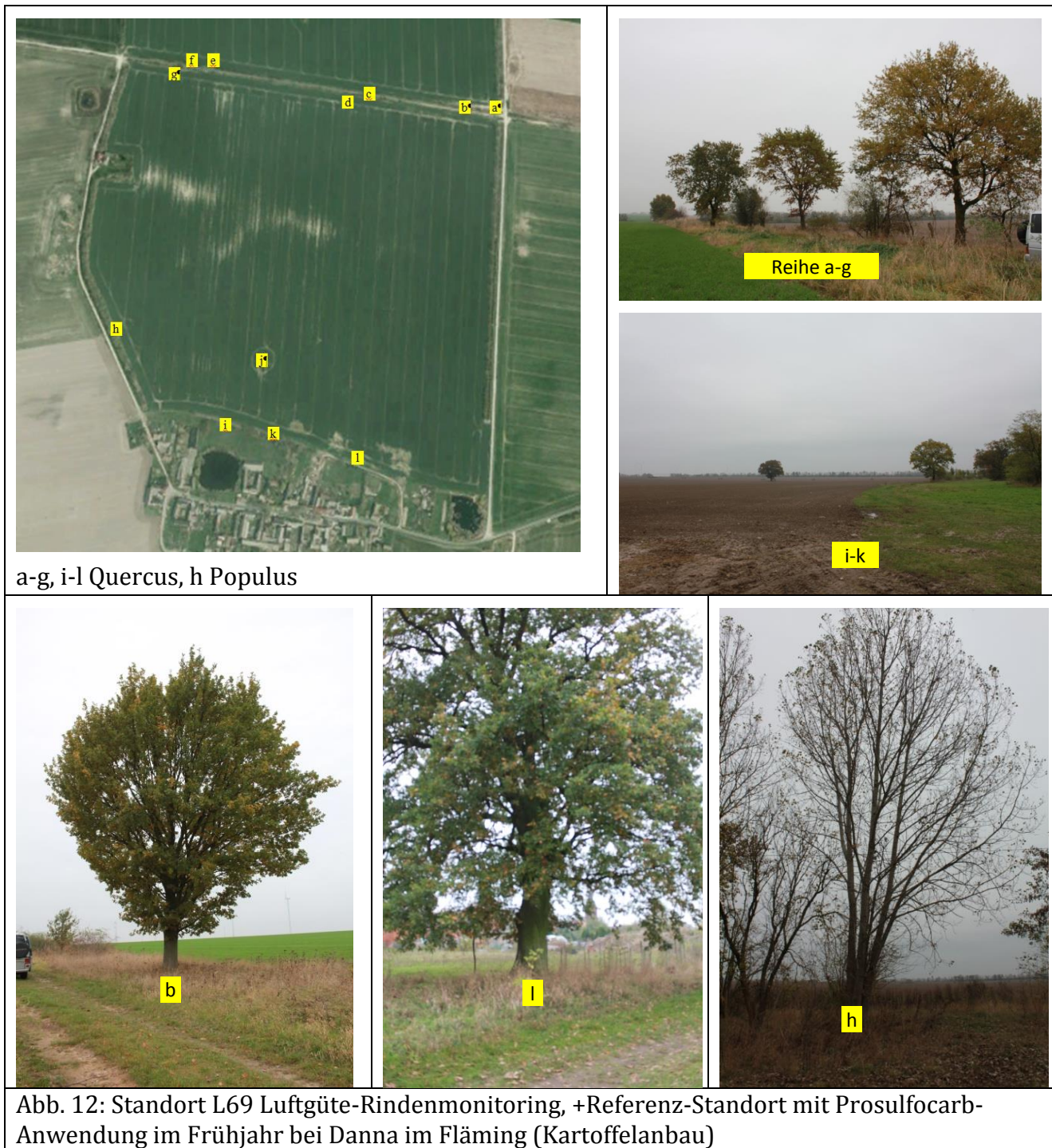
Abb. 10: Standort L67 Luftgüte-Rindenmonitoring, Allee bei Parlow



a-h Acer, i Quercus



Abb. 11: Standort L68 Luftgüte-Rindenmonitoring, Allee bei Britz-Chorin



a-g, i-l Quercus, h Populus

Abb. 12: Standort L69 Luftgüte-Rindenmonitoring, +Referenz-Standort mit Prosulfocarb-Anwendung im Frühjahr bei Danna im Fläming (Kartoffelanbau)

### 2.2.3 Probenahme

Die Probenahmen wurden nach Abschluss der Herbizid-Applikation im Zeitraum 26. bis 29.10.2014 nach dem Verfahren des Luftgüte-Rindenmonitorings (Hofmann et al. 2011) durchgeführt. Die Entnahme der äußeren Rinde erfolgte mit dem dafür speziell entwickelten Probenehmer in einer definierten Schichtdicke bis 1 mm auf standardisierte Weise stammumfassend in ca. 1,5 m Höhe unter Vermeidung von Kontamination. Es wurden pro Standorte mehrere Bäumen beprobt und mindestens 30 g der äußeren Rinde entnommen, die Proben unmittelbar vor Ort mittels Trockeneis tiefgefroren und zur Analyse ins Labor transportiert. Für den Nachweis von Herbiziden wurden spezielle Probennahmebeutel mit Innenbeutel aus Aluminiumfolie (100 µm) verwendet.



**Abb. 13: Standardisierte Entnahme der äußeren Rinde zum Luftgüte-Rindenmonitoring mit dem Rindenprobenehmer (Archivbild Hofmann)**

### 2.2.4 Analytik

Die Rindenproben wurden im Labor KWALIS in der Kryo-Mühle mit Trockeneis homogenisiert und dann für die Analyseverfahren entsprechend aufgeteilt. Die Ergebnisse sind auf Trockengewicht (TG) bezogen.

### **2.2.4.1 Wirkstoff-Analytik**

Die Analytik auf die beiden Herbizid-Wirkstoffe Pendimethalin und Prosulfocarb wurde vom akkreditierten Labor KWALIS GmbH durchgeführt. Für die Bestimmung von Pflanzenschutzrückständen in Baumrinden kam die Multimethode nach ASU L 00.00-115 mittels GC/MS-MS bzw. LC/MS-MS zur Anwendung. Die Herbizidanalytik wurde an den Frischproben vorgenommen und die Ergebnisse auf Trockengewicht bezogen angegeben.

Über Pendimethalin und Prosulfocarb hinaus wurde ein umfassendes Screening nach >500 Pestizid-Wirkstoffen in den Proben vorgenommen, die einzelnen Wirkstoffe und deren Bestimmungsgrenzen sind im Anhang gelistet. Für Pendimethalin erfolgte zudem eine Quantifizierung über Isotopen-markierten Standard Pendimethalin d<sub>5</sub>.

Die Auswertung im Hinblick auf die Immissionsbelastung erfolgt über die Relativgehalte mit Bezug zur integrierten Luftkonzentration über die Kalibrierung nach Parallelmessung mit den Passivsammlern PAS an zwei unterschiedlich hoch belasteten Standorten (Fenchelfeld: L61-P01; Referenzstandort mit Pendimethalin-Applikation: L62-P02) (siehe Kap. 2.2.1).

### **2.2.4.2 Element-Analytik**

Ergänzend zum Auftrag wurde gemäß Standard des Luftgüte-Rindenmonitorings LGRM eine Element-Analytik vorgenommen. Hierzu wurden ca. 1 g des homogenisierten und gefriergetrockneten Probenmaterials verwendet. Die Multi-Element-Analytik per ICP-MS wurde im akkreditierten und mit der Matrix erfahrenen Labor Indikator GmbH (M. Duve) vorgenommen. Die Analytik auf N und S per Elementanalysator erfolgte im Thünen-Institut (Dr. Giesemann). Eine ausführliche Beschreibung der Analytik findet sich bei Hofmann et al. (2001). Folgende Parameter wurden bestimmt:

Ag, Al, As, Ba, Be, Bi, Ca, Cd, Ce, Co, Cr, Cs, Cu, Dy, Er, Eu, Fe, Ga, Gd, Ge, Hg, Ho, In, K, La, Li, Lu, Mg, Mn, Mo, N, Na, Nb, Nd, Ni, P, Pb, Pr, Rb, S, Sb, Se, Sm, Sn, Sr, Tb, Th, Ti, Tl, Tm, U, V, W, Yb, Zn, Zr

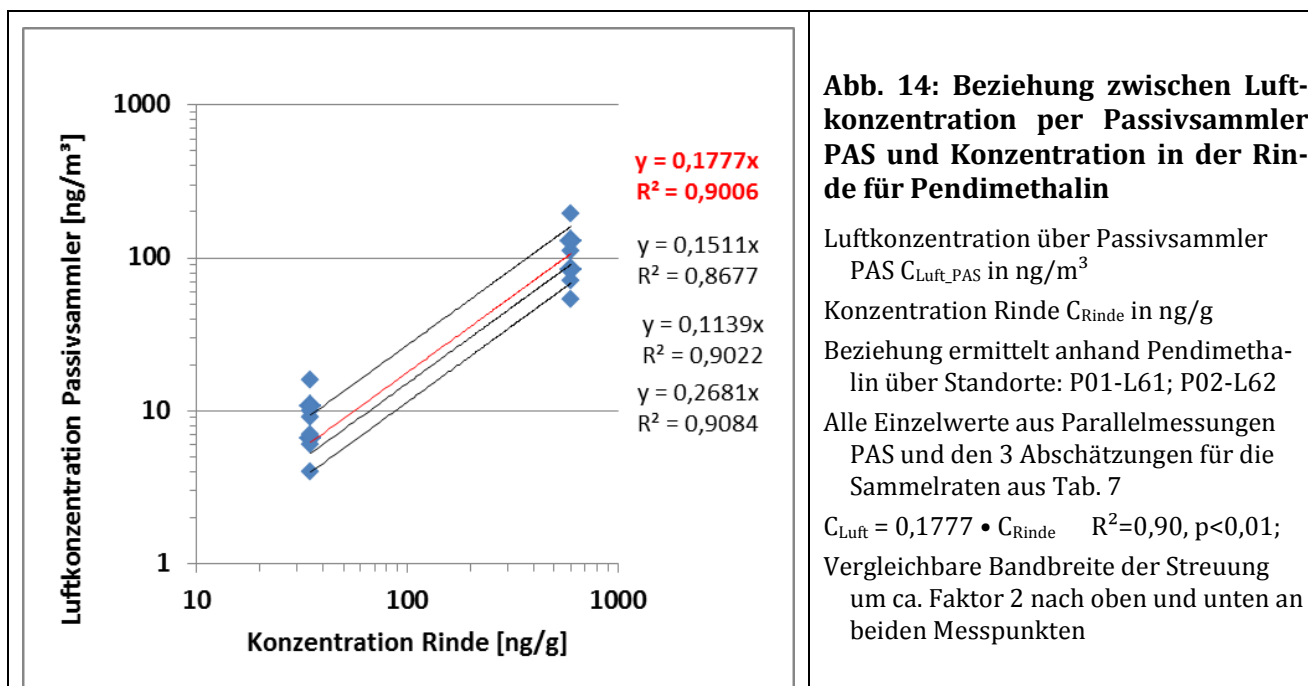
Die Analysenwerte zur Konzentration [ppm = µg/g TG] der Elemente wurden über einen mitlaufenden internen Rindenstandard (RS2) kalibriert und standardisiert, Werte unterhalb der Nachweisgrenze wurden gekennzeichnet und in der Auswertung mit 2/3 der NWG berücksichtigt (s. Hofmann et al. 2001).

