

Forschungsbericht



INSEKTENSCHWUND UND PESTIZIDBELASTUNG IN NATURSCHUTZGEBIETEN

in Nordrhein-Westfalen und
Rheinland-Pfalz



Forschungsbericht

INSEKTENSCHWUND UND PESTIZIDBELASTUNG IN NATURSCHUTZGEBIETEN

in Nordrhein-Westfalen und
Rheinland-Pfalz



IMPRESSUM

München, Dezember 2020

Forschungsbericht

WECF e.V. München, Deutschland

Author*innen:

Jelmer Buijs, Buijs Agro-Services, Bennekom, Niederlande (jelmerbuijs@gmail.com)

Margriet Mantingh, WECF e.V., Deutschland (margriet.mantingh@wecf.org)



BUIJS AGRO-SERVICES

Rezensent*innen von Abschnitten dieses Berichts:

Prof. Dr. Wolfgang Weisser, Abteilung für Ökologie und Ökosystemmanagement,
Fakultät für Lebenswissenschaften Weihenstephan, Deutschland

Dr. Francisco Sánchez-Bayo, Ehrenmitglied der Universität von Sydney, Australien

Verena Demmelbauer, WECF e.V., Deutschland

Fotos: Natasha Nozdrina, Margriet Mantingh und Jelmer Buijs

Cover Design: Charlotte Aukema



Diese Publikation wurde durch die Deutsche Postcode Lotterie sowie im Rahmen des Projekts *Make Europe Sustainable for All* mit Mitteln der Europäischen Kommission gefördert.

Für den Inhalt dieser Publikation sind Women Engage for a Common Future e.V. (WECF) und Buijs Agro-Services verantwortlich; die hier dargestellten Positionen geben weder den Standpunkt der Deutschen Postcode Lotterie noch der Europäischen Kommission wieder.



WECF e.V.

St. Jakobs-Platz 10

80331 München

Tel.: +49 89 23 23 938 0

www.wecf.org/de/

Inhalt

Vorwort	8
Danksagung.....	9
Disclaimer	9
Zusammenfassung.....	10
Liste der Abkürzungen und Begriffe.....	14
1 Einführung	18
2 Ziele der Forschung und Forschungs-zeitraum	22
3 Hypothesen der Forschung	23
4 Methodik	25
4.1 Auswahl von Naturschutz- und Referenzgebieten	25
4.2 Auswahl der zu beprobenden Matrices	27
4.3 Navigation.....	27
4.4 Probenahmeprotokoll	28
4.4.1 Boden.....	28
4.4.2 Vegetation.....	29
4.4.3 Tierische Exkremente.....	29
4.5 Lagerung der Proben.....	29
4.6 Vorbereitung und Analyse der Proben durch das Labor	30
4.7 Botanische Zusammensetzung der Vegetation	31
4.8 Untersuchung von Pestizideigenschaften	32
4.9 Interpretation von Messungen der Insektenbiomasse.....	32
4.10 Verwendete toxikologische Parameter	33
4.11 Statistische Analysen.....	34
5 Ergebnisse	36
5.1 Merkmale der 32 untersuchten Standorte.....	36
5.1.1 Lage in Bezug auf landwirtschaftliche Felder	36
5.1.2 Vegetation.....	37

5.1.3	Bodenart	38
5.1.4	Daten der Probenahme	38
5.1.5	Wetter während der Probenahme	39
5.1.6	Andere menschliche Aktivitäten als die Landwirtschaft in der Nachbarschaft.....	39
5.1.7	Allgemeine Beobachtungen bei der Probenahme.....	39
5.2	Ergebnisse der Pestizidanalyse	40
5.3	Anteil von Substanzen nichtlandwirtschaftlichen Ursprungs	48
5.4	Vergleich der Risiken von Pestiziden landwirtschaftlichen und nichtlandwirtschaftlichen Ursprungs	49
5.5	Pestizidbelastung und Entfernung zu landwirtschaftlichen Feldern	49
5.6	Status der gefundenen Pestizide	50
5.7	Verhältnis der Pestizidbelastung zu gemessenen Biomassen	52
5.8	Genotoxizität, Kanzerogenität, LR50 und UQN von gefundenen Pestiziden	54
5.9	Wirkungsweise.....	61
5.10	Dosis-Zeit-Wirkungs-Beziehungen	62
6	Diskussion.....	66
6.1	Beurteilung der Hypothesen	66
6.2	Dosis-Zeit-Wirkungs-Beziehungen	68
6.3	Beziehung des Insektenrückgangs zu gemessenen Pestiziden in Pflanzen und Boden	69
6.4	Die Rolle von Pestiziden nichtlandwirtschaftlichen Ursprungs	73
6.5	Die Rolle von Pestiziden, die nicht oder nur selten gefunden wurden	73
6.6	Entfernung zu Ackerbaufeldern	74
6.7	Auswirkungen gefundener Insektizide auf die Entomofauna	76
6.8	Bodenschutz	77
7	Schlussfolgerung	79
8	Empfehlungen	83
8.1	Für die Forschung	83
8.2	Für die Politik.....	84

8.3 Für Naturschutzorganisationen	85
8.4 Für die Landwirtschaft	86
Literatur	89
Anhang	93
Anhang 1. Analyseprotokoll des Labors	94
Anhang 2. Analyisierte Verbindungen	95
Anhang 3. Probenahmeprotokoll.....	107
Anhang 4. Pestizideigenschaften	109
Anhang 5. Originalmessungen aller Matrices (in Mikrogramm pro Kilogramm Frischprobe und pro Kilogramm Trockensubstanz)	129
Anhang 6. Vorhandensein und Konzentrationen von Pestiziden in Naturschutzgebieten mit MF, in Pufferzonen und Referenzgebieten in Grafiken	164
Anhang 7. Diskussion aller untersuchter Standorte	172
Die Spey, Krefeld, NRW	172
Latumer Bruch 2b, NRW	173
Latumer Bruch 1, NRW	174
Pliesterberg 2, NRW	176
Pliesterberg 1, NRW	177
Tote Rahm 1, NRW	178
Tote Rahm 2, NRW	179
Egelsberg3, NRW	180
Bislich, NRW	182
Loosenberge, NRW	183
Urdenbacher Kämme, NRW	184
Zons, NRW	186
Soller-Vettweiß, NRW	187
Eschweiler1, NRW	188
Eschweiler2, NRW	190
Wahnbachtal 2, NRW	192
Wahnbachtal 3, NRW	192

Naturpark Nassau, Koppelstein – Helmestel, Rheinland-Pfalz	193
Orbroich, NRW	196
Wissels, NRW	197
Reference Bad Münstereifel, NRW	200
Reference Rothaarkamm (Latrop), NRW	201
Reference Arnsberger Wald, NRW	202
Wehenbachtalsperre, Reference Gressenich, NRW	203
Reference Klever Reichswald, NRW	204
Buffer area: Egelsberg1 and Egelberg2, NRW	206
Buffer area Brauselay, Rheinland-Pfalz	208
Brauselay1 (downhill, altitude 97 m)	209
Brauselay3 (uphill, altitude 131 m)	209
Buffer area Pommern2, Rheinland-Pfalz	212

Vorwort

Der Rückgang von Insektenpopulationen kann von mehreren Faktoren, wie beispielsweise Pestizidbelastung, abhängen. Auf den Zusammenhang zwischen Pestiziden und dem Insektenrückgang wurde bisher in der Forschung nur vereinzelt eingegangen.

Die Autor*innen dieser Studie führten in der Vergangenheit bereits eine umfassende Untersuchung der Kontamination durch Pestizide von Tierhaltungsbetrieben in den Niederlanden durch. Diese diente als eine relevante Inspiration für die aktuelle Studie. Wir hoffen, dass die Untersuchung der deutschen Naturschutzgebiete (etwas) Licht auf das Vorhandensein von Pestiziden und deren Auswirkung auf unsere Umwelt werfen wird. Tatsächlich könnte die Umweltverschmutzung mit Pestiziden auch eine Bedrohung für die landwirtschaftliche Erzeugung selbst, für unsere Gesundheit und für die biologische Vielfalt des Ökosystems darstellen. In dieser Studie konzentrieren wir uns auf Letzteres. Als Anregung für andere Wissenschaftler*innen, diese Forschung weiterzuführen, haben wir in den Anhängen alle Original-Messdaten veröffentlicht.

Forschungen, wie die hier zugrunde liegende, benötigen finanzielle Mittel. Die Finanzierung hängt von Prioritäten ab, die von öffentlichen oder privaten Organisationen gesetzt werden, welche ihrerseits oft Einfluss auf die Wahl der Themen und Methoden der Forschung haben. Die Tatsache, dass bisher wenig Forschung zu den Auswirkungen von Pestiziden auf das Gleichgewicht von Ökosystemen durchgeführt wurde, könnte durch die starke politische Position der industriellen Agrarinteressen in der EU erklärt werden. Dennoch gehen nur wenige Wissenschaftler*innen davon aus, dass Pestizide keine wichtige Rolle bei der derzeit stattfindenden ökologischen Degradation spielen.

Wir hoffen, dass diese Forschung eine gute Grundlage für eine fachliche Diskussion über die Rolle von Pestiziden beim Rückgang der Biodiversität ist und nicht zu einer Polarisierung beiträgt. Die Fakten sprechen dabei für sich.



Danksagung

Wir möchten Frau Eline Platwel und ihren Mitarbeiter*innen für die Analyse aller Proben und die Ausarbeitung eines neuen Berichtsprotokolls für diese Messungen danken. Außerdem danken wir Professor Francisco Sanchez-Bayo (Universität Sydney) und Professor Wolfgang Weisser für ihre Kommentare zu verschiedenen Abschnitten dieses Berichts. Besonders bedanken möchten wir uns bei Dr. Martin Sorg (vom Entomologischen Verein Krefeld) für seine Unterstützung bei dieser Studie, indem er sein Wissen über die (früheren und gegenwärtigen) Standorte von Insektenfallen mit uns teilte. Wir danken der Deutschen Postcode Lotterie für ihre finanzielle Unterstützung. Wir danken den Behörden und Organisationen aus Nordrhein-Westfalen und Rheinland-Pfalz für die Erlaubnis zur Probenahme der in ihrer Verantwortung liegenden Gebiete. Ebenso danken wir Dr. Henk Tennekes für seine Erkenntnisse, die uns bei der Durchführung dieser Studie geholfen haben. Mit großer Traurigkeit bedauern wir, dass Dr. Henk Tennekes im gleichen Zeitraum, in dem diese Studie durchgeführt wurde, verstorben ist, so dass wir die Ergebnisse dieser Studie nicht mehr mit ihm teilen konnten.

Disclaimer

Die Interpretationen, Bewertungen, Ratschläge und Schlussfolgerungen dieses Berichts basieren auf den aktuell verfügbaren Informationen aus Bewertungsberichten zu Pestiziden der Europäischen Behörde für Lebensmittelsicherheit (European Food Safety Authority, EFSA), Informationen zu Pflanzenschutzmitteln des (Deutschen) Bundesamts für Verbraucherschutz und Lebensmittelsicherheit (BVL) und aus anderen Datenbanken wie der Pesticide Property Database (Datenbank zu Eigenschaften von Pestiziden) der University of Hertfordshire sowie der PAN-Pestiziddatenbank - Chemikalien. Viele Informationen in Datenbanken wurden auch von der Industrie zur Verfügung gestellt. Zusätzlich wurden unabhängige wissenschaftliche Quellen genutzt, jedoch gibt es oft nur wenige Informationen über die ökotoxikologischen Eigenschaften von Pestiziden, und manche Informationen sind widersprüchlich. Wir garantieren daher nicht für die Richtigkeit aller in diesem Bericht verwendeten Sekundärdaten.

Zusammenfassung

2017 veröffentlichte der Entomologische Verein Krefeld (EVK) in Deutschland zusammen mit der Radboud Universität Nijmegen eine Studie über die Messergebnisse von Insektenbiomasse mit Hilfe von standardisierten Insektenfallen in deutschen Naturschutzgebieten. Die Studie kam zu dem Schluss, dass die Insektenbiomasse von Fluginsekten in den 27 Jahren von 1989 bis 2016 um etwa 76 % zurückgegangen ist. Die Hauptursachen für diesen Rückgang konnten in dieser Studie nicht benannt werden. Aufgrund fehlender Daten konnten bei der Analyse der kausalen Zusammenhänge eine Reihe potenzieller Faktoren, wie z. B. Pestizide, nicht einbezogen werden. Es wurden jedoch einige potenzielle Ursachen genannt, wie z.B. die intensiv-konventionelle Landwirtschaft in der Nähe der Untersuchungsgebiete, in der der Einsatz von Pestiziden eine gängige Praxis ist. In der vorliegenden Studie wurden die folgenden Hypothesen geprüft:

- Pestizide können in der Vegetation und im Boden innerhalb von Naturschutzgebieten gefunden werden.
- Pestizide in der Umwelt haben Einfluss auf den Rückgang von Insekten innerhalb von Naturschutzgebieten.

Die Ziele der Studie waren daher:

- Wissen über die Präsenz von Pestiziden in Naturschutzgebieten zu gewinnen.
- Verständnis über den Einfluss von Pestiziden auf Insektenpopulationen durch Bewertung der Eigenschaften der gefundenen Pestizide zu erlangen.

In unserer Studie wurde das Vorkommen von 661 Pestiziden (einschließlich Bioziden und Metaboliten) in der Vegetation und von 664 Pestiziden im Boden in 15 Naturschutzgebieten untersucht, in denen der EVK Insektenfallen (MF) einsetzte. Darüber hinaus wurden drei Pufferzonen (die zu Naturschutzgebieten gehören oder an diese angrenzen) mit landwirtschaftlichen Aktivitäten und fünf Referenzgebiete, die mehr als 2 km von Ackerbau Feldern entfernt liegen, auf die gleichen Pestizide untersucht. Die Referenzgebiete wurden auf der Grundlage ihrer größeren Entfernung zu Ackerbau Feldern ausgewählt. In den Referenzgebieten wurden keine MF-Insektenfallen eingesetzt. Als Pufferzonen wurden Standorte mit Insektenfallen außerhalb von Naturschutzgebieten bzw. Standorte innerhalb von Naturschutzgebieten mit landwirtschaftlicher Bewirtschaftung gewählt. Alle Proben wurden zwischen dem 05.11.2019 und dem 04.12.2019 genommen.

Insgesamt fanden wir 53 verschiedene Pestizide, darunter Biozide und Metaboliten, in der Vegetation und im Boden innerhalb der Naturschutzgebiete an den Standorten der Malaise-Insektenfallen (im Text MF genannt), 15 in Referenzgebieten und 66 in Pufferzonen. Da viele der Pestizide in allen Gebieten gefunden wurden, belief sich die Gesamtzahl der verschiedenen Pestizide lediglich auf 94, von denen (zum 1.12.2019) 60 für den Einsatz gesetzlich zugelassen waren. Innerhalb der Naturschutzgebiete wurden insgesamt 15 Insektizide (einschließlich Metaboliten und Isomeren) gefunden, in den Referenzgebieten 5 und in den Pufferzonen 15. In der Vegetation der Referenzgebiete waren die Gesamtkonzentrationen an Pestiziden um 44,4 % niedriger (28,41 µg/kg Trockensubstanz in Referenzgebieten statt 51,13 innerhalb der Naturschutzgebiete) und die Anzahl der gefundenen Pestizide pro Probe war um 34,3 % niedriger als in den Proben der Naturschutzgebiete (5,0 statt 7,6 Pestizide pro Probe). Eine Handvoll von ihnen stammt aus nichtlandwirtschaftlichen Quellen (Diphenyl, Anthrachinon, Phenylphenol-2 und Diphenylamin). Alle anderen 90 Verbindungen werden (oder wurden) fast ausschließlich in der Landwirtschaft verwendet oder sind Metaboliten oder Isomere von in der Landwirtschaft eingesetzten Pestiziden. Es wäre sinnvoll, die Herkunft von Diphenyl und Anthrachinon zu bestimmen, die in dieser Studie für 33,3 % der Pestizidmenge in Wildpflanzen und für 61,2 % der Pestizide im Boden verantwortlich sind. Sie können aus Auspuffgasen stammen. Die Menge dieser Substanzen nichtlandwirtschaftlichen Ursprungs macht 44,7 % der Menge aus, die in der Vegetation von Naturschutzgebieten gefunden wird. Aufgrund einer großen Variation der Messwerte und einer relativ geringen Anzahl der untersuchten Referenzgebiete sind die Unterschiede zwischen den gefundenen Pestiziden in den Referenzgebieten und den Naturschutzgebieten jedoch statistisch nicht signifikant.

Da zu einem Zeitpunkt nur die Pestizidbelastung ausgewählter Substrate (Matrices) bestimmt wurde, ist keine direkte Korrelation mit dem gemessenen Rückgang der Insektenbiomasse im Zeitverlauf der Daten des Entomologischen Vereins Krefeld möglich. Da keine historischen Daten über die Pestizidbelastung dieser Insektenfallenstandorte vorliegen, geben unsere Messwerte erste Hinweise auf den möglichen Beitrag von Pestiziden zum nachgewiesenen Rückgang der Insekten innerhalb von Naturschutzgebieten in Deutschland. Aufgrund der großen Anzahl von 53 verschiedenen Pestiziden, die in diversen Naturschutzgebieten mit einem breiten Spektrum unterschiedlicher Eigenschaften gefunden wurden, ist es ohnehin sehr kompliziert, die Wirkungen dieser verschiedenen Pestizide mit der Entwicklung der Entomofauna in Verbindung zu bringen.

Im Rahmen dieser Forschung wurde eine toxikologische Literaturrecherche über die gefundenen Substanzen durchgeführt, d. h. über ihre Wirkungsweise, die Zeitabhängigkeit ihrer Wirkungen und verschiedene andere Aspekte, die in der Natur eine Rolle spielen. Die Schlussfolgerung ist, dass eine integrale Bewertung der Auswirkungen von Pestiziden auf die Entomofauna derzeit nicht möglich ist. Viele offizielle Daten unterschätzen die möglichen Auswirkungen, und zwar aus 12 verschiedenen Gründen (Kapitel 5.8). Die Toxizität bei Pestiziden mit dosiszeitabhängiger Wirkung können bis um das Tausendfache abweichen. Beispiele dafür sind Neonicotinoide und einige pyrethroide Insektizide, aber auch Fungizide und Herbizide, die in dieser Forschung häufig vorkommen. Die Wirkung von Neonicotinoiden wird mit der Zeit sogar noch verstärkt. In den derzeitigen Zulassungsverfahren für Pestizide in der EU ist die Bestimmung der Zeitabhängigkeit der Wirkung nicht erforderlich, sodass es wenige Informationen über diesen Aspekt gibt. Die relative Wirkung (Schädlichkeit) aller 94 in dieser Studie gefundenen Pestizide auf die Entomofauna ist bisher völlig unbekannt. Es könnte sogar sein, dass jedes einzelne Pestizid nur eine geringe toxische Wirkung aufweist und dass sich der größte Teil der Wirkung auf die Gesamtheit der gefundenen Pestizid-Cocktails bezieht. In diesem Zusammenhang muss angemerkt werden, dass, obwohl in dieser Untersuchung das Vorhandensein vieler Pestizide (und einiger Metaboliten) erforscht wurde, es immer noch viele Pestizide gibt, die in dieser Untersuchung nicht berücksichtigt wurden. Schließlich könnten auch Pestizide und Metaboliten, die sich in den Naturschutzgebieten befanden, aber aufgrund von Einschränkungen in der Analysetechnik nicht gemessen werden konnten, zu den toxischen Auswirkungen auf die Entomofauna beitragen.

Es ist also kaum anzunehmen, dass die gefundenen 94 Pestizide der Natur und ihrer Artenvielfalt nicht schaden. Der ökotoxikologische Schwellenwert LR50 ist nur für vier Organismen und nur für 4 der 22 gefundenen Insektizide bekannt. Die vier Insektizide, von denen der LR50 verfügbar ist, haben mit ziemlicher Sicherheit (in den Konzentrationen, in denen sie gefunden wurden) gravierende Auswirkungen auf die Entomofauna. Daher kann nicht darauf vertraut werden, dass die anderen 18 gefundenen Insektizide weniger Auswirkungen haben. Es gibt genügend Gründe für die Annahme, dass alle Insektizide (und andere gefundene Pestizide) eine wichtige Rolle beim Rückgang der Insekten spielen. Daher sollten Schritte unternommen werden, um zu verhindern, dass sie die Naturschutzgebiete noch weiter kontaminieren. In den Untersuchungsgebieten tragen auch Substanzen nicht-landwirtschaftlichen Ursprungs wesentlich zur Fremdstoffmenge bei, die in der Vegetation der Naturschutzgebiete gefunden wurde. Aktuell sind nur wenige Daten über die Toxizität dieser Verbindung

verfügbar, was darauf hindeutet, dass sie im Hinblick auf ihr toxisches Potenzial vermutlich weniger toxisch sind als der Großteil der anderen vorgefundenen Pestizide. Weitere Forschung könnte dazu beitragen, verschiedene dringende Fragen zu lösen. Dies sollte jedoch kein Vorwand sein, um Maßnahmen gegen die Kontamination von Naturreservaten mit allen 94 gefundenen Pestiziden aufzuschieben. In dieser Studie stellen wir eine Reihe von Empfehlungen für politische Entscheidungsträger vor.

Das primäre Ziel der Studie war es, das Vorhandensein vieler Pestizide in Naturschutzgebieten, Pufferzonen und Referenzgebieten zu untersuchen. Es war nicht das Ziel, den räumlichen Ursprung der gefundenen Pestizide zu bestimmen, obwohl dies eine sehr wichtige Frage darstellt. Die Erforschung der kausalen Zusammenhänge zwischen dem Rückgang der Insekten und dem Vorhandensein von Pestiziden sollte ein wichtiger nächster Schritt sein. Die Methodik dieser Studie erlaubte es uns nicht, Korrelationen zwischen den gefundenen Pestiziden, ihren Konzentrationen im Boden und in der Vegetation einerseits und dem Rückgang der Insekten andererseits herzustellen.

Liste der Abkürzungen und Begriffe

Abkürzung oder Begriff	Bedeutung
AA-EQS	Durchschnittlicher jährlicher Umweltqualitätsstandard für Oberflächenwasser (Annual Average Environmental Quality Standard)
Akkumulierende Wirkung von Verbindungen	Verbindungen, die irreversible akkumulierende Schäden in lebenden Organismen verursachen (auch bei sehr niedrigen Konzentrationen)
Akkumulierende Verbindungen	Verbindungen, die sich durch Stoffwechselprozesse im lebenden Organismus anreichern
ADI	Duldbare tägliche Aufnahmemenge (Acceptable Daily Intake)
AMPA	Abkürzung des Metaboliten von Glyphosat (Aminomethylphosphonsäure)
Ar	<i>Aphidus rhopalosiphi</i> (parasitäre Wespe)
BVL	Bundesamts für Verbraucherschutz und Lebensmittelsicherheit
CAS-Nummer	Eindeutiger numerischer Identifikator, der vom Chemical Abstracts Service (CAS) jeder in der offenen wissenschaftlichen Literatur beschriebenen chemischen Substanz zugewiesen wird
cm	Zentimeter
DDD	Dichlordiphenyldichlorethan
DDE	Dichlordiphenyldichlorethylen
DDT	Dichlordiphenyltrichlorethan
DM	Trocken Substanz (Dry Matter)
Dosis-Zeit-Wirkungs-Beziehung	Beziehung zwischen der Kombination von Dosis, Expositionszeit und Wirkung von chemischen Verbindungen auf lebende Organismen
DT	Abbauzeit, in der Pestizide unter definierten Bedingungen in Metaboliten umgewandelt werden (Degradation Time)
DT50	Abbauzeit, in der unter definierten Bedingungen die Hälfte der ursprünglichen Verbindung zu Metaboliten geworden ist
DT90	Abbauzeit, in der unter definierten Bedingungen 90 % der ursprünglichen Verbindung zu Metaboliten geworden sind
EFSA	Europäische Behörde für Lebensmittelsicherheit (European Food Safety Authority)
EPA	Umweltschutzbehörde (Environmental Protection Agency, USA)
EQS	Umweltqualitätsstandard (Environmental Quality Standard)
EU	Europäische Union

Abkürzung oder Begriff	Bedeutung
EVK	Entomologischer Verein Krefeld
Expositionszeit	Dauer der Exposition eines Organismus gegenüber einer bestimmten chemischen Verbindung
g	Gramm
GC	Gaschromatographie
GPS	Globales Positionierungssystem
ha	Hektar
HCH	Hexachlorcyclohexan
HQ	Gefahrenquotient (Hazard Quotient); vergleicht gemessene Werte mit einer Umweltqualitätsnorm/toxikologischen Schwellenwert
Isomer	Eine von zwei oder mehr Verbindungen, Radikalen oder Ionen, die die gleiche Anzahl von Atomen der gleichen Elemente enthalten, sich aber in struktureller Anordnung und Eigenschaften unterscheiden
IUPAC	Internationale Union für reine und angewandte Chemie (International Union of Pure and Applied Chemistry)
kg	Kilogramm
km	Kilometer
l	Liter
LC	Flüssigkeits-Chromatographie
LC50	Tödliche Konzentration (Lethal Concentration): Konzentration einer Substanz im Boden, Wasser oder in der Luft, die innerhalb von 4-96 Stunden 50 % der Population von Testorganismen tötet, in mg/kg, mg/l oder mg/m ³
LD50	Tödliche Dosis: Dosis einer Substanz, die 50 % der Population von Testorganismen innerhalb von 4-96 Stunden tötet, in mg/kg Körpergewicht
LOD	Untere Nachweisgrenze, auf der eine Substanz noch eindeutig identifiziert werden kann (Limit of Detection)
LOQ	Untere Nachweisgrenze, auf der die Konzentration noch mit einer bestimmten Genauigkeit bestimmt werden kann (Limit of Quantification)
LR50	Menge einer Substanz (in g/ha), die innerhalb von 48 oder 72 Stunden 50 % der Sterblichkeit terrestrischer Testorganismen verursacht (Lethal Rate)
Metabolit	Umwandlungsprodukt von Pestiziden oder anderen Chemikalien
MF	Malaise-Fallen (Malaise-Insektenfallen für den Fang von fliegenden Insekten)
µg	Mikrogramm (ein millionstel Teil eines Gramms)

Abkürzung oder Begriff	Bedeutung
mg	Milligramm
ml	Milliliter
mm	Millimeter
MOA	Wirkungsweise: Mechanismus, durch den eine Substanz ihre Hauptfunktion erfüllt (mode of action)
mPa	Millipascal; ein tausendstel Teil von einem Pascal, der SI-Einheit des Drucks, gleich einem Newton pro Quadratmeter
MS	Massenspektrophotometrie
MRL	Maximale Rückstandsgrenze (Maximum Residue Limit)
ng	Nanogramm
NOAEL	Höchste Dosis oder Expositionskonzentration eines Stoffes, bei der keine signifikant erhöht schädigende, behandlungsbedingte Wirkung beobachtet werden kann (No Observed Adverse Effect Level)
NOEC	Höchste Dosis oder Expositionskonzentration eines Stoffes, bei der keine statistisch signifikante behandlungsbedingte Wirkung beobachtet werden kann (No Observed Effect Concentration)
PAN	Pestizid Aktions-Netzwerk
Pestizid	Wirkstoff eines Pflanzenschutzmittels, Biozide und deren Metabolite
pg	Pikogramm
Pufferzone	Gebiete ohne Naturschutzgebiet-Status oder landwirtschaftlich genutzte Böden innerhalb von Naturschutzgebieten
Rezeptor-Bindung	Bindung an ein funktionelles organisches Makromolekül, das als spezifischer Rezeptor bezeichnet wird, in einer bimolekularen Reaktion
Referenzgebiete	Gebiete, die relativ weit vom Ackerbau entfernt sind
SFD	Boden-Rahmenrichtlinie
Tp	<i>Typhlodromus pyri</i> (Raubmilbe)
TS	Trockensubstanz
TU	Toxische Einheit
Dampfdruck	Von Dampf ausgeübter Druck
WRRL	Wasserrahmenrichtlinie
WHO	Weltgesundheitsorganisation

EINFÜHRUNG



KAPITEL 1

Einführung

In den letzten Jahren wurden mehrere Studien über den beispiellosen Rückgang von Insekten- und Vogelpopulationen in Europa veröffentlicht. Von 1989 bis 2016 wurde in 63 Naturschutzgebieten in Deutschland ein starker Rückgang der Fluginsekten um 76 % gemessen (Hallmann, 2019; Hallmann et al.; 2018). Der Rückgang vieler Insekten- und Vogelarten hat eine Rate von mehreren Prozent jährlich betragen (entweder gemessen als Biomasse oder als Populationsdichten) und kann nicht nur als Rückgang von zwei wichtigen Organismengruppen, sondern als allmähliche Degradation des gesamten Ökosystems charakterisiert werden. Dies zeigt sich auch am Rückgang der Pflanzenarten, die von Insektenbestäubern abhängig sind (Biesmeijer et al., 2006).

Die Kontamination mit Pestiziden wird in der Gesellschaft im Allgemeinen und in Naturschutzgruppen im Besonderen breit diskutiert. Normalerweise wird die Kontamination der Natur insbesondere für Naturschutzgebiete bestritten. Ist diese nachgewiesen, werden ihre Auswirkungen verharmlost. Deshalb hoffen wir, dass die beteiligten Akteure (Behörden, Wissenschaftler*innen, Naturschützer*innen und Industrie) ein gemeinsames Interesse an der Feststellung der objektiven Tatsachen in diesem Bereich zeigen. Viele Faktoren (wie Klimawandel, Auspuffgase, Industriechemikalien usw.) können für den Rückgang der Insekten verantwortlich sein. Geiger et al. (2010) stellten in statistischen Analysen fest, dass Fungizide und Insektizide die stärksten Faktoren für den Rückgang der biologischen Vielfalt waren. Im Rahmen dieser Studie wird nur der potenzielle Zusammenhang mit der Pestizidbelastung herausgearbeitet.

Die Messgenauigkeit der chemischen Analysen, die in dieser Forschung verwendet wurden, ist höher als in der aktuellen Forschung üblich. Trotzdem reicht diese Messgenauigkeit noch immer nicht aus, um die geringen Konzentrationen (weniger als 1 µg/kg TS) mancher Pestizide (wie Pyrethroide, Neonicotinoide usw.) zu messen, die sich gleichwohl negativ auf bestimmte Insektenarten auswirken können. Genauere erschwingliche Messmethoden für die Untersuchung vieler Pestizide standen uns bei dieser Untersuchung jedoch nicht zur Verfügung.

Aufgrund der beunruhigenden Ergebnisse der Messungen von Malaise-Insektenfallen in deutschen Naturschutzgebieten wurde mit dieser Untersuchung begonnen, um die Verunreinigung der Naturschutzgebiete mit Insektiziden (und

anderen Pestiziden) festzustellen. Wir weisen darauf hin, dass Pestizide nicht die einzigen Chemikalien sind, die die Insektenpopulationen beeinflussen könnten, aber sie sind besonders gut dazu geeignet, weil sie speziell dafür entwickelt wurden, Insekten (hier Insektizide) oder ihre Wirtspflanzen (hier Herbizide) zu töten.

Es gibt nur wenige Informationen über den Eintrag von Pestiziden in Naturschutzgebieten, aufgrund eines fehlenden regelmäßigen Monitorings des Bodens, der Vegetation oder der Tiere. Ein regelmäßiges Monitoring von Pestiziden findet nur in Oberflächengewässern statt. Daher wurde entschieden, die Pestizidbelastung von Naturschutzgebieten durch Analysen von Pflanzen- und Bodenproben aus diesen Naturschutzgebieten zu untersuchen. Im Idealfall sollten bei einer solchen Untersuchung die Messung der Insektenbiomasse und die Probenahme von Boden- und Vegetationsproben im selben Jahr und zu verschiedenen Jahreszeiten erfolgen. Bei dieser Forschung war diese Vorgehensweise nicht möglich, weil die MF-Biomasse-Messungen in zurückliegender Zeit 27 Jahre lang durchgeführt wurden.