Für eine vergleichende Darstellung der Ergebnisse über das Stoffprofil wird die Immissionsbelastung als ein Vielfaches der Grundbelastung basierend auf dem 10%-Quantilswert der bundesweiten Verteilung angegeben (IBR = Immissionsbelastung Rindenmonitoring). Eine Bewertung erfolgt basierend auf der Quantilverteilung im Luftqualitätsindex-Rindenmonitoring (LQIR).

Die Ergebnisse hierzu werden gesondert berichtet.

### 2.2.4.3 Ermittlung der Immissions-Konzentration

Für Rückschlüsse aus der Rinden-Konzentration auf eine Luft-Konzentration der beiden Herbizide Pendimethalin und Prosulfocarb wurde eine Kalibrierung über die Passivsammler PAS aus Kap. 2.3 wie folgt vorgenommen.



In Abb. 14 ist die Beziehung zwischen der Luftkonzentration  $C_{\text{Luft-PAS}}$ , ermittelt über die Passivsammler (s. Kap. 3.1.2), und der gemessenen Konzentration in der Rinde  $C_{\text{Rinde}}$  für Pendimethalin (s. Kap. 3.2.1) dargelegt. Berücksichtigt wurden die Doppelmessungen beim PAS und die Unsicherheit aus den drei Abschätzungen für die Sammelrate aus Tab. 8. Der Bezug ist über die mittlere Kennlinie (Regressionsgerade, rot, 3 Punkte, Bedingung Nullpunkt) in Abb. 14 gekennzeichnet, die blaue Rauten geben die Bandbreite der Einzelwerte wider. Es ergibt sich eine signifikante Beziehung mit vergleichbarer Bandbreite an beiden Standorten. Die 3 Einzel-Abschätzungen beruhen auf unterschiedliche Koeffizienten, so dass die entsprechenden Kennlinien in der Darstellung parallel verlaufen (fester Faktor). Daraus geht hervor, dass die Ergebnisse beider Verfahren gut korrelieren. Die Bandbreite höherer und niedriger Einzelwerte kann mit einem mittleren Faktor um die Kennlinie beschrieben werden, der hier 2,0 beträgt (mal 2 nach oben, geteilt durch 2 nach unten).

Für Prosulfocarb wurde eine vorläufige Kalibrierung über die Sammelrate von Pendimethalin vorgenommen, da Prosulfocarb aktiv nicht im Expositionszeitraum der Passivsammler ausgebracht wurde.

## 2.3 Passivsammler (PAS)

Um Vergleichswerte zur Luftkonzentration für das Biomonitoring zu erhalten wurden an 2 Messpunkten über den Ausbringungszeitraum die beiden Herbizide Pendimethalin und Prosulfocarb mittels Passivsammler erfasst. Die Arbeiten erfolgten in Kooperation mit der Eurofins GfA GmbH, Hamburg (Ansprechpartner: Dr. A. Dreyer), die die Sammler stellte und die Analytik und Auswertung vornahm. Die Eurofins GfA GmbH ist bekannt gegebene Messstelle nach §§ 29b BImSchG und darüber hinaus ein nach DIN EN ISO/IEC 17025 akkreditiertes Prüflaboratorium.

### 2.3.1 Verfahren

Das hier zur Anwendung kommende Messverfahren ist kein akkreditiertes Standardmessverfahren. Es orientiert sich an den Messverfahren zur Bestimmung von persistenten organischen Schadstoffen (POPs), u.a. Organochlorpestiziden im Rahmen des Global Atmospheric Passive Sampling Networks GAPS (2014). Für Probenahmezeiträume von 3 Monaten wurde dieses Verfahren bereits erfolgreich für die Bestimmung von Pendimethalin in Außenluft eingesetzt (Koblizkova et al. 2012, Mai 2012). Für Prosulfocarb sind veröffentlichte Anwendungen dieses Verfahrens nicht bekannt.

Zur Durchführung der Messungen von Pendimethalin und Prosulfocarb in Außenluft wurden Passivsammler für Außenluft der Firma Tisch Environment verwendet (**Abb. 15**). Es wurden pro Messpunkt 3 Sammler in 2,5 m Höhe parallel exponiert: 2 Sammler dienen der Doppelbestimmung mit dem Sammelmedium SIP und ein Sammler für interne Kontrollzwecke mit PUF. Das Sammelmedium ist ein Polyurethanschaum (PUF) mit 14 cm Durchmesser und 1,35 cm Höhe (Tisch Environmental; **Abb. 16**), der für eine bessere Adsorptionsrate entsprechend der Vorgaben von Shoeib et.al. (2008) gereinigt und mit XAD-4 modifiziert wurde (SIP: Sorbent Impregnated Polyurethane Foam Disk).



**Abb. 15:** Passivsammler des GAPS Networks für Außenluft der Firma Tisch Environmental



**Abb. 16:** Sammelmedium Sorbent Impregnated Polyurethane Foam Disk (SIP)

Die Messgeräte wurden zu Beginn der Probenahme am 23.9.2014 mit den Probenahmemedien (2 x SIP; 1 x PUF) bestückt. Am Ende der Expositionszeit (27.10.2014) wurden die Sammelmedien entnommen, einzeln in Aluminiumfolie und PE-Probenahmebeutel verpackt und gekühlt in das Labor transportiert. Zur Inhaltsstoffanalyse wurden die Sammelmedien mit Ethylacetat mit Ultraschallunterstützung extrahiert. Die Bestimmung der über den Sammelzeitraum integrierten Wirkstoffmassen von Pendimethalin und Prosulfocarb erfolgte mittels HPLC-MS/MS.

Die Luftkonzentrationen von Pendimethalin und Prosulfocarb wurden über die mittlere Sammelrate der GAPS-Sammler für eine lineare Aufnahmephase (Genualdi et al. 2010) abgeschätzt. Für Pendimethalin wurden zudem stoffspezifische Sammelraten für europäische Standorte in Paris (Frankreich) und Kosetice (Tschechien) veröffentlicht (Koblizkova et al. 2012). Mit diesen Sammelraten berechnete Luftkonzentrationen wurden ebenfalls dargestellt. Auf Grundlage der absoluten Wirkstoffmassen der Sammelmedien sind die untersuchten Standorte aber auch direkt miteinander vergleichbar.

Tab. 3 zeigt typische Nachweisgrenzen und abgeschätzte Messunsicherheiten für die Bestimmung von Pendimethalin und Prosulfocarb in Passivsammlermedien vom TYP SIP.

**Tab. 3: Typische Nachweisgrenzen und Messunsicherheiten der Zielanalyte in Passivsammlermedien**

Element	Methode	rel. Nachweisgrenzen*	Messunsicherheit**
Pendimethalin	HPLC-MS/MS	0,04 ng/m <sup>3</sup>	50-100 %
Prosulfocarb	HPLC-MS/MS	0,04 ng/m <sup>3</sup>	50-100 %

\* Instrumentelle NWG bezogen auf Monatswerte.

\*\* abgeschätzte MU für Analytik und Probenahme. Der Einfluss verschiedener SIP Aufnahmeraten für die Zielsubstanzen ist in diesem Wert nicht enthalten.

### 2.3.2 Messstandorte und Messumfang

Die Erfassung der Herbizid-Immissionen mit den Passivsammlern wurde an 2 Messstandorten vorgenommen.

- Messpunkt P01 liegt direkt in der betroffenen Körnerfenchel-Kultur bei Wilmersdorf.
- Messpunkt P02 befindet sich am Referenzstandort mit Pendimethalin-Applikation bei Altkünkendorf zwischen zwei Wintergetreide-Felder, auf denen im Expositionszeitraum Pendimethalin appliziert wurde. Die Passivsammler wurden in der Mitte eines ca. 10 m breiten Ruderalstreifen (ehemaliger Fahrweg) in 2,5 m Höhe positioniert, so dass bei erfolgter bodennaher Ausbringung direkte Einflüsse aus der Herbizid-Applikation ausgeschlossen werden konnten.

Beide Messstandorte sind frei anströmbar und entsprechen idealen Standort-Bedingungen. An beiden Standorten ist keine Prosulfocarb-Anwendung bekannt (LELF-PSD).

Messdauer: Die Ermittlung von Pestiziden in Außenluft mittels Passivsammlung (Typ SIP) erfolgt in der Regel über 2 bis 3 Monate (GAPS 2012). Nachdem hier der Messzeitraum die Zeit der Herbizidapplikation als Zeitraum der zu erwartenden höchsten Immissionen erfassen sollte, orientierte sich die Probenahme an der Herbizidabbringung im Herbst und umfasste schlussendlich 34 Tage (23.09.2014 bis 27.10.2014). In diesem Zeitraum wurden je Messpunkt 2 Passivsammler des Typs SIP parallel exponiert. Die Probenahme fand in einer Messhöhe von 2,5 m über der Flur statt. Die Sammler waren frei anströmbar und erfüllen diesbezüglich die Vorgaben der TA Luft (TA\_Luft 2002).

Die Lage der Messstandorte und die Messeinrichtungen sind den Abb. 17 - Abb. 21 veranschaulicht. Tab. 4 fasst die Beschreibung der Standorte und den Messumfang zusammen.