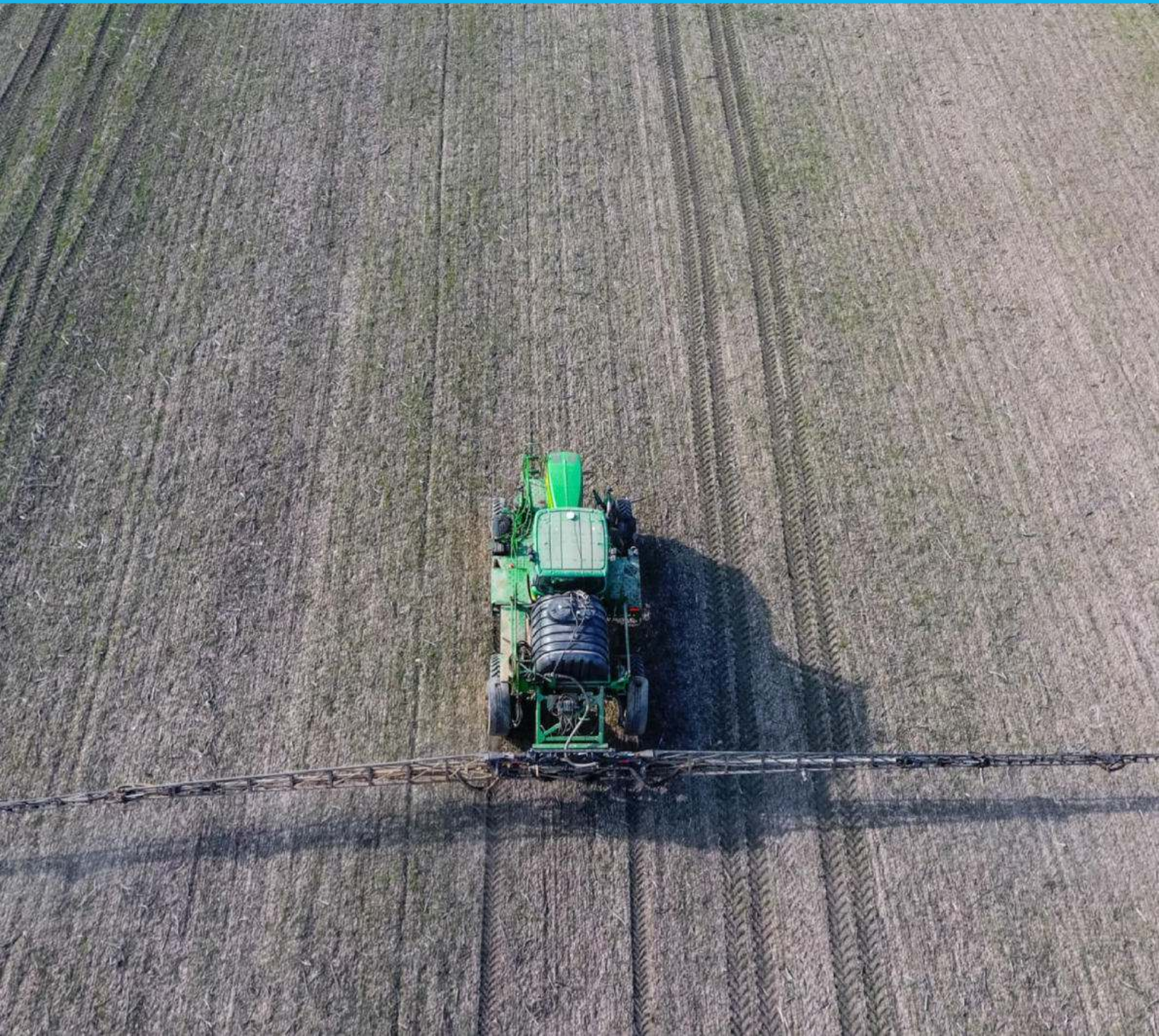
Eine ähnliche Forschung wurde gleichzeitig in Naturschutzgebieten in der Provinz Gelderland (in den Niederlanden) durchgeführt. Diese Provinz grenzt an Nordrhein-Westfalen. Die Ergebnisse sind in Buijs J. & Mantingh M. (2020) zu finden.

Nach der Erfassung von Daten über die Pestizidbelastung von Naturschutzgebieten wird es ein logischer Schritt sein, Experimente zu konzipieren, um den Ursprung aller Pestizide und die möglichen kausalen Zusammenhänge zwischen den in Naturschutzgebieten gefundenen Pestizid-Cocktails und den Auswirkungen auf Insektenpopulationen zu bestimmen. In dieser Forschung war es aus praktischen Gründen nicht möglich, die Kausalzusammenhänge zu erforschen, aber es ergaben sich Hinweise darauf, auf welche Faktoren man sich bei solchen zukünftigen Forschungen konzentrieren sollte. Von besonderem Interesse sind in diesem Zusammenhang die Pestizide mit irreversibler Rezeptorbindung im Zielorganismus. Diese Verbindungen haben eine akkumulative Wirkung auf lebende Organismen, sie reichern sich aber nicht unbedingt in den Geweben an (wie dies bei DDT der Fall ist). Es ist inzwischen allgemein anerkannt, dass Neonicotinoid-Insektizide eine irreversible Rezeptorbindung haben, wohingegen die meisten Forscher*innen deren kumulative Wirkung ignorieren. Auffallend ist, dass die Eigenschaft der Reversibilität bzw. Irreversibilität der Rezeptorbindung bei fast allen Pestiziden unbekannt ist, da die Bestimmung dieser Eigenschaft nicht Teil der Zulassungsverfahren für neue Pestizide in der EU oder außerhalb ist (Tennekes & Sanchez-Bayo 2020). Darüber hinaus ist der Cocktail-Effekt von mehr als einem

Pestizid in ein und demselben Organismus nur unzureichend erforscht. Nach dem Erhalt von Daten über die Pestizidbelastung der Natur ist es von größter Bedeutung, In-vitro- und In-vivo-Experimente durchzuführen, um kausale Zusammenhänge und die Zeitabhängigkeit der Effekte zu ermitteln. Das Testen toxikologischer Wirkungen mit Computermodellen ersetzt nicht die empirische Prüfung, denn kein Computer kann das toxikologische Verhalten von Chemikalien in Tausenden von Organismen, die in der Biosphäre an einem definierten Punkt vorhanden sind, vorhersagen. Aufgrund der Forschungsergebnisse von Malaise-Insektenfallen wissen wir heute, dass die Anzahl der Arten von Fluginsekten in einer Saison in einer einzigen Malaise-Insektenfalle (MF) mehrere tausend Arten erreicht (Sorg et al. 2019).

ZIELE, ZEITRAUM & HYPOTHESEN

der Forschung



KAPITEL 2

Ziele der Forschung und Forschungs- zeitraum

Die Ziele der Forschung waren:

- Verständnis zu bekommen über die Präsenz von Pestiziden in Naturschutzgebieten.
- Verständnis des Einflusses von Pestiziden auf Insektenpopulationen durch Bewertung der Eigenschaften der gefundenen Pestizide zu gewinnen.

Der Forschungszeitraum lief vom 20.9.2019 bis zum 1.12.2020.



KAPITEL 3

Hypothesen der Forschung

Die Hypothesen dieser Forschung sind:

- Pestizide können in der Vegetation und im Boden innerhalb von Naturschutzgebieten gefunden werden.
- Pestizide in der Umwelt haben Einfluss auf den Rückgang von Insekten innerhalb von Naturschutzgebieten.



METHODIK

der Forschung



KAPITEL 4

Methodik

4.1 Auswahl von Naturschutz- und Referenzgebieten

Für die Analyse der potenziellen Pestizidbelastung wurden drei Kategorien von Probenahmestellen identifiziert:

1. **Naturschutzgebiete:** Schutzgebiete ohne landwirtschaftliche Aktivitäten an den Probenahmestellen, in denen Messungen von Malaise-Insektenfallen (MF) verfügbar sind, oder noch verfügbar sein werden
2. **Pufferzonen:** Orte, die als Naturschutzgebiete klassifiziert sind oder an Naturschutzgebiete angrenzen, mit Malaise-Insektenfallen, aber mit landwirtschaftlichen Aktivitäten
3. **Referenz- oder Kontrollgebiete:** Bewaldete Gebiete, die mindestens 2 km von Ackerfeldern entfernt sind, ohne Malaise-Insektenfallen

Um Proben von Vegetation und Boden zu nehmen, wurden 12 Standorte aus den früheren MF-Standorten mit Biomasse-Messungen ausgewählt, die in Hallmann (2019) veröffentlicht wurden. Zehn weitere Standorte wurden gewählt, in denen nach 2016 MF von der EVK installiert wurden, um neuere Biomassemessdaten zu erhalten, die besser mit den chemischen Analysen von Boden und Vegetation aus dem Jahr 2019 übereinstimmen würden. Diese 22 ausgewählten Standorte gehörten zu 15 verschiedenen Naturschutzgebieten. In fünf Naturschutzgebieten wurden zwei und in einem Schutzgebiet drei Standorte beprobt. Die Genehmigung zur Beprobung aller Flächen wurde bei der Unteren Naturschutzbehörde oder anderen zuständigen Behörden und Organisationen beantragt und im Herbst 2019 schriftlich eingeholt.

In der zweiten Kategorie von Gebieten, den Pufferzonen, wurden fünf Probenahmestellen (die sich in oder in der Nähe von drei verschiedenen Naturschutzgebieten befinden) ausgewählt. In ihnen oder in ihrer Nähe fanden landwirtschaftliche Aktivitäten statt. Frühere Analysen ergaben, dass die durchschnittliche Entfernung zu den Ackerbaufeldern der Standorte, wie sie in Hallmann (2019) veröffentlicht wurde, weniger als 200 m betrug. Diese relativ geringe Entfernung hat zur Folge, dass all diese Naturschutzgebiete in hohem Maße der Pestiziddrift aus dem Ackerbau ausgesetzt sind und dass diese Entfernung innerhalb des täglichen Aktivitätsradius vieler Fluginsekten liegt. Um die "Hintergrund"-Exposition isolierterer Gebiete gegenüber Pestiziden zu verstehen, wurden auch fünf Referenzstandorte in 2–5 km Entfernung von den

nächstgelegenen Ackerfeldern ausgewählt. Sie waren von Wald bedeckt. Allerdings waren von diesen Standorten keine MF-Messungen verfügbar. In Tabelle 1 sind Anzahl und Kategorien der ausgewählten Gebiete angegeben.

Tabelle 1. Kategorien von Gebieten, die für die Probenahme von Boden- und Vegetationsproben für die Pestizidanalyse ausgewählt wurden

Anzahl und Kategorie der ausgewählten Gebiete	Anzahl der ausgewählten Standorte für die Probenahme	MF-Biomasse Messungen durchgeführt
15 Naturschutzgebiete	22	Ja
3 Pufferzonen mit landwirtschaftlichen Aktivitäten	5	Ja
5 Referenzgebiete in > 2 km Entfernung von Ackerflächen	5	Nein
Gesamt	32	

Alle Standorte der ausgewählten Gebiete sind in Abbildung 1 dargestellt.

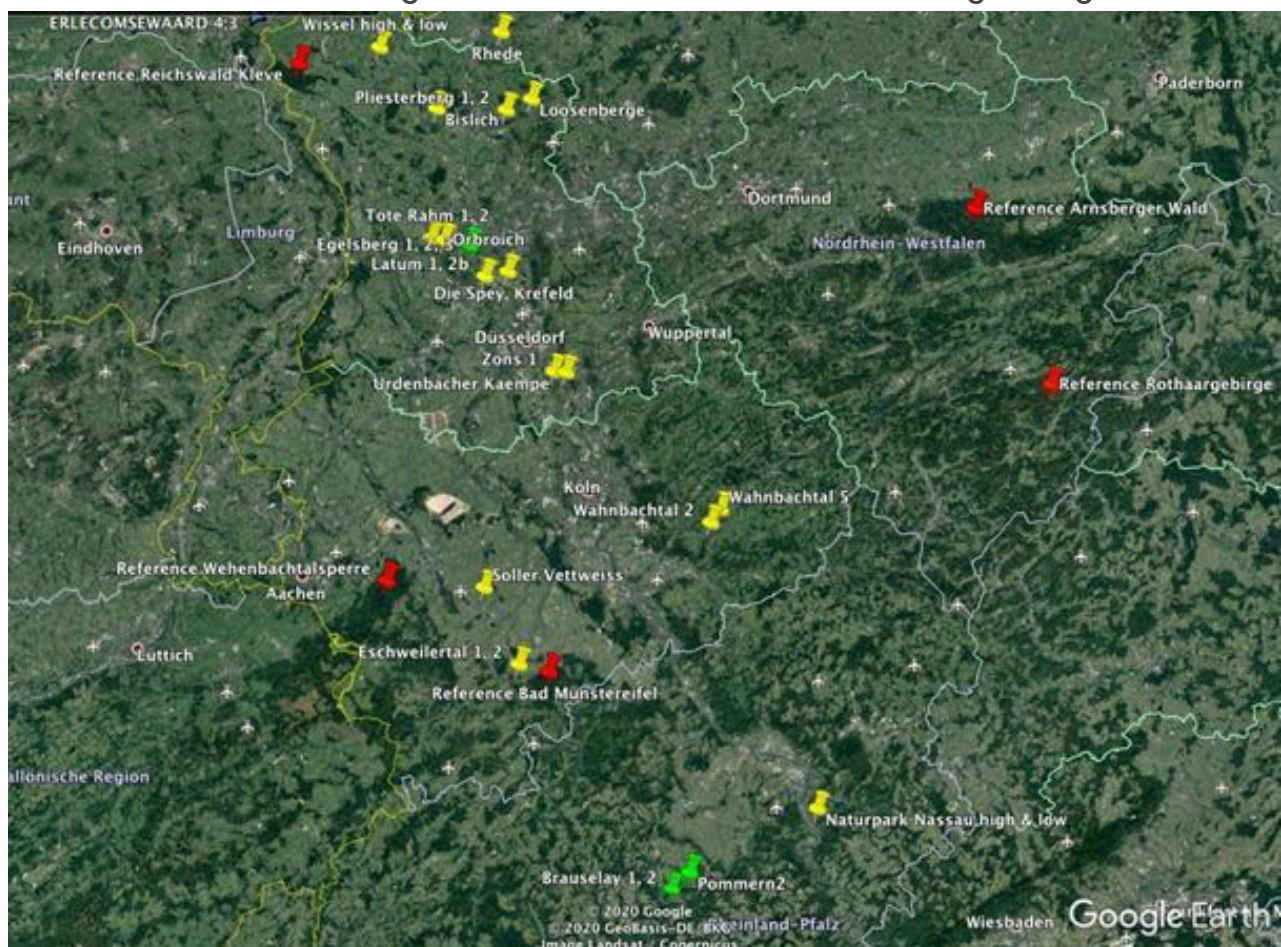


Abbildung 1. Standorte der beprobten Naturschutzgebiete (gelb), Pufferzonen (grün) und Referenzgebiete (rot) in Nordrhein-Westfalen und Rheinland-Pfalz, Deutschland

Standorte in Naturschutzgebieten befinden sich im Rheintal, die Referenzgebiete in größeren Waldeinheiten und die Pufferzonen im Moseltal und bei Krefeld. Genaue Standorte (als GPS-Koordinaten) sind in Anhang 7 angegeben.

4.2 Auswahl der zu beprobenden Matrices

Um die Kontamination der Natur mit Pestiziden zu verstehen, gab es mehrere mögliche Matrices zu beproben:

- Boden
- Vegetation
- Wasser
- Tierische Exkreme

Es war vorgesehen, dass der Schwerpunkt der Probenahme auf Boden und Vegetation liegen sollte, da diese überall verfügbar sind. Die Wasserbelastung in der Nachbarschaft von Probenahmestellen spiegelt nicht unbedingt langfristige Tendenzen in der Umwelt wider, und Gewässer sind nicht an jedem Standort vorhanden. Aufgrund dessen wurden keine Oberflächenwasserproben entnommen. Darüber hinaus ist das Vorhandensein von tierischen Exkrementen innerhalb der geplanten Entfernung von 20 m von den Probenahmestellen logischerweise vom Zufall abhängig. Es wurde entschieden, sofern vorhanden, Proben zu nehmen.

4.3 Navigation

Die Koordinaten der MF wurden von der EVK in digitaler Form bezogen. Diese Gebiete wurden aufgesucht und mithilfe eines Garmin Etrex30 Navigators wurden die Stellen gefunden, an denen die MF standen oder gestanden hatten. Im Falle der Referenzgebiete wurden auf die gleiche Weise auch offene Stellen gefunden, die zuvor identifiziert worden waren. Die Probenahmestelle wurde dann im Speicher des Garmin-Navigators gespeichert.



4.4 Probenahmeprotokoll

An den 32 ausgewählten Standorten (s. Tabelle 1) wurden manuell 43 Proben aus der Vegetation und 32 aus dem Boden entnommen. Insgesamt wurden 7 Proben aus tierischen Exkrementen entnommen. Das vollständige Protokoll ist in Anhang 3 zu finden.

4.4.1 Boden

Die Bodenproben wurden mit einer Metallschnecke von 50 mm Durchmesser und einem Probenahmeabschnitt von 18 cm entnommen. Die Schnecke ist in Abbildung 2 dargestellt. Hierbei wurde folgendermaßen vorgegangen: Mit einem Messband wurde ein Abstand von 20 m vom MF-Punkt bestimmt. Innerhalb dieses Abstandes wurden um den MF-Punkt herum 25 Teilproben auf eine Tiefe von 18 cm entnommen. Die Proben wurden so weit wie möglich gleichmäßig im Umkreis von 20 m vom MF-Punkt entfernt verteilt. An einigen Stellen innerhalb dieses Kreises gab es unzugängliche Stellen wie Wasser, Felsen und dichtes Gebüsch. Die 25 Teilproben wurden in einem verzinkten Eimer gesammelt und mit einem verzinkten kleinen Spaten gründlich vermischt. Mit der gemischten Probe wurden zwei plastifizierte Papiersäcke (vom Labor zur Verfügung gestellt) mit etwa 1 kg Erde gefüllt. Der kleine verbleibende Teil (in der Regel weniger als 500 g) wurde nicht verwendet.



Abbildung 2. Probenahmeschnecke zur Entnahme von Bodenproben

4.4.2 Vegetation

Innerhalb der oben erwähnten Entfernung von 20 m von allen MF-Punkten wurden von allen Standorten auch Vegetationsproben genommen. Innerhalb dieses Kreises wurden 25 Teilproben der Vegetation mit Gartenschere genommen und in einen durchsichtigen, 30-Liter-Plastikbeutel (ebenfalls vom Labor zur Verfügung gestellt) gefüllt. An allen MF-Standorten war die Vegetation unterschiedlich. Daher gab es keine Möglichkeit, ein und dieselbe Pflanze für die Probenahme zu wählen. Für jeden Standort wurde einer der dominanten Pflanzen- bzw. Vegetationstypen gewählt. Zum Zwecke der Vergleichbarkeit wurden soweit möglich identische Pflanzen an mehr als einem Standort beprobt. An einigen Standorten wurden Zweige von Bäumen mit einer sauberen Baumschere beprobt. Das gesamte Frischgewicht der Pflanzen-/Vegetationsproben variierte zwischen 500 g und 1000 g. Aufgrund der Empfindlichkeit der chemischen LC/GC-Analysen wurde auf synthetische Hilfsmittel zur Probenahme verzichtet. Es wurden auch keine Handschuhe verwendet, um eine Kontamination mit unbekanntem chemischen Verbindungen zu vermeiden. Nach der Probenentnahme wurden Hände und Werkzeuge nur mit Leitungswasser aus Bennekom (in den Niederlanden) gereinigt.

4.4.3 Tierische Exkreme

An sieben MF-Standorten wurden tierische Exkreme gefunden. Da das Forschungsteam umfangreiche Erfahrung mit Dunganalysen von Nutztieren hat, wurde beschlossen, auch von diesem Dung Proben zu nehmen. Weidetiere sammeln spezifische Teile der Vegetation und zeigen so die allgemeine Kontamination der Vegetation, die möglicherweise den Zustand der Umwelt (den Gehalt an spezifischen Pestiziden) besser widerspiegelt als einzelne Pflanzen. Bestimmte Pestizide werden jedoch in Organismen in Metaboliten umgewandelt, von denen die Mehrheit nicht gemessen wird. Viele Pestizide und ihre Metaboliten können auch über den Urin ausgeschieden werden. So weit verfügbar, wurden die Exkreme von Kaninchen an mindestens 20 Stellen pro Standort gesammelt, die Exkreme von Rehen und Rothirschen an mehr als 10 Stellen. Die Proben der tierischen Exkreme wurden in plastifizierte Papiersäcke (vom Laboratorium zur Verfügung gestellt) gefüllt.

4.5 Lagerung der Proben

Unmittelbar nach der Entnahme der Proben wurden diese während 1-3 Tage lang in einer Skibox auf dem Auto gelagert. Aufgrund der mäßigen Herbsttemperaturen blieb der Zustand der Proben gut. Die maximale

Tagestemperatur variierte zwischen 5 und 16°C, die minimale Nachttemperatur zwischen +9°C und -4°C. Nach jeder Probenfahrt wurden alle Bodenproben bei -18°C in den Gefrierschrank (BEKO-Gefrierschrank) gelegt und die Vegetationsproben bei +5°C gelagert. Am nächsten Tag wurden sie in das Lager des Labors gebracht und in einem Lagerraum bei -18°C aufbewahrt. Vom Labor gefriergetrocknete und gemahlene Pflanzenproben, die für die chemische Analyse nicht benötigt wurden, wurden für eine eventuelle spätere genetische Untersuchung ihrer Zusammensetzung aufbewahrt. Während der Probenahme blieb nicht genügend Zeit, um die genaue botanische Zusammensetzung der Vegetation zu bestimmen. Unverarbeitete doppelte Bodenproben wurden bei -18°C für eine eventuelle spätere Verwendung aufbewahrt, falls dies für die Interpretation der Forschungsergebnisse und für eventuelle zweite Messungen derselben Probe wichtig werden sollte.

4.6 Vorbereitung und Analyse der Proben durch das Labor

Alle Proben (Vegetation, Boden und tierische Exkremente) wurden gefriergetrocknet und gemahlen, und mit den erhaltenen Daten konnte der Feuchtigkeitsgehalt bestimmt werden. Alle Vegetationsproben wurden nach einem festgelegten Multi-Analyse-Protokoll (Anhang 1) auf 661 verschiedene Pestizide, einschließlich einiger Biozide und Metaboliten (s. Anhang 2) analysiert, wobei die GC + MSMS von Agilent und LC von Agilent in Kombination mit der MSMS von Sciex, verwendet wurden. Darüber hinaus wurden die Bodenproben auch auf Glyphosat, AMPA und Glufosinat analysiert. Im Falle des Bodens belief sich somit die Gesamtzahl der analysierten Verbindungen auf 664 (661+3). Die gefriergetrockneten und gemahlene Proben wurden mit einem Gemisch aus drei Lösungsmitteln extrahiert: Aceton, Petrolether und Dichlormethan. Für die Extraktion wurden vier Salze verwendet: Natriumcitrat (15,4 %¹, Natriumhydrogencitrat-Sesquihydrat (7,7 %¹), Magnesiumsulfat (61,5 %¹) und Natriumchlorid (15,4 %¹). Die Extraktion wurde 15 Minuten lang durchgeführt, während sie bei 640 U/min gemischt und 10 Minuten lang bei einer relativen Zentrifugalkraft (RCF) von 17,105xg zentrifugiert wurde. Je nach Substanz und Probenmatrix lag die Quantifizierungsgrenze (LOQ) zwischen 0,6 µg/kg frischer Probe und 3,0 µg/kg. Niedrigere Konzentrationen, die über der Nachweisgrenze lagen, wurden ebenfalls festgestellt, jedoch mit einem nicht spezifizierten Wahrscheinlichkeits-Konfidenzintervall. Das 90 %-Konfidenzintervall aller Messungen oberhalb der LOQ betrug das 0,5-fache des gemessenen Wertes bis zum 1,5-fachen des prozentualen Messwertes. Die Liste aller Pestizide, Biozide und

¹ Gewichtsprozent

Metaboliten, die mittels GC/MSMSMS und LC/MSMSMS analysiert wurden, ist in Anhang 2 dieses Berichts zu finden. In Anhang 5 ist die LOQ der gefundenen Pestizide in jeder Probe angegeben. Die Liste der analysierten Pestizide enthält Pestizide, die mit dem gleichen Extraktionsverfahren und den gleichen Lösungsmitteln extrahiert werden können. Pestizide, die andere Verfahren erforderlich machen, wurden in dieser Untersuchung nicht berücksichtigt. Darüber hinaus ist die große Mehrheit der Metaboliten nicht in Routine-Multitest-Protokollen enthalten. Demzufolge wurden in dieser Studie nur wenige Metaboliten getestet.

Die Analysen wurden unter den Bedingungen, die dem zertifizierten Labor zur Verfügung standen, und nach den Techniken und Methoden durchgeführt, die das Labor zum Zeitpunkt der Durchführung entwickelt hatte. Obwohl in dieser Studie viele Verbindungen (661) gemessen wurden, konnten verschiedene weit verbreitete Pestizide nicht in das Messprogramm aufgenommen werden. Diese Entscheidung fiel aus Kostengründen. Auch besteht aufgrund der Art der Proben (Boden / Vegetation / Dung) und der Konzentrationsstufe zur Erreichung der in diesem Projekt angestrebten Bestimmungsgrenze (LOQ) die Möglichkeit, dass verschiedene Störungen erfasst werden. Infolgedessen kann die Qualität für bestimmte chemische Verbindungen nicht garantiert werden und hängt von den zu beprobenden Substanzen ab. So gibt es für diese Verbindungen eine erhöhte Quantifizierungsgrenze (LOQ). Zudem gibt es für jedes gemessene Pestizid zahlreiche Umwandlungsprodukte (Abbauprodukte, Ester, Konjugate usw.), für die es keine Standardmessverfahren gibt. In der Regel sind auch diese Umwandlungsprodukte nicht analysiert worden. Messungen der meisten dieser Umwandlungsprodukte werden von keinem Labor angeboten.

4.7 Botanische Zusammensetzung der Vegetation

Idealerweise wäre die botanische Zusammensetzung der entnommenen Proben bestimmt worden. Dies ist jedoch bei vegetativen Gräsern recht kompliziert und zudem besteht dabei immer das Risiko einer Kontamination (mit Pestiziden oder Bioziden). Um Pflanzenarten zu bestimmen, müssen die Vegetationsproben ausgebreitet werden, und die Verwendung von synthetischen Oberflächen führt unweigerlich zu einer Kontamination mit Verbindungen aus den Kunststoffen und möglicherweise aus der Luft. Für den Fall, dass eine spätere Artenbestimmung erforderlich sein sollte, wurde entschieden, einen Teil der gefriergetrockneten Proben für DNA-Analysen zur späteren Verwendung aufzubewahren.

4.8 Untersuchung von Pestizideigenschaften

In der Fachliteratur finden sich für jedes Pestizid unzählige Eigenschaften und Wirkungen. Im Rahmen des begrenzten Umfangs dieser Forschung war es nicht möglich, eine Literaturrecherche zu den Eigenschaften jedes einzelnen gefundenen Pestizids durchzuführen. Deshalb wurde auf die Datenbank der IUPAC und die PAN zurückgegriffen, die Informationen über alle Wirkstoffe enthalten, die heutzutage auf dem europäischen Markt verwendet werden, aber auch über solche, die in der Vergangenheit auf dem europäischen Markt verwendet wurden. In dieser und in anderen Datenbanken werden Pestizide in Insektizide, Herbizide, Fungizide, Akarizide usw. eingeteilt. Diese Klassifizierung wird auch von der breiten Öffentlichkeit häufig verwendet. Ausgewählte relevante Informationen über die gefundenen Pestizide wurden in Anhang 4 zusammengefasst. In dieser Tabelle sind die folgenden Informationen zu finden:

- Name der chemischen Verbindung (auf Englisch)
- Typ und chemische Gruppe von Pestiziden, zu denen diese gehört
- Internationale Identifikationsnummer (CAS)
- Dampfdruck (als Maß für die Sublimations-/Verdampfungsneigung)
- DT50 oder DT90 als Maß für die Zeit, die benötigt wird, um 50 % oder 90 % der Muttersubstanz in Metaboliten umzuwandeln
- LR50 (Lethal Rate) Dosis pro Hektar (in g/ha) für bestimmte Organismen, bei der 50 % der Testorganismen sterben. Normalerweise wird die LR50 für 1-4 verschiedene Nicht-Ziel-Arthropoden bestimmt.
- Fragen der menschlichen Gesundheit gemäß IUPAC und gemäß PAN, wie Genotoxizität, Karzinogenität, Auswirkungen auf Fortpflanzung und Entwicklung, Neurotoxizität oder endokrine Störungen
- Umweltqualitätsstandard (EQS) für Oberflächengewässer

4.9 Interpretation von Messungen der Insektenbiomasse

Um Messungen der Insektenbiomasse zu interpretieren, wäre es wichtig, zu verstehen, ob Gebiete, die stärker mit Pestiziden belastet sind, einen stärkeren Rückgang der Insektenbiomasse oder der Insektendiversität aufweisen. Aus methodischen Gründen hätte für eine solche Untersuchung eine große Anzahl relativ homogener Naturschutzgebiete mit vergleichbarer Vegetation und vergleichbaren Bedingungen ausgewählt werden müssen. Darüber hinaus hätten Messungen über längere Zeiträume nützliche Informationen liefern können. Bei dieser Untersuchung war es jedoch nur möglich, eine Vielzahl verschiedener Naturschutzgebiete innerhalb eines Monats zu untersuchen, um einen allgemeineren Eindruck von der Pestizidbelastung zu erhalten. Das ist einer der

Gründe, warum wir den Einfluss der festgestellten Pestizidverunreinigung auf die Insektenbiomasse nicht untersuchen konnten.

4.10 Verwendete toxikologische Parameter

Für die Untersuchung der Wirkungen von Pestizidmischungen ist es in der Toxikologie allgemein üblich, die toxischen Wirkungen verschiedener Verbindungen unter Verwendung sogenannter 'Toxic Units' (TU's) zu addieren. In der Ökotoxikologie sind die No Observed Effect Concentration (NOEC), die Median Lethal Dose (LD50) oder die Median Lethal Concentration (LC50) die aus Laborexperimenten abgeleiteten Standard-Toxizitätsmessungen. Jeder dieser Werte kann als TU verwendet werden, um toxische Wirkungen von Gemischen zu berechnen und zu vergleichen. Es bestehen allerdings viele Gründe, diesem Ansatz nicht zu folgen:

- Die synergistischen und antagonistischen Effekte der verschiedenen Pestizide in den gefundenen Pestizid-Cocktails können auf der Grundlage der gegenwärtigen Theorie nicht genau vorhergesagt werden (Zhu et al., 2014).
- Die LD50 oder LC50 für wirbellose terrestrische Nicht-Ziel-Organismen ist meist auf die Bestäuber (Honigbienen und Hummeln) und Regenwürmer (*Eisenia fetida*) beschränkt und in der IUPAC für andere Nicht-Zielinsekten nicht verfügbar.
- Die Toxizität aller gefundenen Verbindungen für die spezifischen Insektentaxa, die in den MF gefangen werden, ist völlig unbekannt.
- Verschiedene Forschungen zeigen, dass Stressfaktoren die In-vivo-Anfälligkeit von Organismen um einen Faktor zwischen 10 und 1000, insbesondere bei Nährstoffstress (Barmantlo et al., 2019) erhöhen können.
- Die Zeitabhängigkeit der Wirkung fast aller Pestizide ist unbekannt. Die LD50- und LC50-Werte werden, je nach Art, nach einer Expositionszeit von maximal 72 Stunden berechnet. Daher wurden chronische Wirkungen des Wirkstoffs auf den Lebenszyklus/die Reproduktion bis vor Kurzem vernachlässigt. Veröffentlichte Toxizitätsdaten in Datenbanken enthalten keine Informationen über chronische Wirkungen oder die Zeitabhängigkeit der toxischen Wirkungen. Diese Informationen sind nur für einige wenige Verbindungen in der aktuellen Literatur verfügbar (Tennekes & Sanchez Bayo, 2013). Beispielsweise kann für Imidacloprid die toxische Wirkung einer tausendfach geringeren Konzentration auf Arthropoden nach einigen weiteren Tagen der Exposition gegenüber

dieser Chemikalie genau gleich sein (Tennekes, 2010). Das bedeutet, dass die toxische Wirkung einer sehr niedrigen Konzentration nach einer längeren Exposition mit der Wirkung einer hohen Konzentration nach einer kurzen Exposition identisch sein kann.