**Tab. 4: Beschreibung der Messstandorte und Messumfang**

PAS	Beginn	Ende	Dauer	Breite Länge	Exp Grad	Höhe m	Standort	Weitere Indikatoren
<b>P 01</b>	23.9.14 09:00	27.10.14 11:00	34	53,111080 13,918002	4	2,5	Körnerfenchelkultur bei Wilmersdorf; keine Applikation von Pendimethalin oder Prosulfocarb im Expositionszeit- raum	Fe31-1 Fe31-2 L61
<b>P 02</b>	23.9.14 11:00	27.10.14 14:30	34	53,009559 13,884714	4	2,5	+Referenzfläche bei Altkünkendorf mit Pendimethalin-Applikation (Winterge- treide) im Expositionszeitraum; keine Applikation von Prosulfocarb im Expositionszeitraum	L62 GK42
Distanz der beiden Messpunkte: 11,5 km								

2. Vorgehensweise

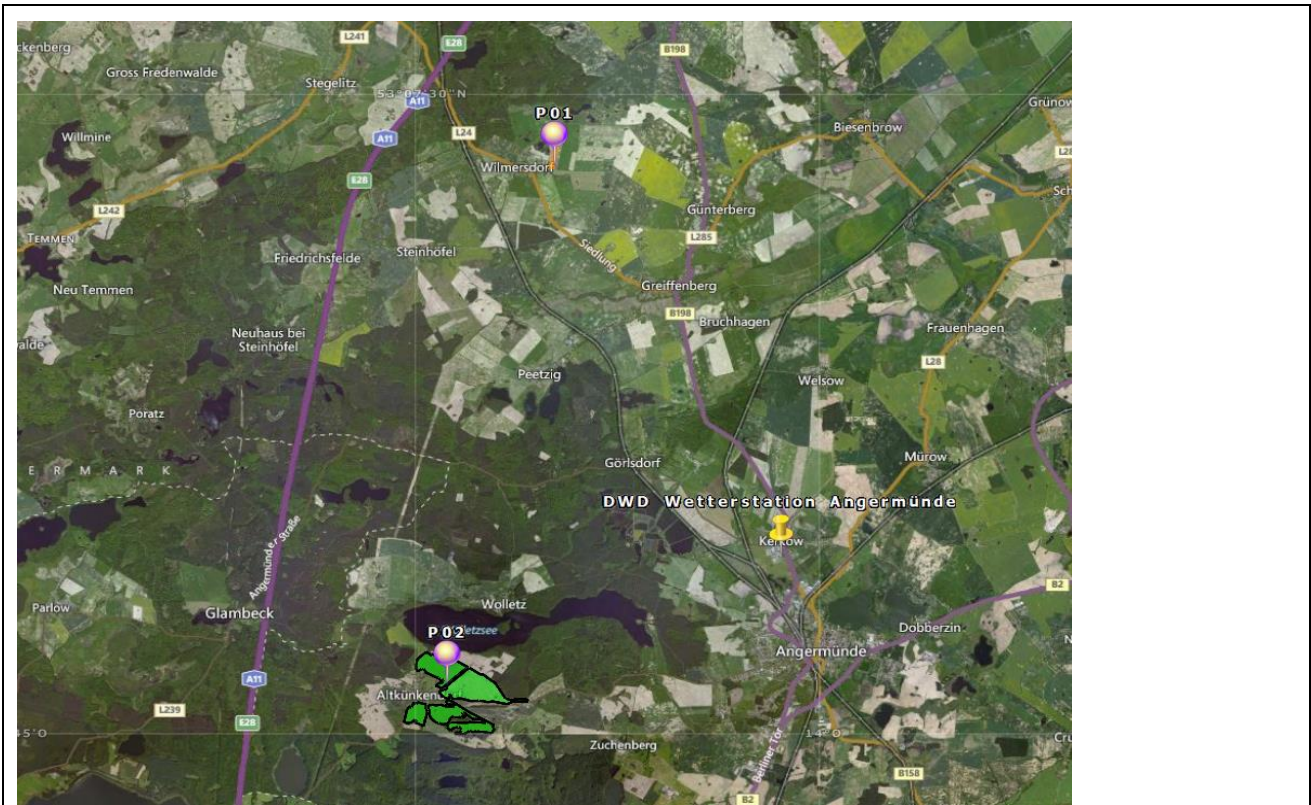


Abb. 17: Lage der beiden Passivsammler-Messstandorte P01 und P02

- P01 Körnerfenchel-Kultur bei Wilmersdorf
- P02 Referenzstandort mit Pendimethalin-Applikation bei Altkünkendorf

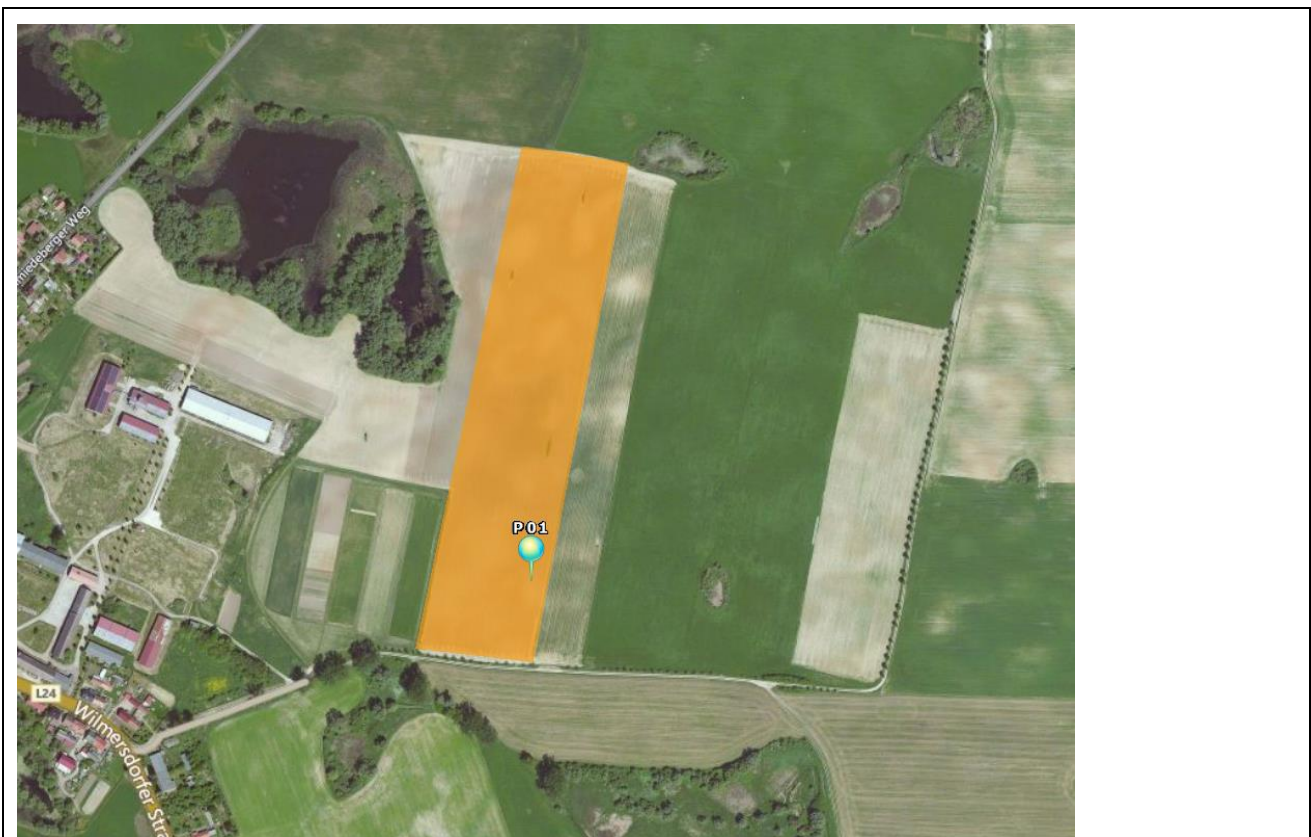


Abb. 18: Passivsammler Messpunkt P01 im Körnerfenchel-Feld bei Wilmersdorf



Abb. 19: Passivsammler Messpunkt P02 am Referenzstandort mit Pendimethalin-Applikation auf umliegenden Wintergetreide-Feldern bei Altkünkendorf



Abb. 20: Passivsammler-Einrichtung am Messpunkt P01, Körnerfenchel-Kultur bei Wilmersdorf



Abb. 21: Passivsampler-Einrichtung am Messpunkt P02, Referenzstandort mit Pendimethalin-Applikation auf umliegenden Wintergetreide-Feldern

## 2.4 Vegetations-Monitoring (Körnerfenchel, Grünkohl)

Ergänzend zur Beprobung der betroffenen Körnerfenchel-Kultur wurden 6 Standorte mit Grünkohl für das Vegetations-Monitoring untersucht. Eine Übersicht der Proben und Standorte geht aus Tab. 5 und den Abb. 22 bis Abb. 28 hervor.

**Tab. 5: Übersicht der Standorte und Proben zum Vegetationsmonitoring mit Körnerfenchel und Grünkohl**

VEG	Sub	Datum	Breite Länge	Kultur	Exp	Standort	Bemerkungen
FE 31.1		17.9.2014	N53°06'39,9" E13°55'04,8"	Körnerfenchel	4	Wilmersdorf	1. Beprobung Ernte, vorzeitig (LELF-PSD)
FE 31.2	5 a-e	27.10.14 11:00					2. Beprobung zur Erntereife
GK 42	A B	27.10.14 14:00	N53°00'32,1" E13°52'28,2"	Grünkohl	3	Altkünkendorf	Garten
GK 43	A B	27.10.14 10:00	N53°05'53,9" E13°52'06,4"	Grünkohl	2-3	Steinhöfel	Garten
GK 44	A B	27.10.14 16:00	N52°54'31,0" E13°59'30,4"	Grünkohl	3	Brodowin	Garten
GK 45	A B	27.10.14 8:30	N53°05'18,2" E13°57'33,6"	Braunkohl	3	Greiffenberg	Schaugarten
GK 46	A B	27.10.14 15:00	N52°55'35,4" E14°04'26,1"	Grünkohl	3	Lüdersdorf	Garten
GK 47	A B	26.10.14 16:00	N52°53'22,9" E13°38'07,7"	Grünkohl	3	Eichhorst	Garten

Das Körnerfenchelfeld bei Wilmersdorf wurde vom Landwirt vorzeitig am 17.9.2014 vor der Ausbringungszeit von Pendimethalin geerntet. Die Haupternte erfolgte in diesem Jahr ausnahmsweise ca. 1 Monat vor Erreichen der Erntereife unter Inkaufnahme von Verlusten. Hierbei erfolgte eine erste Beprobung durch das LELF-PSD (FE 31.1).

Fünf Teilflächen der Fenchelkultur wurden für eine 2. Beprobung zur üblichen Erntezeit bei Erntereife (Ende Oktober/Anfang November) belassen. Die Probenahme (Fe 31.2) erfolgte am 27.10.2014 nach Beendigung der Herbizidausbringung zeitgleich mit den anderen Probenahmen zum LGRM und den Passivsammlern.

Da in der Region keine weiteren Fenchelkulturen bekannt waren, wurden in der Umgebung Pflanzen mit ähnlich wie Körner-Fenchel bekannt guten Akzeptor-Eigenschaften beprobt. Hierzu wurde Grünkohl ausgewählt und als passives Monitoring an 6 Standorten durchgeführt, d.h. es wurden vorhandene Grünkohl-Pflanzen in Hausgärten beprobt. Die Probenahme der Blattspalten erfolgte an mindestens 4 Pflanzen mittels Keramikmessern in Anlehnung an VDI 3957 Bl. 3 (2000). Das Blattmaterial wurde in 100 µm-Aluminiumfolie verpackt und vor Ort mit Trockeneis tiefgefroren.

Die Analytik der Vegetationsproben wird vom AG über das LELF im Landeslabor vorgenommen. Die Ergebnisse liegen zum Zeitpunkt der Berichtsstellung noch nicht vor und werden nachträglich eingearbeitet.

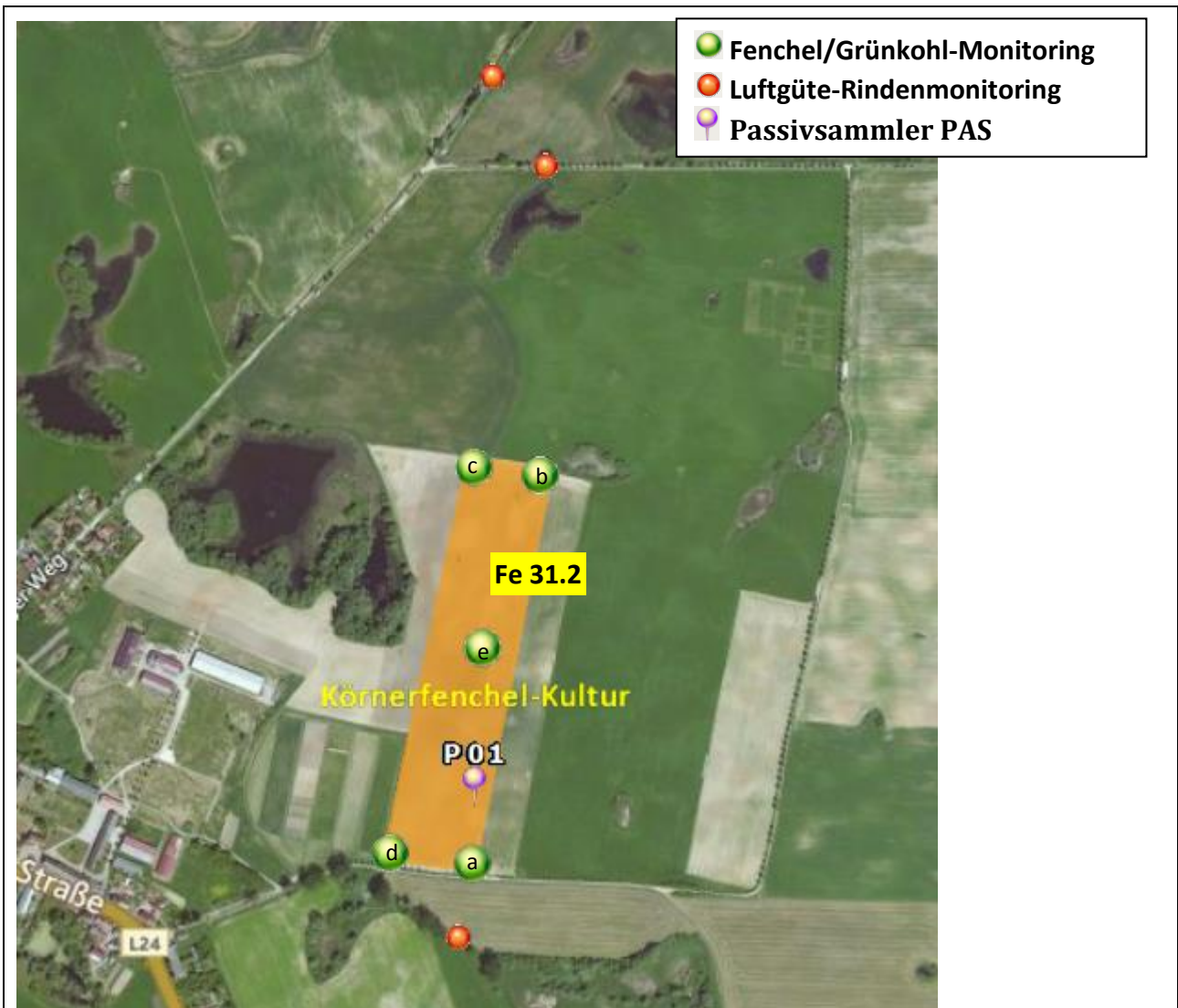


Abb. 22: Körnerfenchel-Probe Fe3.2 auf Feld bei Wilmersdorf

orange: Körner-Fenchel-Kultur Gut Wilmersdorf

vorgezogene Ernte, Beprobung am 17.9.2014 (LELF-PSD)

grüne Punkte: Restfelder, 5-Punkt-Stichprobe Fe31-2 a-f für 2. Beprobung zur Erntereife am 27.10.2014



Fenchelfeld, abgeerntet Mitte September vor Erntereife.



Beprobung Körnerfenchel (Dolde) zur Erntereife am 27.10.2014 als 5-Punkt-Stichprobe (Unterprobe Fe31.2a).



Abb. 23: Grünkohl-Probe GK 42 am +Referenzstandort mit Pendimethalin-Anwendung, Hausgarten in Altkünkendorf (27.10.2014)



Abb. 24: Grünkohl-Probe GK 43 bei Steinhöfel in Hausgarten am 27.10.2014



Abb. 25: Grünkohl-Probe GK 44 am 27.10.2014



Abb. 26: Grünkohl-Probe GK 45, Greiffenberg, Schaugarten des VERN, am 27.10.2014



Abb. 27: Grünkohl-Probe GK 46, Lüdersdorf, Hausgarten, am 27.10.2014



Abb. 28: Grünkohl-Probe GK 47, Eichhorst, Hausgarten, am 26.10.2014

## **2.5 Ergänzende Erfassung und Datenerhebung bei landwirtschaftlichen Unternehmen im weiteren Umkreis mit entsprechender PSM-Anwendung**

Ergänzend wurde eine Erfassung und Datenerhebung bei landwirtschaftlichen Unternehmen im weiteren Umkreis mit entsprechender PSM-Anwendung in Abstimmung mit dem AG durch das LELF-PSD eingeleitet. Die Ergebnisse lagen zum Zeitpunkt der Berichtstellung noch nicht vor und werden nachträglich eingearbeitet.

## 3. Ergebnisse mit Diskussion

### 3.1 Passivsammler

#### 3.1.1 Absolutmassen

In der folgenden Tab. 6 sind die Absolutmassen von Pendimethalin und Prosulfocarb in den SIP Sammelmedien dargestellt. Über die Passivsammler wurde an beiden Messpunkten sowohl Pendimethalin als auch Prosulfocarb in der Luft nachgewiesen.

Die Massen von Pendimethalin am Messpunkt P02 (Referenzstandort mit Pendimethalin-Applikation im Untersuchungszeitraum im direkten Umfeld der Probenahme) sind deutlich (Faktor 8 bis 20) höher als die am Messpunkt P01 (Fenchel-Kultur ohne bekannte Pendimethalin-Applikation im Untersuchungszeitraum).

An beiden Standorten wurde ebenfalls Prosulfocarb nachgewiesen, wenngleich in geringerer Konzentration und ohne deutlichen Unterschied zwischen den Messpunkten. Eine Applikation ist an den Standorten im Untersuchungszeitraum laut LELF-PSD nicht bekannt.

Vergleichswerte von Pendimethalin und Prosulfocarb für landwirtschaftlich genutzte Flächen sind nicht bekannt. Die hier bestimmten Pendimethalin-Massen in den Passivsammlern liegen an beiden Messpunkten oberhalb der an Standorten nahe Hamburg (Sülldorf) oder der Nordsee (0,08 bis 0,13 ng/Probe) bestimmten Werten (Mai 2012).

**Tab. 6: Pendimethalin und Prosulfocarb ( $\mu\text{g}/\text{Probe}$ ) in den Sammelmedien der Passivsammler**

Messzeitraum: 23.09.2014 bis 27.10.2014

Probennummer	Probenbezeichnung	Sammelmedium	Pendimethalin ( $\mu\text{g}/\text{Probe}$ )	Prosulfocarb ( $\mu\text{g}/\text{Probe}$ )
1402261001	<b>P01-1</b>	SIP	<b>1,20</b>	<b>0,091</b>
1402261002	<b>P01-2</b>	SIP	<b>0,76</b>	<b>0,060</b>
<b>MW</b>	<b>P01</b>		<b>0,98</b>	<b>0,076</b>
1402261004	<b>P02-1</b>	SIP	<b>9,70</b>	<b>0,044</b>
1402261005	<b>P02-2</b>	SIP	<b>15,00</b>	<b>0,068</b>
<b>MW</b>	<b>P02</b>		<b>12,35</b>	<b>0,056</b>

### 3.1.2 Luftkonzentration

Tab. 7 zeigt die abgeschätzten Luftkonzentrationen von Pendimethalin und Prosulfocarb.

Demnach wurden Prosulfocarb-Konzentrationen im Untersuchungszeitraum zwischen 0,3 und 0,7 ng/m<sup>3</sup> ermittelt.

Die Pendimethalin-Konzentrationen lagen zwischen 4 und 16 ng/m<sup>3</sup> am Standort P01 der Körnerfenchelkultur und zwischen 54 und 196 ng/m<sup>3</sup> am Referenzstandort P02 mit bekannter Pendimethalin-Applikation im Untersuchungszeitraum. In der Bandbreite sind die Parallelmessungen und die 3 unterschiedlichen Schätzverfahren berücksichtigt.

Vergleichskonzentrationen für landwirtschaftlich genutzte Flächen sind nicht bekannt. Veröffentlichte Luftkonzentrationen mit dem gleichen Sammelverfahren wurden für Pendimethalin berichtet. Sie liegen mit 0,061 und 0,190 ng/m<sup>3</sup> für Kosetice (Hintergrund-Messtation für Tschechien) und Paris in einem ca. Faktor 1.000 geringeren Bereich (Koblizkova et al. 2012) als die am emissionsnahen Referenzstandort bestimmten Konzentrationen. Mittels aktiver Probenahme bestimmte Luftkonzentrationen für die deutsche Nord- und Ostsee (Mai 2012) liegen im Bereich von 0,005 bis 0,015 ng/m<sup>3</sup> und geben hiermit die großräumigeren Hintergrundwerte unbelasteter Regionen an.