Zusätzlich zu den bereits erwähnten toxikologischen Parametern kann der Toxizitätsparameter LR50 als Maß für die Toxizität für terrestrische Arthropoden verwendet werden, d. h. es ist die Menge einer Substanz in g/ha, an der die Hälfte der exponierten Population der üblichen (1-4) Testorganismen stirbt. Obwohl der LR50 zumindest einen Zusammenhang mit einer oder zwei Arten terrestrischer Arthropoden bietet, gibt er keine Auskunft über subletale Wirkungen oder über die Auswirkungen einer Langzeitexposition. Zusätzlich zum LR50 könnte der Umweltqualitätsstandard (AA-EQS) für Wasserorganismen als Maß für die Toxizität für Insekten verwendet werden, die für einen Teil ihres Lebenszyklus im Wasser leben. In dieser Forschung wurden jedoch keine Pestizidkonzentrationen im Wasser gemessen. Der AA-EQS basiert auf der EU-Wasserrahmenrichtlinie und auf nationalen Regulierungen. Das AA-EQS soll alle Abschnitte der aquatischen Nahrungskette schützen. Allgemein anerkannte vergleichbare Toxizitätsparameter für terrestrische Insekten an Pflanzen gibt es nicht.

In dieser Untersuchung wurden die gefundenen Pestizide in die oben erwähnten Kategorien von Fungiziden, Herbiziden und Insektiziden eingeteilt, wobei Insektizide die Verbindungen sind, die am wahrscheinlichsten auf Nicht-Zielinsekten wirken. Da keine verlässlichen realen Daten über einzelne Wirkstoffe und die Toxizität der Pestizid-Cocktails vorliegen, wählten wir die Option, die Konzentrationen der gefundenen Pestizide, ausgedrückt in $\mu\text{g}/\text{kg}$ Trockensubstanz, zu addieren. Richtiger wäre es gewesen, sie unter Berücksichtigung ihres individuellen Beitrags zur Toxizität der Pestizid-Cocktails für relevante Insekten zu addieren. Ein solcher Ansatz war jedoch nicht möglich.

4.11 Statistische Analysen

Die statistische Analyse wurde mit dem zweiseitigen nichtparametrischen Mann-Whitney-Wilcoxon U-Test durchgeführt, um zu testen, ob sich zwei Beobachtungsgruppen statistisch signifikant voneinander unterscheiden.

ERGEBNISSE

der Forschung



KAPITEL 5

Ergebnisse

5.1 Merkmale der 32 untersuchten Standorte

5.1.1 Lage in Bezug auf landwirtschaftliche Felder

Die Mehrheit der MF wurde in Naturschutzgebieten und einige wenige in der Nähe von Naturschutzgebieten untergebracht. Die Größe der Naturschutzgebiete variierte von 0,5 ha bis zu 500 ha oder mehr. In einigen der größeren Naturschutzgebiete hatte der EVK mehr als eine MF platziert, um den Einfluss benachbarter landwirtschaftlicher Felder zu untersuchen. In acht Gebieten wurden Proben an mehr als einem Standort genommen. Die anderen untersuchten Gebiete mit MF sind die Pufferzonen, die sich in der Nähe von Naturschutzgebieten befinden. Formal liegen zwei Standorte im Schutzgebiet Egelsberg innerhalb des Naturschutzgebietes Egelsberg, sind aber mit landwirtschaftlichen Kulturen bepflanzt (Winterweizen, der mit Fungiziden behandeltem Saatgut ausgesät wurde). Die anderen Standorte der Pufferzone sind Brauselay1, Brauselay2 und Pommern2, die entlang der Mosel liegen. Aufgrund der landwirtschaftlichen Bewirtschaftung (einschließlich Fungizid- und Gülleausbringung) und ihrer Nähe zu Naturschutzgebieten wurden sie in die Kategorie der Pufferzonen eingestuft. Die Referenzstandorte befanden sich in 3-5 km Entfernung von den nächstgelegenen Ackerfeldern. In Tabelle 2 ist die Anzahl der Standorte der verschiedenen Gebiete und ihre durchschnittliche Entfernung zu Ackerbaufeldern angegeben.

Tabelle 2. Anzahl der Standorte verschiedener Kategorien von Gebieten und ihre geschätzte durchschnittliche Entfernung zu den nächstgelegenen Ackerbaufeldern

Kategorie von Gebiet	Anzahl der ausgewählten Orte für die Probenahme	Geschätzter durchschnittlicher Abstand zum nächsten Ackerfeld (in m)**
Naturschutzgebiete mit MF	22	143
Pufferzonen* mit MF	5	54
Referenzgebiete ohne MF	5	3268
Gesamt	32	

* einschließlich Egelsberg1 und Egelsberg2

** gemäß Google Earth Maps (2018)

Die größte Entfernung zwischen zwei Standorten betrug 190 km zwischen dem Naturschutzgebiet Wissel (im Norden von Nordrhein-Westfalen) und der Pufferzone Brauselay (im rheinlandpfälzischen Moseltal).

5.1.2 Vegetation

Die Vegetation aller beprobten Standorte in Naturschutzgebieten, Pufferzonen und Referenzgebieten ist in Tabelle 3 charakterisiert.

Tabelle 3. Vorherrschender Vegetationstyp der beprobten Standorte

Dominierende Vegetation	Anzahl der Standorte	Code des Standorts (s. Abbildung 1 für die Standorte)
Büsche, Bäume	7	Pliesterberg1, Pliesterberg2, Eschweiler1, Eschweiler2, Arnsberger Wald, Soller-Vettweiß, Orbroich
Gras und/oder Kraut	20	Reichswald Kleve, Rothaargebirge, Egelsberg3, Zons, Tote Rahm1, Tote Rahm2, Latum1, Latum2b, Urdenbacher Kämpe, Wehenbachtalsperre, Bad Muenstereifel, Brauselay1, Brauselay2, Pommern, Wissel up-hill, Naturpark Nassau down-hill, Wahnbachtal2, Spey Krefeld, Loosenberge, Bislich
Gras	3	Naturpark Nassau up-hill, Wissel down-hill, Wahnbachtal5
Landwirtschaftliche Kulturpflanzen	2	Egelsberg1, Egelsberg2
Gesamt	32	

Ziel war es, Proben von einer Komponente der dominierenden Vegetation zu nehmen, da in diesem Fall die gemessenen Werte einen klaren Bezug zu einer bestimmten Pflanzenart haben. Bei Standorten ohne eindeutig dominierende Komponente wurde die gesamte Vegetation beprobt. Informationen über die Art der Vegetation, die an den Standorten beprobt wurde, sind in Anhang 7 zu finden. Gefriergetrocknete und gemahlene Pflanzenproben wurden für eine eventuelle spätere genetische Untersuchung ihrer Zusammensetzung aufbewahrt.

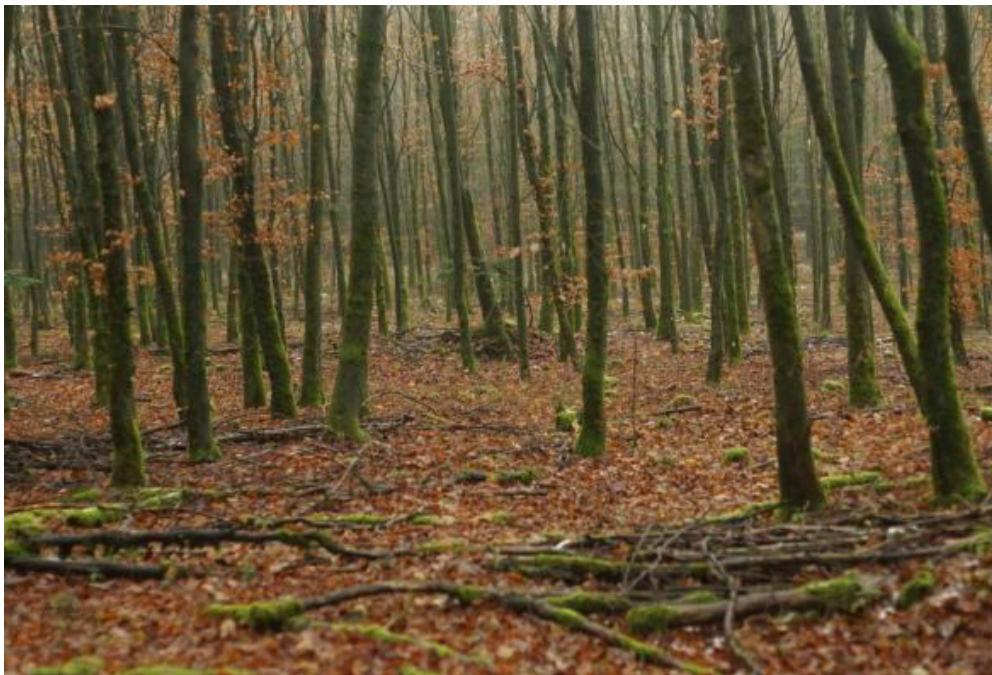


Abbildung 3. Arnsberger Wald (Kreis Soest) bewaldete Referenzgebiete, beprobt am 21/11/2019 (Buchenblätter und Boden)

5.1.3 Bodenart

In Tabelle 4 wird für verschiedene Standorte der vorherrschende Bodentyp angegeben. Wenn in Zukunft die Bodeneigenschaften für die Interpretation der Forschungsergebnisse von entscheidender Bedeutung sein werden, können bei -18°C gelagerte Doppelproben zur Bestimmung zusätzlicher Parameter (wie unter 4.5 erwähnt) verwendet werden.

Tabelle 4. Der vorherrschende Bodentyp aller beprobten Standorte (MF, Pufferzone und Referenz)

Bodenart	Anzahl der Standorte	Code des Standortes
Sand	9	Loosenberge, Pliesterberg1, Pliesterberg2, Egelsberg1, Egelsberg2, Egelsberg3, Zons, Wissel up-hill, Wissel down-hill
Lehm	16	Reichswald Kleve, Latumer Bruch Nr1, Soller Vettweiß, Eschweiler1, Eschweiler2, Bad Münstereifel, Wahnbachtal5, Brauselay1, Brauselay2, Pommern, Naturpark Nassau up-hill, Naturpark Nassau down-hill, Orbroich, Arnsberger Wald, Rothaarkamm (Latrop), Wehenbachtalsperre
Sumpf	4	Tote Rahm1, Tote Rahm2, Wahnbachtal2, Latumer Bruch2b
Ton	3	Krefeld Spey, Bislich, Urdenbacher Kämpe
Gesamt	32	

Die meisten Standorte (16) wiesen Lehmboden, 9 Sandboden, 3 Flusston und 4 sumpfige Böden mit Torf auf.



Abbildung 4. Transsekt von Malaise-Insektenfallen am Egelsberg (Kreis Krefeld) am 7.11.2019 mit davor liegender natürlicher Vegetation und im Hintergrund Winterweizenfelder innerhalb des Naturschutzgebietes auf reinem Sandboden mit Kies

5.1.4 Daten der Probenahme

Alle Proben wurden zwischen dem 5.11.2019 und 4.12.2019 entnommen. Alle Probenentnahmedaten sind in Anhang 5 als letzter Teil des Codes jeder Probe zu finden.

5.1.5 Wetter während der Probenahme

Während der Probenahme dominierte trockenes Wetter. Selbst die Sümpfe waren zum Zeitpunkt der Beprobung relativ trocken. Im Herbst 2019 traten keine starken Stürme auf. Wetterdaten wurden im Rahmen dieser Studie nicht erhoben, haben aber zweifellos Einfluss auf die Sublimation/Verdunstung und den Transport von Pestiziden durch die Atmosphäre und den Abfluss in benachbarte Gebiete.

5.1.6 Andere menschliche Aktivitäten als die Landwirtschaft in der Nachbarschaft

In der Nähe vieler Naturschutzgebiete gibt es oft industrielle Aktivitäten und immer Straßen im Umkreis von wenigen Kilometern. In bestimmten Fällen werden in diesen Industrien bestimmte Chemikalien, die zur Kategorie der Pestizide gehören, für ihre Produktionsprozesse, z. B. Biozide, Fungizide und Insektizide zur Konservierung von Nahrungsmitteln in Lagern oder Herbizide zur Unkrautbekämpfung in Gärten und Parks eingesetzt. Diese können auch durch den Wind oder über das Wasser in Naturschutzgebiete transportiert werden. Darüber hinaus sind die meisten Naturschutzgebiete für Spaziergänger*innen und Radfahrer*innen mit Hunden zugänglich. Hunde werden oft mit Insektiziden wie Permethrin, Fipronil oder Imidacloprid gegen Zecken und Flöhe behandelt. In der Forstwirtschaft wurden (und werden) Pestizide eingesetzt, von denen Rückstände verbleiben können. Auch heute noch sind bestimmte Insektizide für den Einsatz in der Forstwirtschaft zugelassen, zum Beispiel zur Bekämpfung des *Ips typographus* (Borkenkäfer) in Fichten. In Flussüberschwemmungsgebieten können Pestizide während Hochwasserperioden zusammen mit den Sedimenten abgelagert werden. Einige Naturschutzgebiete werden von Schafen oder Kühen beweidet, die möglicherweise gegen Insektenbefall mit Insektiziden behandelt wurden.

5.1.7 Allgemeine Beobachtungen bei der Probenahme

Im Allgemeinen haben wir in vielen Naturschutzgebieten Brennnesseln und Brombeeren beobachtet, was vermutlich ein Zeichen für eine hohe Stickstoffablagerung aus den benachbarten Regionen ist. Darüber hinaus wurde beobachtet, dass auf den Bäumen in den Reservaten fast keine Bartflechten (Flechten) vorhanden waren, die als Indikatoren für eine gute Luftqualität gelten. In vielen Gebieten ist der Zugang für Erholungssuchende mit oder ohne Haustiere erlaubt. Die allgemeine Einstellung zur Natur scheint positiv zu sein, und bei den Besuchen wurde nur sehr wenig Abfall gefunden. Die meisten Einheimischen

waren sich der Probleme mit den abnehmenden Insektenpopulationen bewusst und sind darüber besorgt.

5.2 Ergebnisse der Pestizidanalyse

Bei dieser Untersuchung wurden in den drei untersuchten Gebieten insgesamt 94 verschiedene Pestizide (einschließlich Biozide und Metaboliten) gefunden. Innerhalb der 15 Naturschutzgebiete (im Umkreis von 20 Metern um die Malaise-Insektenfallen) wurden 53 verschiedene Pestizide gefunden, 15 in den 5 Referenzgebieten und 66 in den 3 Pufferzonen.

Für die Verarbeitung der gewonnenen Analysedaten wurden die gefundenen Pestizide in ihre funktionellen Gruppen unterteilt. In den Datenbanken wurden die meisten Pestizide in eine (oder mehrere) dieser Gruppen unterteilt (dies bedeutet, dass eine Substanz als Insektizid, Fungizid, Herbizid oder andere definiert wurde). Es gibt jedoch auch Verbindungen, die schwer zu klassifizieren sind. Einige Verbindungen haben mehrfach wirkende Eigenschaften, z. B. wirkt die gefundene Substanz Diphenylamin als Fungizid, als Pflanzenwachstumsregulator und als Insektizid. In diesem Bericht wurde Diphenylamin als Insektizid betrachtet. Da die Zielorganismen von Akariziden mehr oder weniger mit denen von Insektiziden vergleichbar sind, wurden die beiden gefundenen Akarizide als Insektizide betrachtet. Gemäß den Datenbanken ist die Verbindung Anthrachinon ein Repellent (gegen Vögel). Es wurde als eine separate Kategorie von Repellents gemeldet. Die Ergebnisse lassen sich wie in Tabelle 5 dargestellt, zusammenfassen.