Die Ergebnisse weisen damit für beide Wirkstoffe auf eine über Nahbereichswirkungen hinausgehende, weiträumige Verteilung hin.

**Tab. 7: Pendimethalin- und Prosulfocarb- Konzentrationen in der Luft (ng/m<sup>3</sup>) an den Messpunkten**

Messzeitraum: 23.09.2014 bis 27.10.2014

Probennummer	Probenbezeichnung	Sammelmedium	Prosulfocarb (ng/m <sup>3</sup> ) *	Pendimethalin (ng/m <sup>3</sup> ) *	Pendimethalin (ng/m <sup>3</sup> ) **	Pendimethalin (ng/m <sup>3</sup> ) ***
1402261001	P01-1	SIP	0,7	9	7	16
1402261002	P01-2	SIP	0,4	6	4	10
<b>MW</b>	<b>P01</b>		<b>0,55</b>	<b>7,5</b>	<b>5,5</b>	<b>13</b>
1402261004	P02-1	SIP	0,3	71	54	127
1402261005	P02-2	SIP	0,5	110	83	196
<b>MW</b>	<b>P02</b>		<b>0,4</b>	<b>91</b>	<b>69</b>	<b>162</b>

\* Abschätzung mit durchschnittlicher GAPS Sammelrate (Genualdi et al. 2010)

\*\* Abschätzung mit Sammelrate für Kosetice (Koblizkova et al. 2012)

\*\*\* Abschätzung mit Sammelrate für Paris (Koblizkova et al. 2012)

## 3.2 Luftgüte-Rindenmonitoring

### 3.2.1 Konzentration Rinde

Die gemessenen Konzentrationen der beiden Herbizide Pendimethalin und Prosulfocarb in der Matrix Rinde gehen aus Tab. 8 hervor. Sowohl Pendimethalin als auch Prosulfocarb wurden an allen Standorten festgestellt.

**Tab. 8: Konzentration von Pendimethalin und Prosulfocarb in den Rindenproben [ng/g TG]**

Herbizid-Konzentration		Standorte								
		L 61	L 62	L 63	L 64	L 65	L 66	L 67	L 68	L 69
<b>Pendimethalin</b>	ng/g	35	602	25	110	74	109	30	17	190
<b>Prosulfocarb</b>	ng/g	4	5	3	8	6	3	6	4	119

Pendimethalin wurde hierbei in Konzentrationen deutlich über 10 ng/g nachgewiesen. Die Belastung am Referenzstandort L62 mit der Pendimethalin-Applikation ist mit einem Wert von 602 ng/g erwartungsgemäß am höchsten. Die Konzentration am Körnerfenchel-Feld (L61) beträgt 35 ng/g und die des Standortes L63, der im näheren Umfeld des Fenchelfeldes gelegen ist, 25 ng/g. Damit liegen das Fenchelfeld und das nähere Umfeld im Schwankungsbereich der anderen Werte aus der Region Angermünde – Schorfheide – Chorin (L61, L63-L68) die Werte von 17 bis 110 ng/g aufweisen. Der Referenzstandort L69 in der Intensivlandwirtschaft im Fläming zeigte einen Wert von 190 ng/g.

Für Prosulfocarb ergaben sich Rinden-Konzentrationswerte für die Standorte aus der Region Angermünde – Schorfheide – Chorin (L61-L68) im Bereich von 3 bis 8 ng/g. Am Referenzstandort L69 im Fläming wurde eine Konzentration von 119 ng/g erreicht, den Einfluss aus der bekannten Prosulfocarb-Applikation im Frühling auf dem anliegenden Kartoffelfeld widerspiegelnd. Die Werte sind im Vergleich zu Pendimethalin deutlich niedriger. Das Verhältnis von Prosulfocarb zu Pendimethalin beträgt am Standort L61 ca. 1:9 und bei L62 1:120. Dies entspricht etwa der Größenordnung, die mit den Passivsammlern gemessen wurde. Prosulfocarb wird vor allem im Frühling bis Frühsommer angewendet, als eine typische Anwendung gilt der Kartoffelanbau, der laut LEFL-PSD jedoch in der Region Angermünde -Schorfheide-Chorin kaum mehr vorkommt.

Der Nachweis von Pendimethalin und Prosulfocarb an allen Standorten in der Region ist ein deutlicher Hinweis auf eine sehr weiträumige Verbreitung.

## 3.2.2 Luftkonzentration

### 3.2.2.1 Pendimethalin

Die abgeleitete Luftkonzentration für Pendimethalin an den Standorten des Rindenmonitorings geht aus Tab. 9 hervor. Mit aufgeführt sind die Werte der Passivsammler an den Standorten der Parallelmessungen.

**Tab. 9: Luftkonzentration für Pendimethalin an den Standorten des Luftgüte-Rindenmonitorings**

Basis: Integrierte mittlere Luftkonzentration  $C_{PAS}$  in  $\text{ng}/\text{m}^3$  über Sammelzeitraum 1 Monat;  
 Bezug über Parallelmessungen an den Messpunkten L61-P01 und L62-P02;  
 $C_{PAS} [\text{ng}/\text{m}^3] = 0,1777 C_{Rinde} [\text{ng}/\text{m}^3]$   
 Unsicherheit aus den Parallelmessungen und den 3 Kennlinien des PAS: Faktor 2

Integrierte Luftkonzentration Rindenmonitoring LGRM			Integrierte Luftkonzentration Passivsammler PAS		
	Mittel	Bandbreite		Mittel	Bandbreite
	$[\text{ng}/\text{m}^3]$	$[\text{ng}/\text{m}^3]$		$[\text{ng}/\text{m}^3]$	$[\text{ng}/\text{m}^3]$
L 61	6	3-12	P01	8,7	4-16
L 62	107	54-214	P02	107	54-196
L 63	4	2-9			
L 64	20	10-39			
L 65	13	7-26			
L 66	19	10-39			
L 67	5	3-11			
L 68	3	2-6			
L 69	34	17-68			

Die Ergebnisse in Tab. 9 geben für die mittlere Luftkonzentrationen von Pendimethalin an den Standorten der Region Angermünde einen Bereich von 3 bis  $107 \text{ ng}/\text{m}^3$  an, in der Bandbreite der Einzelabschätzungen von 2 bis  $214 \text{ ng}/\text{m}^3$ .

Am Standort der Fenchelkultur (L61) wurde eine mittlere Pendimethalin-Konzentration von  $6 \text{ ng}/\text{m}^3$  mit einer Bandbreite von 3 bis  $12 \text{ ng}/\text{m}^3$  bestimmt. Am Referenzstandort L62 mit der Pendimethalin-Applikation betrug die ermittelte Luftkonzentration  $107 \text{ ng}/\text{m}^3$  ( $54-196 \text{ ng}/\text{m}^3$ ). Für den zweiten Referenzstandort L69 im Fläming, der einen intensiv landwirtschaftlich genutzten Raum ohne direkte Pendimethalin-Anwendung auf benachbarten Feldern

kennzeichnet, wurden Konzentrationswerte von  $34 \text{ ng/m}^3$  ( $17\text{-}69 \text{ ng/m}^3$ ) erfasst. Die Luftkonzentration der weiteren Standorte in der Region Angermünde – Schorfheide – Chorin lagen im Bereich von  $4$  bis  $20 \text{ ng/m}^3$  ( $2 - 39 \text{ ng/m}^3$ ).

Breit basierte Vergleichswerte zur Luftkonzentration sind lediglich aus Monitoring-Untersuchungen in Frankreich aus den Jahren 2001 und 2002 bekannt, die mehrere Regionen umfasste (zit. aus UBA 2013). Die Konzentrationen reichten von  $<1 \text{ ng/m}^3$  bis  $6,48 \text{ ng/m}^3$  mit Fundhäufigkeiten von  $0$  bis  $96\%$ . Hierbei wurde ein Zusammenhang mit dem Ackerbau festgestellt, in Entfernungen zu einem Acker  $< 1\text{ km}$  wurden bis zu  $12,05 \text{ ng/m}^3$  gemessen.

### 3.2.2.2 *Prosulfocarb*

Die entsprechenden Ergebnisse zur Luftkonzentration für Prosulfocarb sind in Tab. 10 ersichtlich. Hieraus geht für die Region Angermünde eine Prosulfocarb-Luftkonzentration im Bereich von  $0,5$  bis  $1,4 \text{ ng/m}^3$  ( $0,4\text{-}1,9 \text{ ng/m}^3$ ) hervor. Am Referenzstandort L62 im Fläming mit Prosulfocarb-Anwendung im Frühjahr wird eine deutlich höhere Konzentration von  $21 \text{ ng/m}^3$  ( $16\text{-}28 \text{ ng/m}^3$ ) ermittelt. Der Standort der Fenchelkultur (L61) weist  $0,7 \text{ ng/m}^3$  ( $0,5\text{-}0,9 \text{ ng/m}^3$ ) auf. Für Prosulfocarb sind keine Vergleichswerte bekannt (UBA 2012).