Tabelle 5. Gesamtzahl der Pestizide, die in den drei verschiedenen Kategorien von Gebieten dieser Studie (unterteilt in Fungizide, Herbizide, Insektizide und Repellents) in der Vegetation, im Boden und in tierischen Exkrementen gefunden wurden

Kategorie des Gebiets	Anzahl der beprobten Standorte	Anzahl der gefundenen Pestizide*	Anzahl der gefundenen Fungizide*	Anzahl der gefundenen Herbizide*	Anzahl der gefundenen Insektizide*	Anzahl der gefundenen Repellents
15 Naturschutzgebiete mit MF	22	53	23	14	15	1
5 Referenzgebiete	5	15	5	4	5	1
3 Pufferzonen mit MF	5	66	41	9	15	1
Gesamt	32	94**	49**	17**	28**	1

* einschließlich Metaboliten dieser Gruppe

** in den 3 Kategorien von Gebieten wurden teilweise die gleichen Verbindungen gefunden, daher ist die Gesamtzahl geringer als die Summe der gefundenen Pestizide in den einzelnen Kategorien von Gebieten

Wie aus Tabelle 5 hervorgeht, wurde in allen Kategorien von Gebieten eine signifikante Anzahl verschiedener Pestizide gefunden. Die höchste Anzahl verschiedener Pestizide (insbesondere Fungizide) wurde in 3 Pufferzonen gefunden, die aus einem Weinbaugebiet im Moseltal und aus

Winterweizenfeldern in Egelsberg innerhalb des Naturschutzgebietes bestanden. In allen drei Gebieten stellten die Fungizide die am häufigsten gefundene Kategorie von Pestiziden dar und in geringerem Maße Herbizide und Insektizide. In Anhang 6 sind das Vorhandensein und die Konzentrationen aller Pestizide in allen Proben in Diagrammen zusammengefasst.

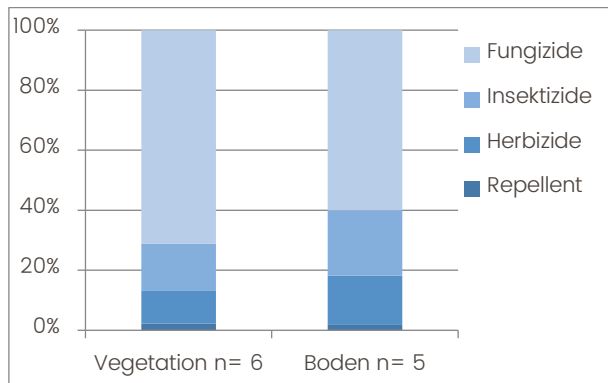


Abbildung 5. Durchschnittliche Unterteilung (in %) der verschiedenen Kategorien von Pestiziden, die in Boden- und Vegetationsproben aus Naturschutzgebieten gefunden wurden

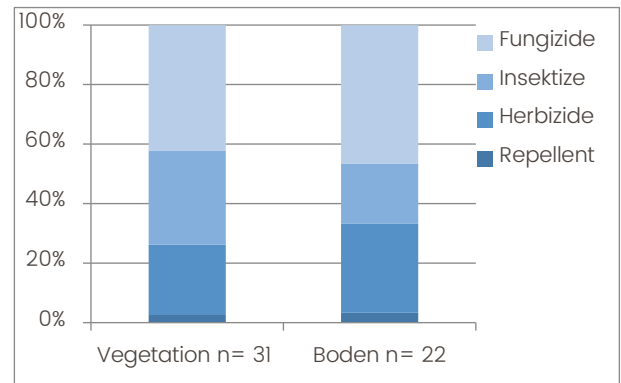


Abbildung 6. Durchschnittliche Unterteilung (in %) der verschiedenen Kategorien von Pestiziden, die in Boden- und Vegetationsproben aus Pufferzonen gefunden wurden

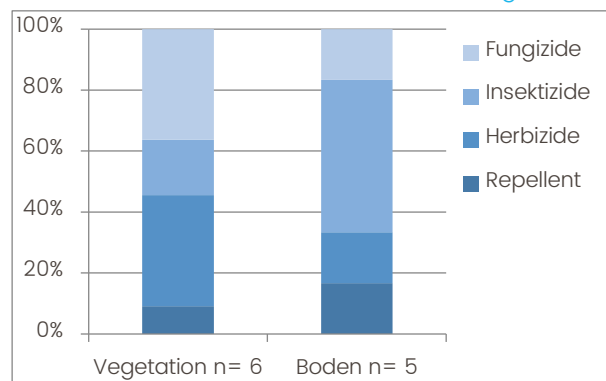


Abbildung 7. Durchschnittliche Unterteilung (in %) der verschiedenen Kategorien von Pestiziden in Referenzgebieten

Die Unterteilungen der gefundenen Pestizide in Boden- und Vegetationsproben aus den Naturschutzgebieten, wie in der Tabelle 5 angegeben, sind in Abbildung 5 dargestellt. 50 % der Anzahl der im Boden und etwas weniger der in der Vegetation gefundenen Pestizide sind Fungizide. Im Boden sind 20 % der gefundenen Pestizide Insektizide und in der Vegetation 30 %.

In Abbildung 6 ist die durchschnittliche Unterteilung der verschiedenen Kategorien von Pestiziden angegeben, die in Boden- und Vegetationsproben aus Pufferzonen gefunden wurden. Es ist zu erkennen, dass in den Pufferzonen die große Mehrheit der Pestizide (>60 %) in Boden und Vegetation Fungizide waren. Der Anteil der Insektizide an den Pestiziden im Boden betrug 16 % und 22 % in der Vegetation.

In Abbildung 7 ist die durchschnittliche Unterteilung der verschiedenen Kategorien von Pestiziden angegeben, die in Boden- und Vegetationsproben von Referenzgebieten gefunden wurden. Es ist zu erkennen, dass, obwohl die Gesamtzahl der gefundenen Pestizide in den Referenzgebieten viel geringer ist, der Anteil der Insektizide unter diesen Verbindungen im Boden von Referenzgebieten höher war als im Boden von Naturschutzgebieten.

Abgesehen von der Gesamtzahl der verschiedenen Pestizide in den verschiedenen Gebietskategorien ist auch die durchschnittliche Anzahl von Pestiziden pro Probe von Vegetation, Boden und tierischen Ausscheidungen ein wichtiger Parameter. Sie sind in Tabelle 6 angegeben.

Tabelle 6. Durchschnittliche Anzahl von Pestiziden in verschiedenen Matrices in den drei Kategorien von Gebieten in dieser Forschung

Kategorie des Gebiets	Anzahl der beprobten Standorte	Durchschnittliche Anzahl von Pestiziden pro Probe*		
		Vegetation	Boden	Tierische Exkremente
15 Naturschutzgebiete	22	7,6 ^a	4,2 ^b	5,0 ^{ab}
5 Referenzgebiete	5	5,0 ^{ab}	3,5 ^{ab}	5,0 ^{ab}
3 Pufferzonen	5	16,0 ^c	23,4 ^{abc}	Keine Proben genommen

* Die verschiedenen hochgestellten Buchstaben stellen signifikante Unterschiede (bei $p < 0,05$) dar.

Alle 89 Proben enthielten ein oder mehrere Pestizide. Die Referenzgebiete enthielten 34 % weniger Pestizide als die, die in den Naturschutzgebieten mit MF gefunden wurden. Die Naturschutzgebiete enthielten 52 % weniger unterschiedliche Pestizide als die Pufferzonen.

Im Falle des Bodens war der Unterschied zwischen Naturschutzgebieten und Referenzgebieten relativ gering (17 %), aber der Unterschied zwischen diesen Kategorien und dem Boden von Pufferzonen war viel größer. Die Böden der Pufferzonen enthielten 5,4- bzw. 6,5-mal mehr verschiedene Pestizide als die Böden der Naturschutzgebiete und der Referenzgebiete. In diesem Zusammenhang muss angemerkt werden, dass die Unterschiede zwischen den verschiedenen Pufferzonen ebenfalls sehr hoch waren. Die Standorte Brauselay und Pommern (im Weinbaugebiet Mosel) sind extrem belastet mit alten Pestiziden (wie DDT, Dieldrin) und neueren Pestiziden. Die Gehalte an DDT (einschließlich Metaboliten) und Dieldrin in den dort wachsenden Wildpflanzen waren relativ zu den Bodenproben niedrig (weniger als 15 µg/kg Trockensubstanz), in den Traubenblättern jedoch deutlich höher (über 100 µg/kg Trockensubstanz, wie in Anhang 5 angegeben). Der Boden von Pufferzonen enthielt eine signifikant höhere Anzahl von Pestiziden als der Boden von Naturschutzgebieten und Referenzgebieten.

In der Vegetation der Naturschutzgebiete war die Anzahl der Pestizide höher als in den Referenzgebieten, aber der Unterschied war bei einem

Wahrscheinlichkeitsniveau von $p < 0,05$ nicht signifikant. Der Unterschied zur Anzahl der Pestizide in der Vegetation der Pufferzonen war bei $p < 0,05$ signifikant.

Abgesehen von der Anzahl der verschiedenen Pestizide sind ihre Konzentrationen und Eigenschaften von großer Bedeutung. Die durchschnittlichen Gesamtkonzentrationen, die in allen beprobten Matrices gefunden wurden, sind in Tabelle 7 angegeben.

Tabelle 7. Durchschnittliche Gesamtkonzentration von Pestiziden (in $\mu\text{g}/\text{kg}$ Trockensubstanz) in der Vegetation, im Boden und in tierischen Exkrementen in den drei Kategorien von Untersuchungsgebieten

Kategorie des Gebiets	Anzahl der beprobten Standorte	Durchschnittliche Gesamtkonzentration von Pestiziden pro Probe ($\mu\text{g}/\text{kg}$ TS) mit Standardabweichung (sd)*					
		Vegetation	sd	Boden	sd	Tierische Exkremente	sd
15 Naturschutzgebiete	22	51,13 ^a	35	25,43 ^a	28	29,46 ^a	27,8
5 Referenzgebiete	5	28,41 ^a	5,2	13,86 ^a	10,2	20,98 ^a	12,7
3 Pufferzonen	5	27230,06* ^b	65189	2132,8 ^b	2771,1	Keine Probenahme	-

* Die verschiedenen hochgestellten Buchstaben stellen signifikante Unterschiede bei $p < 0,01$ Wahrscheinlichkeitsniveau dar.

Aus Tabelle 7 ist ersichtlich, dass die durchschnittliche Gesamtkonzentration von Pestiziden in der Vegetation und im Boden in den Pufferzonen 532 bzw. 958 Mal höher war als in den Naturschutzgebieten bzw. den Referenzgebieten. Vergleicht man Tabelle 7 mit Tabelle 6, so zeigt sich, dass die Proben in den Pufferzonen zwar um ein Vielfaches höhere Mengen verschiedener Pestizide enthielten, die Anzahl der verschiedenen Pestizide aber nur um den Faktor 2–5 differierte. Die Kontamination drückt sich also hauptsächlich durch die Konzentrationen und weniger durch die Anzahl der verschiedenen Pestizide aus.

Abgesehen von der Gesamtzahl der gefundenen Pestizide und der durchschnittlichen Anzahl von Pestiziden in jeder Probe spielt die Zusammensetzung der Pestizidbelastung eine wichtige Rolle. Die Verbindungen mit den höchsten durchschnittlichen Konzentrationen in der Vegetation sind in Tabelle 8 zusammen mit der Kategorie des Pestizids und ihrem rechtlichen Status angegeben.

Tabelle 8. Top-10 der in der Vegetation von 15 Naturschutzgebieten gefundenen Pestizide, ihre durchschnittliche Konzentration, der prozentuale Anteil an der Gesamtmenge der Pestizide, die Kategorie des Pestizids und ihr rechtlicher Status in Deutschland

Pestizid	Mittlere gefundene Konzentration ($\mu\text{g}/\text{kg TS}$)	Prozentsatz der gesamten Pestizidkonzentration, die in allen Vegetationsproben gefunden wurde	Kategorie des Pestizids	In Deutschland* in der Landwirtschaft zugelassen
Ametoctradin	1,07	2,1	Fungizid	Ja
Anthrachinon	3,83	7,4	Repellent	Keine Genehmigung seit 2008
Chlorpropham	2,79	5,5	Herbizid	Keine Genehmigung seit 31.07.2019; Verkauf bis 31.01.2020 erlaubt. Verwendung bis 08.10. 2020 erlaubt
Diphenyl	13,21**	25,8	Fungizid	Keine Genehmigung seit 2013
Diphenylamin	4,18	8,2	Insektizid	Keine Genehmigung seit 2010
Phenylphenol-2	1,69	3,3	Fungizid	In der Landwirtschaft nicht erlaubt, aber in fünf südlichen EU-Mitgliedstaaten als Nacherntebehandlung von Zitrusfrüchten (Orthophenylphenol) erlaubt
Phthalimid	3,42	6,7	Fungizid-Metabolit	Ja
Pendimethalin	8,77	17,2	Herbizid	Ja
Permethrin cis und trans	2,52	5,0	Insektizid	Ja
Prosulfocarb	4,16	8,2	Herbizid	Ja
Alle anderen 29 Pestizide	5,49	10,6	Fungizide, Herbizide, Insektizide	Manche
Gesamt	51,13	100		

*Laut <https://apps2.bvl.bund.de/psm/jsp/index.jsp>

**Tatsächlich war der durchschnittliche Gehalt noch höher, weil bei 8 Messungen diese Substanz zwar vorhanden war, aber nicht quantifiziert werden konnte

Aus Tabelle 8 ist ersichtlich, dass 10 Verbindungen für 89,4 % der in der durchschnittlichen Vegetationsprobe gefundenen Pestizidmenge und die restlichen 29 gefundenen Verbindungen für 10,6 % der gefundenen Pestizidmenge verantwortlich sind. Anthrachinon und Diphenyl tragen zusammen 33,2 % zur Pestizidbelastung der Vegetation bei.

In Tabelle 9 sind die Pestizide mit der höchsten durchschnittlichen Konzentration im Boden der Naturschutzgebiete aufgeführt. Darüber hinaus werden der prozentuale Anteil an der Gesamtkonzentration der im Boden gefundenen Pestizide, die Kategorie des Pestizids und sein rechtlicher Status angegeben.

Tabelle 9. Durchschnittliche Konzentration der Top-10-Pestizide, die im Boden von Naturschutzgebieten mit MF gefunden wurden, ihr Anteil an der Gesamtmenge der Pestizide, die Kategorie des Pestizids und ihr rechtlicher Status in Deutschland

Pestizid	Mittlere gefundene Konzentration ($\mu\text{g}/\text{kg TM}$)	Prozentualer Anteil der Gesamtkonzentration von Pestiziden im Boden	Kategorie des Pestizids	Erlaubt in Deutschland
Anthrachinon	8,95	35,4	Repellent	Keine Genehmigung seit 2008
Boscalid	0,91	3,5	Fungizid	Ja
Chlorpropham	0,50	2,0	Herbizid	Keine Genehmigung seit 31.07.2019; Verkauf erlaubt bis 31.01.2020; Verwendung erlaubt bis 08.10.2020
Diphenyl	6,62	26,0	Fungizid	Keine Genehmigung seit 2013
Epoxiconazol	1,32	5,1	Fungizid	Ja
Fluxapyroxad	0,84	3,1	Fungizid	Ja
Phthalimid (Folpet)	0,49	2,0	Fungizid-Metabolit	Folpet ist erlaubt
Hexachlorbenzol	0,45	1,8	Fungizid	Keine Genehmigung seit 1974
p,p DDT	2,36	9,4	Insektizid	Keine Genehmigung seit 1974
Prochloraz-Desmimidazol-Amino (Metabolit von Prochloraz)	1,13	4,3	Fungizid-Metabolit	Prochloraz ist erlaubt
Alle anderen 12 Pestizide	1,86	7,4	Fungizide, Herbizide, Insektizide	Manche davon
Gesamt	25,43	100		

Aus Tabelle 8 ist ersichtlich, dass das Herbizid Pendimethalin 17,2 % zur Kontamination der Vegetation beiträgt, im Boden wurde es jedoch nur einmal gefunden (s. Originalmessungen in Anhang 5). Das Vorhandensein und die Konzentration vieler Pestizide zeigen signifikante Unterschiede zwischen Boden und Vegetation.

Von den Konzentrationen aller Pestizide, die in tierischen Exkrementen in Naturschutzgebieten gefunden wurden, wurde kein Durchschnitt berechnet, da die Proben aus den Exkrementen verschiedener Tiere entnommen wurden. Die 7 gefundenen Pestizide und die wahrscheinlichen Tierarten sind in Tabelle 10 angegeben.