**Tab. 10: Luftkonzentration für Prosulfocarb an den Standorten des Rindenmonitorings**

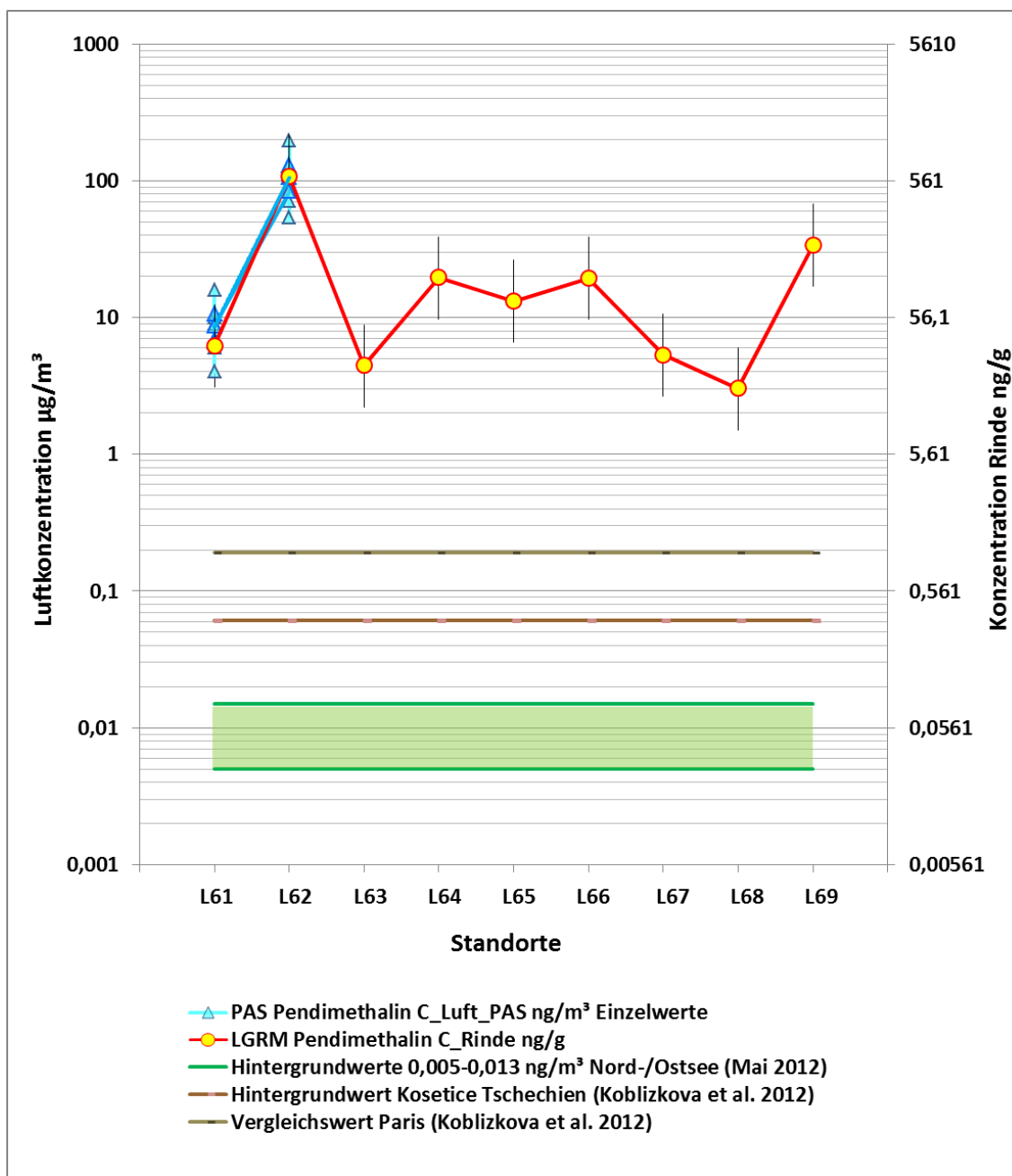
Integrierte Luftkonzentration über Sammelzeitraum für LGRM und PAS in  $\text{n/m}^3$ .

Kalibriert über PAS, Messpunkte: L61-P01; L62-P02; Bezugfaktor:  $0,1777$  übernommen von Pendimethalin Einzelwerte aus Parallelmessungen, allgemeine Abschätzung für Sammelrate (s. Tab. 7)

Integrierte Luftkonzentration Rindenmonitoring LGRM			Integrierte Luftkonzentration Passivsammler PAS		
	Mittel	Bandbreite		Mittel	Bandbreite
	[ $\text{n/m}^3$ ]	[ $\text{n/m}^3$ ]		[ $\text{n/m}^3$ ]	[ $\text{n/m}^3$ ]
L 61	0,7	0,5-0,9	P01	0,55	0,4-0,7
L 62	0,9	0,7-1,2	P02	0,4	0,3-0,5
L 63	0,5	0,4-0,7			
L 64	1,4	1,1-1,9			
L 65	1,1	0,8-1,4			
L 66	0,5	0,4-0,7			
L 67	1,1	0,8-1,4			
L 68	0,7	0,5-0,9			
L 69	21	16-28			

## 4. Bewertung der Immissionsbelastung

Für eine Bewertung der Immissionsbelastung von Pendimethalin und Prosulfocarb wurden die Ergebnisse aus dem Luftgüte-Rindenmonitoring und den Passivsammlern in den Abb. 29 ff zusammenfassend dargestellt und mit vorhandenen Literaturwerten verglichen.



**Abb. 29: Immissionsbelastung für Pendimethalin mit Vergleichswerten**

Luftkonzentration  $C_{Luft\_PAS}$  in  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ; Konzentration Rinde  $C_{Rinde}$  ng/g; Normzeitraum 1 Monat  
 Beziehung Passivsammler (PAS) – Rindenmonitoring (LGRM) für Pendimethalin über Standorte L61/P01 und L62/P02:  $C_{Luft\_PAS} [\text{ng}/\text{m}^3] = 0,1777 C_{Rinde} [\text{ng}/\text{g}]$   
 Fehlerabschätzung über PAS-Einzelwerte aus Parallelmessungen und den 3 Abschätzungen: Bandbreite ca. Faktor 2

Die linke senkrechte Achse gibt hierbei die Luftkonzentration in  $\text{ng}/\text{m}^3$  an, die rechte Achse die Konzentration der Rinde mit dem Skalierungsfaktor aus der Kalibrierung, so dass der Bezug hergestellt ist. Beide Achsen sind für eine vergleichende Darstellung der Werte, die mehrere Größenordnungen umspannen, in LOG10 angegeben.

Die ermittelte Immissions-Belastung von Pendimethalin über das Rindenmonitoring ist rot-gelb gekennzeichnet, die senkrechten Balken denotieren die Bandbreite der Fehlerabschätzung. Die blauen Dreiecke geben die Luftkonzentrationswerte über die Passivsammler an den beiden Standorten 1 und 2 an (1: P01 - L61; 2: P02 - L62).

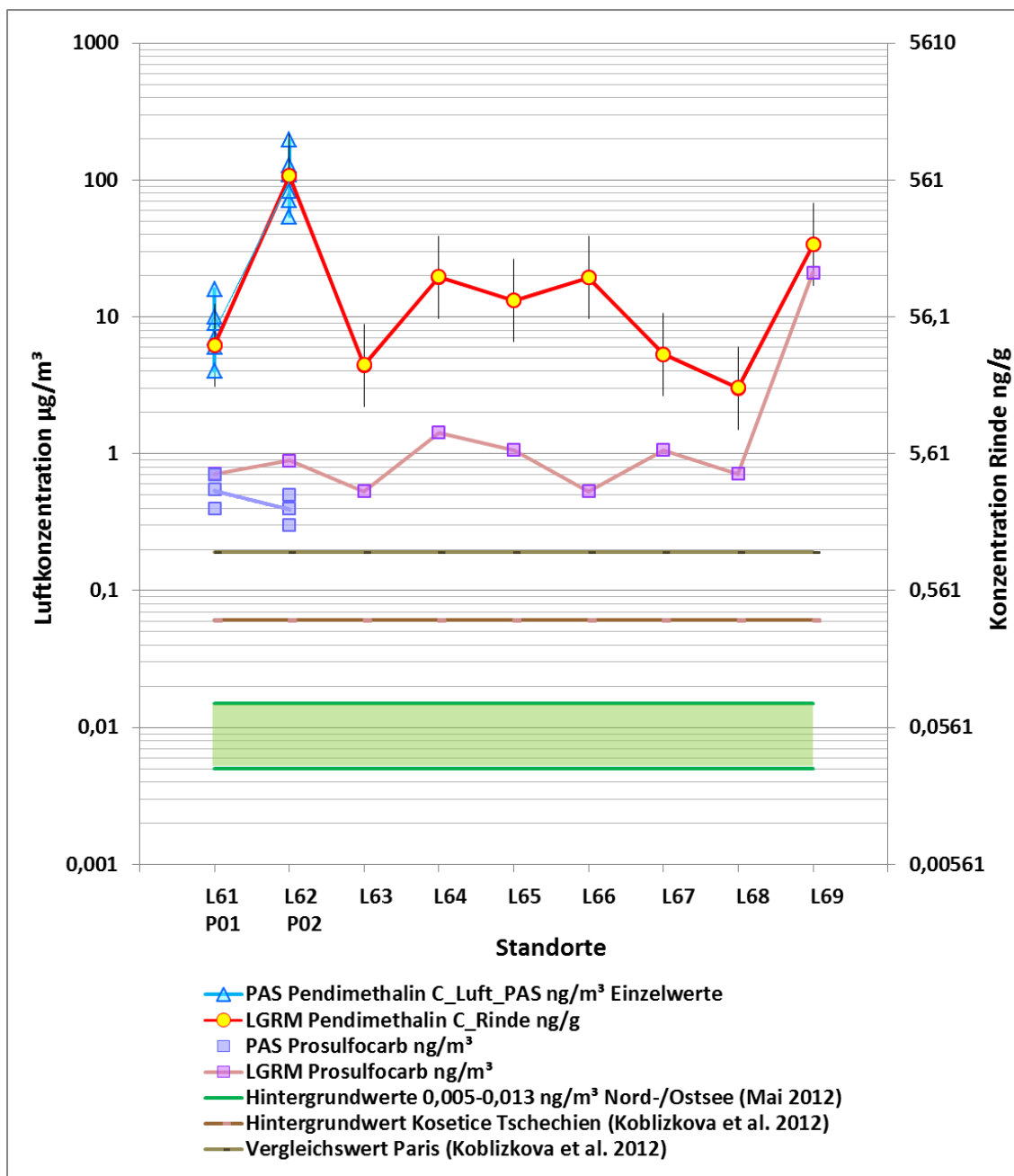
Aus der Grafik gehen die festgestellten Pendimethalin-Konzentrationen im Bereich von 3 bis  $107 \text{ ng}/\text{m}^3$  hervor. Zum Vergleich sind die Hintergrundwerte der Pendimethalin-Luftkonzentration unbelasteter Bereiche der Nord- und Ostsee ( $0,005$  bis  $0,013 \text{ ng}/\text{m}^3$ , grün markierter Bereich) angegeben, die mit identischen Passivsammlern und volumetrischen Sammlern (High Volume Sampler) auf Schiffen gemessen wurden (Mai 2012). Aus der Darstellung geht hervor, dass die Immissions-Belastung von Pendimethalin im Beurteilungsraum 2 bis 3 Größenordnungen (ca. 100 bis 1000fach) höher ausfällt. Die rot-braune Linie gibt die Hintergrund-Konzentration von Tschechien in Kosetice ( $0,061 \text{ ng}/\text{m}^3$ ) an und die graue Linie einen Vergleichswert von Paris ( $0,19 \text{ ng}/\text{m}^3$ ); beide Werte wurden über das gleichen Passivsammler-Verfahren im Rahmen des internationalen GAPS-Monitoring-Programmes gewonnen (Koblizkova et al. 2012).

In der folgenden Abb. 30 sind zusätzlich die Ergebnisse zu Prosulfocarb eingearbeitet. Die Ergebnisse zeigen, dass Immissions-Belastungen von Prosulfocarb, sowohl über das Rindenmonitoring (rosa Quadrate) als auch mit den Passivsammlern (lila Quadrate), erfasst wurden. Prosulfocarb wird vor allem im Frühling bis Sommer, Monate vor der Expositionszeit der Passivsammler im Herbst, ausgebracht. Die Werte aus dem Rindenmonitoring für Prosulfocarb liegen in der Region mit ca. einer Größenordnung unter der von Pendimethalin und erreichen am Referenzstandort im Fläming (L62) mit der Prosulfocarb-Applikation aus dem Frühjahr einen Wert von  $21 \text{ ng}/\text{m}^3$ . Das ist immer noch ein Fünftel dessen, was bei aktueller Ausbringung von Pendimethalin gemessen wurde.

Der Nachweis von Prosulfocarb in den Passivsammlern an beiden Standorten im Herbst weist darauf hin, dass das Herbizid auch Monate nach der Anwendung sich noch in der Luft nachweisen lässt und verbreitet wird. Dies kann nicht über mögliche Fehlanwendungen im Frühjahr erklärt werden sondern weist vielmehr auf den (bekannt) ungünstigen Dampfdruck des Wirkstoffes ( $7,9 \times 10^{-4} \text{ Pa}$  bei  $20^\circ\text{C}$ ; UBA 2012) als Ursache hin. Dies ist auch von Pendimethalin bekannt (Dampfdruck  $1,39 \times 10^{-3} \text{ Pa}$  bei  $20^\circ\text{C}$ ).

Beide Wirkstoffe, Pendimethalin und Prosulfocarb, gelten „daher als volatile bis semivolatile Substanz(en). Eine verflüchtigungsbedingte Deposition des Wirkstoffes in angrenzende Nicht-

zielflächen ist damit grundsätzlich zu erwarten“ (zit. aus UBA 2012). Für Pendimethalin wurde in dem Kurzbericht die Abhängigkeit der Verflüchtigungsrate von den Formulierungstypen angeführt. Während bei Suspensions- und Emulsions-Formulierungen Verflüchtigungsraten von 20-56 % von Boden und 59-72 % von Pflanzen innerhalb von 72 h festgestellt wurden, vermindert sich dies bei Kapsel-Formulierungen auf Raten unter 10 %.



**Abb. 30: Immissionsbelastung für Pendimethalin- und Prosulfocarb mit Vergleichswerten**

Luftkonzentration  $C_{Luft\_PAS}$  in  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ; Konzentration Rinde  $C_{Rinde}$  ng/g; Normzeitraum 1 Monat

Beziehung Passivsammler - Rindenmonitoring basierend auf Pendimethalin

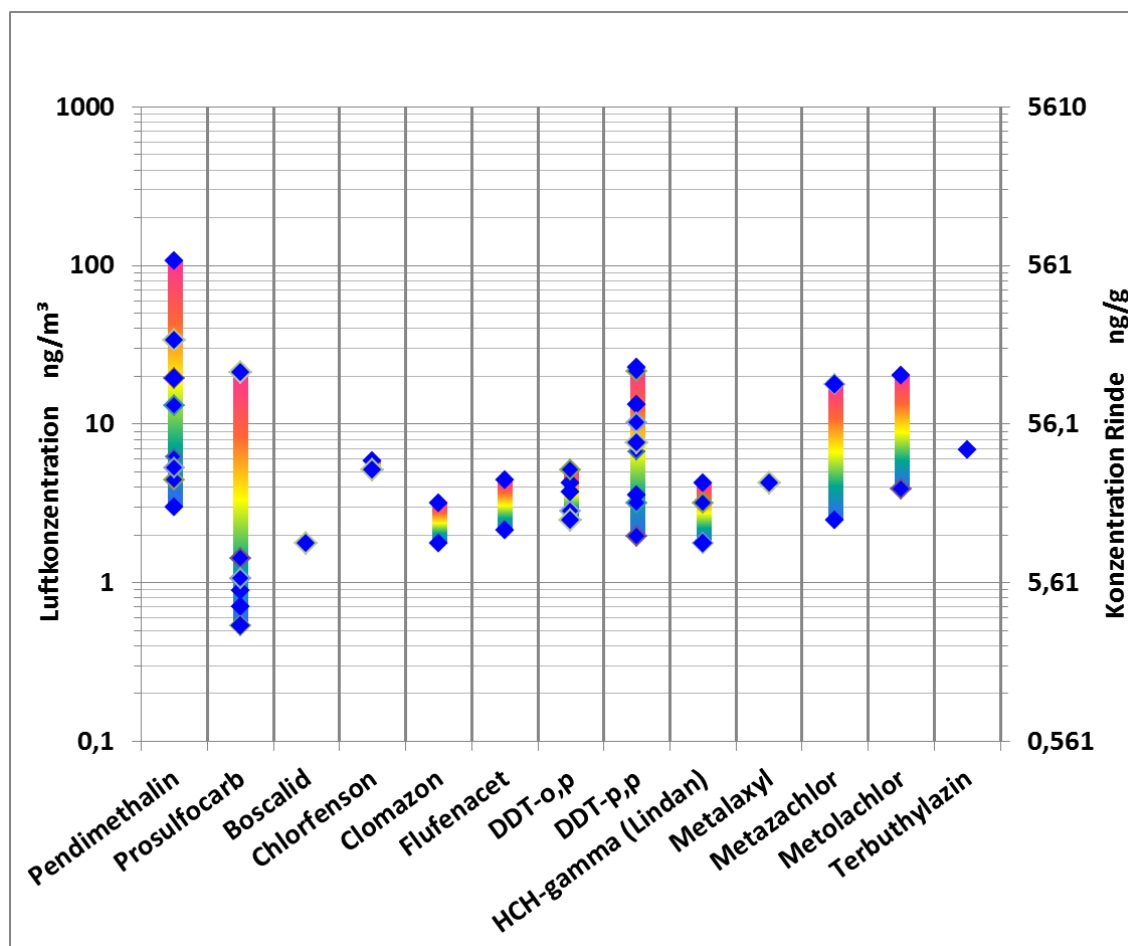
$$C_{Luft\_PAS} [\text{ng}/\text{m}^3] = 0,1777 C_{Rinde} [\text{ng}/\text{g}]$$

Fehlerabschätzung über PAS-Einzelwerte aus Parallelmessungen und den 3 Abschätzungen:

Bandbreite ca. Faktor 2

Die Spannweite der Immissionsbelastung von Pendimethalin und Prosulfocarb im Vergleich zu weiteren erfassten Pestiziden an den Messpunkten des Rindenmonitorings ist in Abb. 31 dargestellt. Von über 500 untersuchten Wirkstoffen (s. Anhangsliste) traten weitere 11 Pestizide mit Konzentrationen über 10 ng/g als besonders belastet hervor, die in der Grafik aufgeführt sind. Aus dem Vergleich ist ersichtlich, dass beide Herbizide in vergleichbaren Konzentrationsbereichen zu den 11 Pestiziden vorkommen. Diese liegen im Belastungsbereich bekannter POPs wie Lindan und DDT bzw. übersteigen diese.

Die Ergebnisse aus dem Rindenmonitoring bestätigen die Befunde aus den berichteten Grünkohl- und anderen Lebensmittelproben der Vorjahre im Hinblick auf eine wesentliche und weiträumige Belastung.



**Abb. 31: Spannweite der Immissionsbelastung von Pendimethalin und Prosulfocarb im Vergleich zu anderen Pestiziden an den Messpunkten des Rindenmonitorings**

Bezug: Integrierte Luftkonzentration  $C_{\text{Luft\_LGRM}} [\text{ng}/\text{m}^3] = 1,777 C_{\text{Rinde}} [\text{ng}/\text{g}]$

**Die Erkenntnisse führen zu folgender zusammenfassender Bewertung**

- Die Ergebnisse aus dem Screening der Immissionsbelastung weisen für beide Herbizide, Pendimethalin und Prosulfocarb, eine deutliche, über einzelne Standorte hinausgehende Belastung der Region aus.
- Die Datenlage aus unseren und anderen Untersuchungen lassen den übereinstimmenden Schluss auf eine unerwünscht weiträumige und anhaltende Verbreitung von insbesondere Pendimethalin in der Umwelt zu.
- Hierbei werden Konzentrationen erreicht, die im Bereich problematisch eingestuft POPs wie Lindan und DDT liegen.
- Die Ergebnisse des Screenings zur weiträumigen Verteilung in dem festgestellten Ausmaß werden als bedenklich bewertet und sollten weiter abgesichert werden.
- Während für Pendimethalin das Problem der weiträumigen Verbreitung und des niedrigen Dampfdruckes bereits seit einigen Jahren in Fachkreisen diskutiert wird, ist die Datenlage zu Prosulfocarb ungleich geringer und die Aussagen gälte es entsprechend abzusichern.

**Aus den Ergebnissen leiten wir folgende Empfehlungen ab**

- Pendimethalin einer vertieften ökotoxikologische Prüfung von Exposition der Umwelt und potentiellen Wirkungen zu unterziehen. Hierbei gilt es insbesondere auch das Ausmaß der Verbreitung vom Nahbereich bis fern abseits lokaler Quellen genauer zu charakterisieren.
- Im Zuge der anstehender Neuzulassungen von Pendimethalin dies mindestens mit der Auflage verbinden, dass das Verbreitungspotenzial des Herbizides über die Luft wirksam minimiert wird, d. herstellerseits bestimmte Formulierungen mit ungünstigem Dampfdruckeffektiv verbessert werden bzw. nur entsprechende Formulierungen in Verkehr kommen (Kapselung).
- Den noch vorläufigen Ergebnissen zu Prosulfocarb hinsichtlich einer potenziell weiträumigen Verbreitung in der Umwelt weiter nachzugehen.

**Empfehlung einer vertieften Auswertung der Daten aus dem Rindenmonitoring**

Nach dem Feststellen erheblicher Immissionsbelastungen für die beiden Herbizide im Screening bietet sich eine weitergehende Auswertung der vorliegenden Daten an. Bei detaillierter Kenntnis der Pestizid-Anwendungen im Untersuchungsraum lässt sich unter Zuhilfenahme von Ausbreitungsmodellen die wesentliche Frage von Nahbereichseffekten und weiträumiger Verbreitung unter Berücksichtigung von Überlagerungseffekten im Abgleich mit unseren Freilandmessungen näher klären. Auf die entsprechenden Applikationsdaten hat das LEFL-PSD Zugriff per Abfrage

Darüber hinaus ließe sich mit dem Rindenmonitoring in Kombination eine effiziente und rasche Abklärung der Verbreitung im überregionalen Massstab vornehmen, wobei eine Kombination mit Passivsammlern an ausgewählten Standorten vorteilhaft ist.