Tabelle 10. Pestizide, die in tierischen Exkrementen aus Naturreservaten und Referenzgebieten gefunden wurden, ihre höchste Konzentration und der rechtliche Status des Pestizids

Pestizid	Tierarten	Höchste gefundene Konzentration ($\mu\text{g}/\text{kg TM}$)	Erlaubt in Deutschland
Prosulfocarb	Kaninchen, Reh, Kuh	3	Ja
Anthrachinon	Rehwild, Kuh	4	Keine Genehmigung seit 2008
Chlorpropham	Rehwild	1	Keine Genehmigung seit 31.07.2019; Verkauf erlaubt bis 31.01.2020; Verwendung erlaubt bis 08.10.2020
Deltamethrin	Kuh	Konnte nicht quantifiziert werden	Als Tiermedizin zugelassen
Diphenyl	Kuh, Rehwild	10,9	Keine Genehmigung seit 2013
Diphenylamin	Rehwild, Kaninchen	2	Keine Genehmigung seit 2010
Metoxuron	Rehwild, Kuh	63	Keine Genehmigung seit 1992

Die Daten in Tabelle 10 zeigen, dass ein Teil der von den Tieren mit der Nahrung aufgenommenen Pestizide über ihre Exkremente ausgeschieden wird. Diejenigen Pestizide, die in der Vegetation und im Boden am häufigsten vorkommen, sind auch in den Exkrementen enthalten. Die Tatsache, dass Metoxuron eine so hohe Konzentration in Exkrementen von Rehen aufweist, könnte ein Hinweis darauf sein, dass es in der entsprechenden Gegend illegal eingesetzt wurde, da das Herbizid seit vielen Jahren verboten ist. Tatsächlich wurden Gerstenfelder innerhalb dieses Naturschutzgebietes (in weniger als 50 m Entfernung) erst kürzlich mit Herbiziden besprüht. Es wurden jedoch keine Proben von dieser Gerste genommen. In Anhang 5 sind alle Originalmessungen von Tierexkrementen zu finden. In den letzten Diagrammen von Anhang 6 wurden diese Daten zusammengefasst und visualisiert.

Die Ergebnisse der Analysen aller Einzelproben von Vegetation, Boden und tierischen Exkrementen aus allen 3 verschiedenen Kategorien von gebieten sind in Anhang 5 zu finden. Es werden nur die Messungen angegeben, bei denen tatsächlich Pestizide gefunden wurden. Alle negativen Messungen, bei denen nichts unter der LOQ gefunden wurde, werden nicht angegeben.



Abbildung 8. Beprobung (am 21.11.19) des relativ sauberen Referenzgebietes Rothaarkamm (Kreis Siegen-Wittgenstein im Hochsauerland), wo in Vegetation, Boden und tierischen Exkrementen insgesamt 8 Pestizide gefunden wurden (darunter 3 aus möglicher nichtlandwirtschaftlicher Herkunft)



Abbildung 9. In der Nähe der Weinberge entlang der Mosel (Probenahme am 20.11.19 im Kreis Cochem) enthalten die Vegetation und der Boden 532 und 958 Mal mehr Pestizide (insbesondere Fungizide und DDT) als in den jeweiligen Referenzgebieten. Brombeerblätter enthielten auf diesem Standort 24 verschiedene Pestizide, darunter drei Insektizide

5.3 Anteil von Substanzen nichtlandwirtschaftlichen Ursprungs

Höchstwahrscheinlich stammt eine kleine Gruppe der 94 in der Vegetation und in Bodenproben gefundenen Pestizide nicht aus der Landwirtschaft. Es handelt sich dabei um die Substanzen Anthrachinon, Diphenyl/Biphenyl, Diphenylamin und Phenylphenol-2, die in der Vergangenheit als Pestizid oder als Biozid zugelassen waren.

Bis 2008 war Anthrachinon in der EU als Vogelabwehrmittel (Repellent) zugelassen und wurde als Saatgutbeschichtung verwendet. Seit 2002 hat das Fungizid Diphenyl in der EU keine Zulassung als Biozid zur Lebensmittelkonservierung. Bis 2009 hatte Diphenylamin eine Zulassung als Fungizid, Insektizid und Wachstumsregler. In Deutschland ist Phenylphenol-2 nicht als Pestizid zugelassen, aber in fünf EU-Mitgliedstaaten (Zypern, Griechenland, Spanien, Kroatien, Portugal) ist die Substanz für die Behandlung von Zitrusfrüchten nach der Ernte zugelassen.

Diese Substanzen können auch aus nichtlandwirtschaftlichen Quellen, wie z. B. dem Straßenverkehr, der Industrie und aus Haushalten in die Umwelt gelangen und sich dort verbreiten. In Tabelle 11 sind die Mengen dieser nichtlandwirtschaftlichen Substanzen und der prozentuale Anteil an der Gesamtkonzentration der gefundenen Pestizide angegeben.

Tabelle 11. Der Anteil von vier Pestiziden/Bioziden (Anthrachinon, Diphenyl/Biphenyl, Diphenylamin, Phenylphenol-2) nichtlandwirtschaftlichen Ursprungs in Prozent der insgesamt im Boden und in der Vegetation gefundenen Menge

Kategorie des Gebiets	Vegetation Durchschnittlicher Gesamtpestizidgehalt (in µg/kg TS)	Vegetation Durchschnittlicher Gehalt an nichtlandwirtschaftlichen Substanzen (in µg/kg TS)	Vegetation Prozentsatz von Substanzen nichtlandwirtschaftlichen Ursprungs	Boden Durchschnittlicher Gesamtpestizidgehalt (in µg/kg TS)	Boden Durchschnittlicher Gehalt an nichtlandwirtschaftlichen Substanzen (in µg/kg TS)	Boden Prozentsatz von Substanzen nichtlandwirtschaftlichen Ursprungs
15 Naturschutzgebiete	51,1	22,9	44,7 %	25,4	15,6	61,4 %
5 Referenzgebiete	28,4	15,3	52,9 %	13,9	12,9	81,6 %
3 Pufferzonen	27230	17,5	0,06 %	2133	36,6	1,7 %

Tabelle 11 zeigt, dass in den Vegetationsproben der Naturschutzgebiete und der Referenzgebiete diese vier Substanzen mit 44,7 % bzw. 52,9 % zur durchschnittlichen Gesamtmasse der gefundenen Pestizide beitragen, im Boden sogar mit 61,4 % bzw. 81,6 %.

In den Pufferzonen ist der Anteil der 4 nichtlandwirtschaftlichen chemischen Verbindungen an der Gesamtmasse der gefundenen Pestizide sehr gering, da die Gesamtkonzentration der Pestizide sehr hoch ist. Die Gesamtkonzentrationen der

Verbindungen nichtlandwirtschaftlichen Ursprungs (in $\mu\text{g}/\text{kg}$ Boden) sind jedoch vergleichbar.

5.4 Vergleich der Risiken von Pestiziden landwirtschaftlichen und nichtlandwirtschaftlichen Ursprungs

In der Toxikologie wird der sogenannte Gefahrenquotient (HQ) – das ist die Konzentration einzelner Verbindungen, dividiert durch die LC50 für einzelne Organismen – als Hinweis auf Risiken verwendet (Campbell et al., 2000). Im Falle dieser Studie sollte der LC50 für terrestrische Invertebraten genommen werden, die sich von der Vegetation (Pflanzengewebe), im Boden oder von anderen Invertebraten ernähren, die auf/in ihnen leben. Leider ist die LC50 für sehr wenige relevante Landarthropoden verfügbar. Es war daher nicht möglich, die Gesamtoxizität von Pestiziden landwirtschaftlichen und nichtlandwirtschaftlichen Ursprungs zu vergleichen. Die Substanzen aus nichtlandwirtschaftlicher Herkunft Diphenyl und Diphenylamin gelten in der aquatischen Toxikologie als weniger toxisch für Wasserorganismen als die anderen Substanzen Phenylphenol-2 und Anthrachinon aus nichtlandwirtschaftlicher Herkunft (s. Anhang 4). Es kann nicht ausgeschlossen werden, dass auch Anthrachinon oder Phenylphenol-2 negative Auswirkungen auf die terrestrische Entomofauna haben können. Es wird jedoch erwartet, dass insbesondere Insektizide landwirtschaftlicher Herkunft einen höheren Einfluss auf die terrestrische Entomofauna haben. Es muss bedacht werden, dass die Unterschiede in der Toxizität aller 94 Pestizide, die für Organismen gefunden wurden, viel größer sind als die Unterschiede zwischen ihren gemessenen Konzentrationen, sodass die Konzentrationen nur eine begrenzte Rolle spielen.

5.5 Pestizidbelastung und Entfernung zu landwirtschaftlichen Feldern

Wie in Kapitel 5.3 dargelegt, wurde kein statistisch signifikanter Unterschied zwischen der Pestizidbelastung von Naturschutzgebieten (in einer durchschnittlichen Entfernung von 143 m von Ackerbaufeldern) und Referenzgebieten (in einer durchschnittlichen Entfernung von 3268 m) festgestellt, obwohl die durchschnittlichen Konzentrationen in Referenzgebieten niedriger waren. Es kann auch der Schluss gezogen werden, dass die durchschnittliche Konzentration von Chlorpropham und Diphenyl in Referenzgebieten mehr als 80 % der Konzentration in Naturschutzgebieten

beträgt. Die Konzentrationen anderer Pestizide in den Referenzgebieten waren niedriger, und die Konzentrationen von Anthrachinon sowie Phenylphenol-2 betragen nur 15,67 % und 24,65 % der Werte in den Naturschutzgebieten. Alle diese Unterschiede waren jedoch mit dem Mann-Whitney-Wilcoxon U-Test (bei $p < 0,05$) statistisch nicht signifikant.

Der EVK hatte im Jahr 2019 in mehreren Naturschutzgebieten mehr als eine MF installiert, um einen Hinweis auf den Einfluss nahe gelegener Ackerfelder zu erhalten. An diesen Standorten (Wissel und Naturpark Nassau) wurden jedoch keine signifikanten Unterschiede in der gesamten Pestizidbelastung der Vegetation festgestellt (s. Originaldaten in Anhang 5 und Anhang 7 mit Ergebnissen und Diskussionen von Messungen in einzelnen Naturschutzgebieten). Lediglich der Boden der beiden Standorte im Naturpark Nassau zeigte eine große Abweichung. Der Boden des höher gelegenen Standortes (unter landwirtschaftlicher Bewirtschaftung) enthielt 9 Pestizide, der Boden des tiefer gelegenen Standortes ohne landwirtschaftliche Bewirtschaftung nur 4. Die Gesamtkonzentration an Pestiziden des tiefer gelegenen Standortes betrug nur 7,6 $\mu\text{g}/\text{kg}$ gegenüber 56,8 $\mu\text{g}/\text{kg}$ TS des höher gelegenen Standortes am Rande des landwirtschaftlichen Feldes.

In den Pufferzonen von Brauselay und Egelsberg waren 2019 mehrere MF in Betrieb, und an diesen Standorten wurden Boden und Vegetation beprobt und analysiert. Diejenigen Standorte, die sich innerhalb der Landwirtschaftszonen befanden, wiesen eine höhere Anzahl und Konzentration von Pestiziden auf, aber wegen der geringen Anzahl von Standorten konnte der Unterschied nicht statistisch geprüft werden. In Brauselay wiesen die Brombeerblätter down-hill in der Nähe des Weinbergs einen 26-fach höheren Pestizidgehalt auf als die Lage up-hill (34 m höher in 50 m Entfernung). In Egelsberg wies die Vegetation des Weizenfeldes einen zehnfach höheren Pestizidgehalt auf als die Heide aus dem Egelsberger Naturschutzgebiet.

5.6 Status der gefundenen Pestizide

Bei dieser Untersuchung wurden insgesamt 94 verschiedene Pestizide in den Proben von Boden, Vegetation und tierischen Exkrementen gefunden. Von den 94 gefundenen Pestiziden stammten 4 (Anthrachinon, Diphenyl/Biphenyl, Diphenylamin und Phenylphenol-2) aus anderen als aus tatsächlichen oder historischen landwirtschaftlichen Quellen. Unter den 94 verschiedenen Pestiziden befanden sich **28 Insektizide, Akarizide und ihre Metaboliten**. Diese 28 Verbindungen lassen sich unterteilen in:

- 2 Akarizide (Dicofol und Tetradifon). Diese sind nicht mehr zur Anwendung zugelassen.

- Metaboliten (Endosulfansulfat, Fenamiphos-Sulfoxid, o,p-DDE, o,p-DDDD, pp-DDE und p,p-DDD) von Insektiziden, die nicht mehr zur Verwendung zugelassen sind.
- 10 Insektizide waren zum Zeitpunkt der Probenahme in Deutschland nicht zugelassen (alpha-HCH, gamma-HCH, Aldrin, Dieldrin, Diphenylamin, Beta-endosulfan, Heptenophos, p,p-DDT, Picadin/icardin, Thiofanox).
- 10 Insektizide, die derzeit zur Verwendung zugelassen sind

Unter den **48 gefundenen Verbindungen mit fungiziden Eigenschaften** waren:

- 2 Metaboliten (Phthalamid, Prochloraz-Desmimidazol) zugelassener Fungizide.
- 11 Fungizide waren zum Zeitpunkt der Probenahme in Deutschland nicht zugelassen (Diphenyl, Diphenylphenol-2, Fenarimol, Flusilazol, Hexachlorbenzol, Iprodion, Procymidon, Pyrifenox, Quinoxifen, Tolyfluamid, Vinclozolin).
- 35 Fungizide, die derzeit zur Verwendung zugelassen sind.

Die **Verbindung Anthrachinon** ist ein Vogelabwehrmittel (Repellent) und in den Tabellen und Abbildungen getrennt aufgeführt.

Unter den **17 gefundenen Verbindungen mit herbiziden Eigenschaften** waren:

- 1 Metabolit (AMPA) des Herbizids Glyphosat (das noch auf dem Markt ist)
- 4 Herbizide (Hexazinon, Methabenzthiozuron, Metoxuron, Norflurazon) waren zum Zeitpunkt der Probenahme in Deutschland nicht zugelassen.
- 12 Herbizide, die derzeit zur Verwendung zugelassen sind.

Die oben genannten Informationen sind in Tabelle 12 zusammengefasst

Tabelle 12. Gegenwärtiger rechtlicher Status* (1/12/2019) in Deutschland von allen gefundenen 94 Pestiziden, Metaboliten und Isomeren, die in allen Proben von Vegetation, Boden und Exkrementen gefunden wurden

Typ Pestizid	Gefundene Anzahl an Verbindungen	Zugelassen, einschließlich Metaboliten zugelassener Muttersubstanzen	Anzahl der Verbindungen, die nicht als Pestizid oder Biozid zugelassen sind, einschließlich Metaboliten nicht zugelassener Muttersubstanzen	Gesamtzahl der gefundenen Metaboliten
Insektizide, einschließlich Metaboliten, Isomere und 2 Akarizide	28	10	18	6
Fungizide, inkl. Metaboliten	48	37	11	2
Herbizide, inkl. Metaboliten	17	13	4	1
Anthrachinon	1		1	
Gesamt	94	60	34	9

* Quelle: Bundesamt für Verbraucherschutz und Lebensmittelsicherheit

Von den in Tabelle 12 aufgeführten, gefundenen Pestizide sind etwa 2/3 noch auf dem Markt. Unter allen 94 gefundenen Pestiziden sind 9 Metaboliten. Der rechtliche Status der gefundenen Pestizide ist in Abbildung 10 und in Abbildung 11 dargestellt.