## 5. Literaturverzeichnis

- Asman WAH, Jørgensen A, Bossi R, Vejrup KV, Mogensen BB, Glasius M (2005): Wet deposition of pesticides and nitrophenols at two sites in Denmark: measurements and contributions from regional sources. *Chemosphere* 59: 1023-1031
- Bernhardt A (2004): Ermittlung von Pestizidstoffströmen im Ökosystem Buchenwald. Diss., Univ. Lüneburg
- Bernhardt A, Palm W-U, Ruck W (2002): Bestimmung von Pflanzenschutzmitteln im Stammablaufwasser von Buchen (*Fagus Sylvatica* L.). *Vom Wasser*, 98, 29-36
- Bernhardt A, Palm W-U, Ruck W (2002): Determination of pesticide fluxes in beech forests. in: Slowly degradable organics in the atmospheric environment and air-sea exchange (S. 29-32).
- Birke M, Rauch U, Chmielecki J, Werner D, Kalka H, Küppers K, Kieckbusch J, Hofmann F, Keilert B (2009): Grundlagen für die zukunftsverträgliche Entwicklung vom Bergbau betroffener sowie industriell geprägter Städte - Bearbeitungs- und Bewertungsmodell für ein nachhaltiges Flächenmanagement am Beispiel der Stadt Staßfurt: Teilvorhaben 1: Umweltgeochemische Auswertung sowie Ableitung eines Bewertungsmodells für schadstoffbelastete und bergbaugeschädigte urbane Bereiche. BMBF-Verbundvorhaben, Abschlussbericht
- Birke M, Rauch U, Hofmann F, Kalka H (2011): Luftgüte-Rindenmonitoring und Bioakkumulationsindex Rinde für ein nachhaltiges Flächenmanagement der Bergbaufolgelandschaft Staßfurt: Poster BGR, 2011, Wien.  
[http://www.bgr.bund.de/DE/Themen/Boden/Projekte/Ressourcenbewertung\\_und\\_management\\_abgeschlossen/Nachhaltiges\\_Flaechenmanagement\\_Stassfurt/Poster\\_8\\_Rindenmonitoring.html](http://www.bgr.bund.de/DE/Themen/Boden/Projekte/Ressourcenbewertung_und_management_abgeschlossen/Nachhaltiges_Flaechenmanagement_Stassfurt/Poster_8_Rindenmonitoring.html)
- BLV Fachbeirat (2009): Funde in Grünkohl: Abdrift/Verflüchtigung von Pendimethalin. TOP 6, Protokoll der 24. Sitzung des Fachbeirat Naturhaushalt am 23./24.9.2009 im BVL Braunschweig, Bundesamt für Verbraucherschutz und Lebensmittelsicherheit
- BVL (2013A). Naturhaushalt - Modelle zum Eintrag von Pflanzenschutzmitteln in Nicht-Zielbereiche. Bundesamt für Verbraucherschutz und Lebensmittelsicherheit.  
[http://www.bvl.bund.de/DE/04\\_Pflanzenschutzmittel/03\\_Antragsteller/04\\_Zulassungsverfahren/07\\_Naturhaushalt/psm\\_naturhaush\\_node.html](http://www.bvl.bund.de/DE/04_Pflanzenschutzmittel/03_Antragsteller/04_Zulassungsverfahren/07_Naturhaushalt/psm_naturhaush_node.html).
- Fleischer (2013): Untersuchungen der Aufnahme von luftgetragenen Herbiziden aus wässrigen Lösungen und Driftrückständen in die Nadeln von Waldkiefer *Pinus Sylvestris* L.. Diss. Leuphana Universität, Lüneburg
- GAPS (2012): Global Atmospheric Passive Sampling (GAPS) Network. <https://www.ec.gc.ca/rs-mn/default.asp?lang=En&n=22D58893-1>. 13.11.2014
- Genualdi S, Lee SC, Shoeib M, Gawor A, Ahrens L, Harner T (2010): Global Pilot Study of Legacy and Emerging Persistent Organic Pollutants using Sorbent-Impregnated Polyurethane Foam Disk Passive Air Samplers. *Environ. Sci. Technol.* 44, 5534-5539
- Giesemann A, Hofmann F, Schlechtriemen U, Jung K (2005): An attempt to evaluate sulphur (S) and nitrogen (N) inputs into a forest ecosystem retrospectively by means of stable N and S isotope analysis in tree rings. *Abh. Ber. Naturkundemuseum Görlitz*, Bd 76 H. 2, 101-115.
- Guéguen; Stille, P, Millet, M. (2011): Air quality assessment by tree bark biomonitring in urban, industrial and rural environments of the Rhine Valley: PCDD/Fs, PCBs and trace metal evidence. *Chemosphere*, 85: 195-202
- Guéguen, F, Stille, P, Heagea, M.L, Boutin, R. (2012a): Atmospheric pollution in an urban environment by tree bark biomonitring. Part I: Trace element analysis. *Chemosphere*, 86: 1013-1019

- Guéguen F, Stille P, Geagea M.L, Perrone T, Chabaux, F. (2012b): Atmospheric pollution in an urban environment by tree bark biomonitoring. Part II : Sr, Nd and Pb isotopic tracing. *Chemosphere*, 86: 641-647
- Hofmann (2010): Integrierte Bewertung stofflicher Mischeinflüsse in der Immissionsbelastung und Identifikation bestimmter Emissionsquellen über das Luftgüte-Rindenmonitoring. Vortrag VDI/AGES/Akad.f.Umw.+Nat. Internat. Fachtagung 27.-28.1.2010 Linz.  
<http://www.oekologiebuero.de/Luftgueterindenmonitoring-Linz-20100127.pdf>
- Hofmann F (2001): Luftgüte-Rindenmonitoring. *Umweltwissenschaften und Schadstoff-Forschung* 13 (3): 171
- Hofmann F (2013): Herbizid-Kontamination der Umwelt – Pendimethalin, Prosulfocarb. Ökologiebüro Bremen, unveröff. Recherche im Auftrag des LUGV Brandenburg (Dr. Kretschmer), Eberswalde.
- Hofmann F, Schlechtriemen U, Wosniok W, Bracke G, Duve M, Giesemann A, Siemers U (2001): Luftgüte-Rindenmonitoring – Ein neues Probenahmegerät und Verfahren zum Biomonitoring von Luftschadstoffen für akkumulierbare Substanzen mit der Möglichkeit des Fingerprintings von Immissionsquellen. Hrsg.: TIEM Integrierte Umweltüberwachung GbR. Ecomed, Landsberg, 156 S./ Gate to EHS 5/2001 DOI: <http://dx.doi.org/ehs2001.05.009>;
- Hofmann F, Schlechtriemen U, Wosniok W, Reckel S (1998): Integrated Monitoring for Identifying the Specific Air Pollution Impacts of Industrial Emission Sources. In: Stravinskiene, V., Juknys, R. (Ed.) *Dendrochronology and Environmental Trends. Proceedings of the International Conference EuroDendro 1998*, Vytautas Magnus Univ., Kaunas, Litauen, 160-168.
- Hofmann F, Schlechtriemen U, Wosniok W, Siemers U, Bracke G, Giesemann G, Duve M (2001): Luftgüte-Rindenmonitoring mit Immissions-Fingerprinting - Ein neues Probenahmegerät und Verfahren zum Biomonitoring von Luftschadstoffen für akkumulierbare Substanzen mit der Möglichkeit des Fingerprintings von Immissionsquellen. Bericht des Forschungs- und Entwicklungsvorhabens. Ecomed, Landsberg, 156 S. Gate to EHS;  
[http://www.oekologiebuero.de/Hofmann\\_etal\\_2001\\_Rindenmonitoring.pdf](http://www.oekologiebuero.de/Hofmann_etal_2001_Rindenmonitoring.pdf)
- Koblizkova M, Genualdi S, Lee SC, Harner T. (2012): Application of Sorbent Impregnated Polyurethane Foam (SIP) Disk Passive Air Samplers for Investigating Organochlorine Pesticides and Polybrominated Diphenyl Ethers at the Global Scale. *Environ. Sci. Technol.* 46, 391–396
- Kreuger J, Kylin H. (2006): Atmospheric transport and deposition of pesticides in Sweden. Präsentation Symposium Pesticide Behaviour in Soils, Water and Air, Warwick, UK, 28.3.2006
- BVL (2012): Berichte zur Lebensmittelsicherheit 2012 – Monitoring. BVL-Report 8.3.
- LAVES Niedersachsen (2012): Pflanzenschutzmittelrückstände in Grünkohl – Ergebnisse des 4. Quartal 2012. Niedersächsisches Landesamt für Verbraucherschutz und Lebensmittelsicherheit, Oldenburg.  
[http://www.laves.niedersachsen.de/download/75482/Pflanzenschutzmittelrueckstaende\\_in\\_Gruenkohl.pdf](http://www.laves.niedersachsen.de/download/75482/Pflanzenschutzmittelrueckstaende_in_Gruenkohl.pdf) (Stand: 15.2.2013)
- Mai C (2012): Atmospheric Deposition of organic Contaminants into the North Sea and the Western Baltic Sea. Dissertation Universität Hamburg.
- MKULNV NRW (2012): Pestizidreport Nordrhein-Westfalen – Grünkohl. Ministerium für Klimaschutz, Umwelt, Landwirtschaft, Natur- und Verbraucherschutz des Landes Nordrhein-Westfalen, Düsseldorf.  
<http://www.umwelt.nrw.de/verbraucherschutz/lebensmittel/pestizidreport> (Stand: 13.9.2013)
- Shoeib M, Harner T, Lee SC, Lane D, Zhu J (2008): Sorbent-Impregnated Polyurethane Foam Disk for Passive Air Sampling of Volatile Fluorinated Chemicals. *Anal. Chem.* 80, 675–682

Spangenberg A, Hofmann F, Kirchner M (2002): Determining the agricultural ammonia immission using bark bio-monitoring: comparison with passive sampler measurements. J. Environ. Monit., 4, 1-6.

TA LUFT (2002): Erste Allgemeine Verwaltungsvorschrift zum Bundesimmissionsschutzgesetz (Technische Anleitung zur Reinhaltung der Luft - TA-Luft)

UMEG (2005): Forstpflanzenbeschaffenheit 2004. Intensiv Messstellen Baden-Württemberg. UMEG, Karlsruhe. <http://www.fachdokumente.lubw.baden-wuerttemberg.de/servlet/is/92214/U52-M11-J04.pdf?command=downloadContent&filename=U52-M11-J04.pdf>

van Dijk & Guicherit (1999): Atmospheric dispersion of current-use pesticides: A review of the evidence from monitoring studies. Water, Air, and Soil Pollution, 115(1-4), 21-70

## 6. Anhang