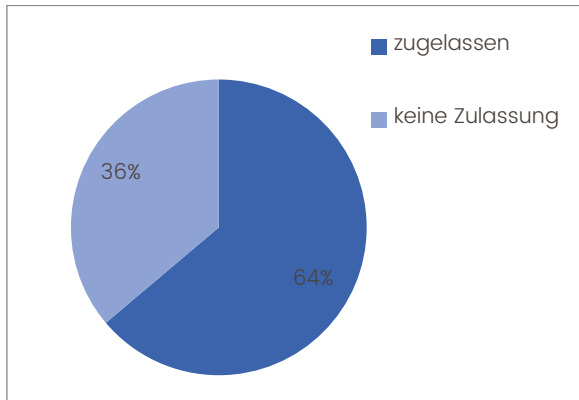


Abbildung 10. Rechtlicher Status der 94 gefundenen Verbindungen, einschließlich der Mutterverbindungen der Metaboliten

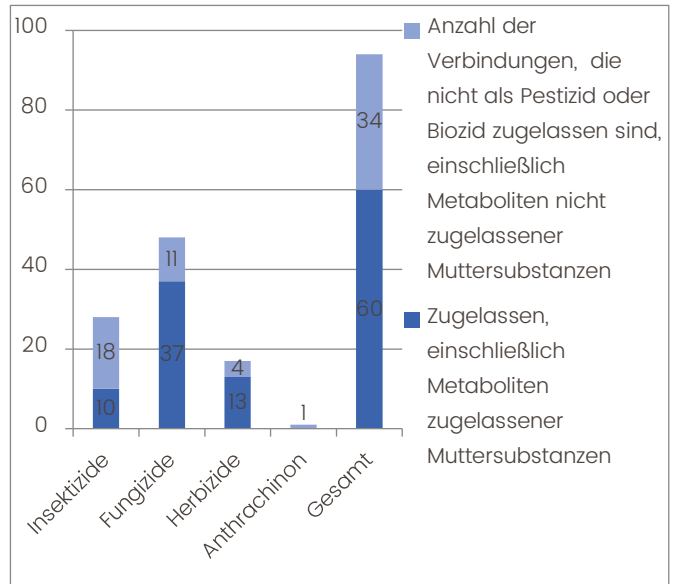


Abbildung 11. Rechtlicher Status aller gefundenen Pestizide, unterteilt in Insektizide, Fungizide, Herbizide und Anthrachinon

5.7 Verhältnis der Pestizidbelastung zu gemessenen Biomassen

Im Rahmen dieser Untersuchung wurden von uns keine Insektenfallen zur Bestimmung der Insektenbiomasse betrieben. Unsere Untersuchungen wurden an Messpunkten durchgeführt, an denen in der Gegenwart oder in der Vergangenheit standardisierte Malaise-Insektenfallen von der EVK betrieben wurden. Wie bereits in der Einleitung dieses Berichts dargestellt, konnten im Rahmen der Studie die möglichen kausalen Zusammenhänge des Insektenrückgangs mit Pestiziden nicht untersucht werden. Im Idealfall sollten für eine solche Untersuchung die MF aus demselben Jahr verwendet werden, in dem auch die Boden- und Vegetationsproben in denselben Intervallen für die chemische Analyse entnommen wurden. Diese Möglichkeit bestand bei dieser Untersuchung jedoch nicht, da die MF nicht jedes Jahr an jedem Standort stehen und die Probenahme für die chemische Analyse nur einmal durchgeführt wurde. In dieser Untersuchung könnten die Auswirkungen der Pestizidbelastung auf die Insektenfänge der MF durch

- eine kleine Anzahl von Verbindungen, die überall vorhanden sind (wie Diphenyl und Anthrachinon),

- eine einzigartige Kombination von anderen Pestiziden in jedem einzelnen Naturschutzgebiet beeinflusst werden.

Darüber hinaus gibt es weitere Faktoren, die die Entomofauna beeinflussen, wie z. B. Klimawandel, Managementmaßnahmen der Naturschutzgebiete usw. Um die Wechselwirkungen so vieler Chemikalien mit dem Rückgang der Insekten zu entschlüsseln, ist höchstwahrscheinlich ein großer Forschungsaufwand erforderlich. Mit einer großen Anzahl relativ homogener ähnlicher Naturschutzgebiete wäre das einfacher. Im Falle, dass die für den Insektenrückgang hauptsächlich verantwortlichen Substanzen in allen Naturschutzgebieten gefunden worden wären, wäre ein relativ einheitlicher Insektenrückgang zu erwarten. Im Falle, dass die einzigartigen Mischungen (die in jedem einzelnen Naturschutzgebiet gefunden wurden) für den Insektenrückgang verantwortlich wären, könnte eine zunehmende Variation der Insektenbiomasse zwischen den Naturschutzgebieten erwartet werden. Die in der Vegetation der Naturreservate vorhandenen Mischungen könnten in Abhängigkeit von verschiedenen Faktoren sogar zeitlich schwanken. Dadurch könnte es noch komplizierter werden, den genauen Einfluss von Pestiziden auf die Entomofauna zu verstehen.



Abbildung 12. Naturschutzgebiet Bislicher Insel (Kreis Wesel). Hier wurde von allen Naturschutzgebieten der höchste Pestizidgehalt im Boden gemessen (121,8 $\mu\text{g}/\text{kg}$ Boden-TS). Der Pestizidgehalt bei Brennnesseln (*Urtica dioica*) und Schilf (*Phragmites australis*) war nicht höher als an anderen Standorten

5.8 Genotoxizität, Kanzerogenität, LR50 und UQN von gefundenen Pestiziden

In Kapitel 4.10 wurden verschiedene Einschränkungen des Toxic Unit-Ansatzes erwähnt. Selbst wenn ein solcher Ansatz gewählt würde, gibt es doch viele starke Einschränkungen bei seiner Anwendung. Die Eigenschaften der einzelnen Pestizide spielen eine wichtige Rolle. Viele Eigenschaften von Pestiziden sind in Datenbanken zu finden. Es wurden jedoch 12 gravierende Mängel in den verfügbaren Informationen festgestellt, von denen einige bereits in Kapitel 4.10 diskutiert wurden:

- Datenbanken enthalten nur Informationen über die sogenannten 'Wirkstoffe'. In der landwirtschaftlichen Praxis werden nur kommerziell erhältliche Formulierungen verwendet, die auch viele andere synthetische Verbindungen enthalten, die die Wirkung der aktiven Substanz verbessern sollen. Datenbanken geben absolut keine
- Informationen über die Eigenschaften der kommerziellen Formulierungen, denen diese anderen Verbindungen zugesetzt werden. Selbst die Zulassungstests werden nur mit dem reinen Wirkstoff durchgeführt.
- Datenbanken enthalten unzählige Parameter jedes einzelnen Pestizids, die nicht bestimmt wurden, insbesondere ökotoxikologische Parameter.
- Die Datenbanken enthalten keine Informationen über mögliche synergistische Effekte bei gleichzeitigem Vorhandensein von mehr als einem Pestizid. Diese sind nur für sehr wenige Kombinationen von Pestiziden ermittelt worden (Jansen et al., 2017; Gilbert et al., 2019). Kanzerogenität und Genotoxizität können auch auf Mischungen bestimmter Pestizide zurückzuführen sein, während die einzelnen Komponenten möglicherweise keine solche Eigenschaft aufweisen.
- Datenbanken enthalten niemals Informationen über die Zeitabhängigkeit der Wirkungen von Verbindungen und über die Reversibilität oder die Irreversibilität der Rezeptorbindung in Testorganismen, obwohl diese Eigenschaft für die Langzeitwirkungen von Pestiziden in der Umwelt (und in unserem eigenen Körper) von entscheidender Bedeutung ist.
- Obwohl Datenbanken in der Regel die Namen der Hauptmetaboliten des Wirkstoffs enthalten, sind die Informationen über die toxischen Eigenschaften dieser Metaboliten fast nicht vorhanden.
- Die Informationen in den Datenbanken stammen zumeist aus Quellen der Industrie (Hersteller). Die Zuverlässigkeit dieser Informationen kann

nicht garantiert werden, wie z. B. im Fall von Glyphosat, wo die Tests aufgrund des kommerziellen Drucks korrumpiert wurden.

- Fakten zur Toxizität werden ohne ökologischen Kontext gegeben. Es ist erwiesen, dass Stressfaktoren die Anfälligkeit von Organismen für bestimmte Chemikalien tausendfach erhöhen können (Barmantlo et al., 2019). Da ökologischer Stress in Laborsituationen nicht zum Tragen kommt, sind diese Informationen nicht in Datenbanken enthalten.
- Im natürlichen Nahrungsnetz sind alle Organismen für ihre Ernährung auf andere
- Organismen angewiesen. Sogar sehr selektive Pestizide, die einen bestimmten
- Organismus nicht direkt betreffen, können ihn dennoch auslöschen, wenn sie seine Beutetiere oder Wirte beeinflussen. Ein Beispiel über die Auswirkungen von Pestiziden auf Feldlerchen gibt Boatman, 2004.
- Die Angaben zur Ökotoxizität beziehen sich nur auf einige wenige ausgewählte Organismen (von den Millionen, die in der Natur exponiert werden) und beinhalten nicht die Erholung von Testorganismen nach der Exposition und selten Informationen über Auswirkungen auf Fortpflanzung und Entwicklung.
- Sichere Schwellenwerte für toxische Verbindungen werden oft durch lineare Ableitung aus Experimenten mit höheren Konzentrationen abgeleitet. Dies ist jedoch nicht korrekt, da Dosis-Wirkungs-Beziehungen im Allgemeinen logarithmisch sind (Waddell, J. 2004).
- Endokrinschädliche Chemikalien können Organismen in sehr geringen Dosen beeinträchtigen (weniger als 1 µg/l), die von den traditionellen Konzepten der Toxikologie wie "die Dosis macht das Gift" nicht vorhergesagt werden (Vandenberg et al., 2012).
- Informationen über Reproduktionsbioassays der Nicht-Zielorganismen sind nur selten verfügbar. Wie in der Untersuchung von Gols (2020) gezeigt wurde, wirkt sich die Exposition des Ackerfalters (*Pieris brassicae*) gegenüber niedrigen Konzentrationen (bis 1 µg/kg Frischpflanzen) von Fipronil während der Larvenentwicklung bereits im adulten Stadium aus.

In Anhang 4 wurde ein Teil der verfügbaren Informationen zusammengefasst. Eine Übersicht über die Genotoxizität, Kanzerogenität und hormonschädliche Eigenschaften der 94 Pestizide, die in dieser Forschung gefunden wurden, ist in Tabelle 13 angegeben.

Tabelle 13. Anzahl der in dieser Untersuchung gefundenen Pestizide mit genotoxischen, karzinogenen und hormonschädlichen Eigenschaften (von den insgesamt 94 in dieser Untersuchung gefundenen Pestiziden)

Eigenschaft	Anzahl der gefundenen Pestizide mit der entsprechenden Eigenschaft*	Quelle der Daten	Gruppe(n) von Pestizid(en)
Genotoxisch	7	IUPAC	Insektizide, Fungizide, Herbizide
Möglicherweise genotoxisch	8	IUPAC	Insektizide, Fungizide, Herbizide
Unvollständige oder keine Daten zur Genotoxizität	77	IUPAC	Die meisten Insektizide, Fungizide, Herbizide
Nachgewiesene Abwesenheit von Genotoxizität	0	IUPAC	Nicht zutreffend
Karzinogen	17	IUPAC/PAN	Viele Insektizide, Fungizide, Herbizide
Möglicherweise karzinogen	15	IUPAC/PAN	Viele Insektizide, Fungizide, Herbizide
Möglicherweise karzinogen, krebserzeugend, genotoxisch & möglicherweise genotoxisch	46	IUPAC/PAN	Viele Insektizide, Fungizide, Herbizide
Endokrinschädlich oder möglicherweise hormonschädlich	30	IUPAC/PAN	Viele Insektizide, Fungizide, einige Herbizide

* s. Anhang 4

Aus Tabelle 13 ist ersichtlich, dass von den 94 Pestiziden, die in dieser Studie gefunden wurden, die Genotoxizität von 77 Pestiziden (82 %) aufgrund fehlender Daten nicht bestimmt werden konnte. Ferner gab es unter den 94 Pestiziden keine Pestizide, von denen nachgewiesen wurde, dass sie nicht genotoxisch sind. Darüber hinaus gibt es 32 Pestizide (34 %), die krebserregend sind oder bei denen der Verdacht besteht, dass sie krebserregend sind, und 30 Pestizide (33 %), die endokrinschädlich oder möglicherweise endokrinschädlich sind. Insgesamt die Hälfte der 94 gefundenen Pestizide sind erwiesenermaßen oder vermutlich krebserregend oder erwiesenermaßen oder vermutlich genotoxisch.

Leider sind die Eigenschaften Genotoxizität, Kanzerogenität und Hormonschädlichkeit starke Indikatoren für die Tatsache, dass viele der 94 gefundenen Pestizide wahrscheinlich irreversible Rezeptorbindungen in den Testorganismen aufweisen oder über andere Mechanismen chronische Auswirkungen auf Organismen haben. Diese Tests werden oft mit Versuchstieren (Säugetieren) durchgeführt, um Informationen über die Toxizität für den Menschen zu sammeln, sodass man zu dem Schluss kommen muss, dass die Risiken für andere Organismen vergleichbar (!) sein könnten. Dies bedeutet, dass es möglich ist, dass mindestens die Hälfte dieser 94 Pestizide eine irreversible Rezeptorbindung und infolgedessen kumulative zeitabhängige Wirkungen auf betroffene Organismen haben.

Die spezifischen Eigenschaften von Pestiziden sind wichtige Indikatoren für ihre ökologische Wirkung. In Tabelle 14 sind einige relevante toxikologische Zahlen von Pestiziden aufgeführt, die in dieser Untersuchung gefunden wurden.

Tabelle 14. Toxikologisch relevante Daten zu spezifischen Pestiziden, die in dieser Untersuchung gefunden wurden

Spezifische Eigenschaften und ökotoxikologische Endpunkte von Pestiziden mit Einheit	Wert	Pestizidname	Quelle der Daten	Kategorie des Pestizids
Minimal LR50 (g/ha) mit <i>Typhlodromus pyri</i>	0,0029	Cypermethrin	IUPAC	Insektizid
Maximum LR50 (g/ha) mit <i>Typhlodromus pyri</i>	7130	Fluopicolid	IUPAC	Fungizid
AA-EQS (Oberflächenwasser) Mindestwert (µg/l)	3,1 x 10 ⁻⁶ (3,1 pg/l)	Deltamethrin	Niederländischer Atlas der Pestizide in Oberflächen-gewässern*	Insektizid/ Veterinärmedizin
AA-EQS (Oberflächenwasser) Höchstwert (µg/l)	79	AMPA	Niederländischer Atlas der Pestizide in Oberflächen-gewässern*	Metabolit von Glyphosat
Degradations- (Umwandlungs-) Zeit minimaler Wert (Tage)	1,4	Heptenophos	IUPAC	Insektizid
Degradations- (Umwandlungs-) Zeit, Maximalwert (Tage)	Bis zu 9585	Fluquinconazol	IUPAC	Fungizid
Dampfdruck (minimal)	1,24 x 10 ⁻⁶	Deltamethrin	IUPAC	Insektizid
Dampfdruck (mPa)	>1	Heptenophos, Chlorpropham, Pendimethalin, Triallat, Hexachlorbenzol, Diphenyl, Phenylphenol-2, HCH, Aldrin, Thiofanox, Pyrimethanil, Metoxuron	IUPAC	Verschiedene Fungizide, Herbizide, Insektizide

* www.bestrijdingsmiddelenatlas.nl

Tabelle 14 zeigt, dass die gefundenen Pestizide eine Vielzahl von toxikologisch relevanten Eigenschaften aufweisen. Die akute Toxizität für terrestrische Nicht-Zielarthropoden wird oft durch den LR50-Wert ausgedrückt, der die Menge einer Verbindung (in g/ha) angibt, die erforderlich ist, um 50 % der Testorganismen (Arthropoden) innerhalb von 2 oder 3 Tagen abzutöten (s. 4.8 und 4.10). Normalerweise wird dieser Test nur für zwei Referenz-Prüforganismen durchgeführt: eine Raubmilbe und eine parasitäre Wespe (Braconidae). Es ist zu

erforschen, ob bestimmte Mengen einer Verbindung (unter Laborbedingungen) das Potenzial haben, nützliche terrestrische Organismen abzutöten. Leider ist dieser Wert für viele Verbindungen unbekannt, und wenn er bestimmt wird, wird er lediglich nach 24 oder 48 Stunden Exposition bestimmt. Die Zeitabhängigkeit wäre nur sichtbar, wenn Wirkungen nach längeren Zeiträumen untersucht würden. Aus Tabelle 14 ist auch ersichtlich, dass Cypermethrin den niedrigsten LR50-Wert aufweist, was bedeutet, dass die Substanz für den verwendeten Testorganismus (*Typhlodromus pyri*) am stärksten toxisch (von den 94 gefundenen Pestiziden) und Fluopicolid am wenigsten toxisch für die spezifischen verwendeten Testorganismen ist. Der Unterschied zwischen beiden Verbindungen beträgt den Faktor von 2,45 Millionen. Die Insektizide Cyfluthrin und Etofenprox, die in der Vegetation gefunden wurden (von Tote Rahm und Rothaarkamm bei Latrop), haben beide einen LR50 von 0,42 g/ha und das Insektizid Imidacloprid 0,022 g/ha (s. Anhang 4). In Egelsberg¹ wurde in der Vegetation (Winterweizen) das Insektizid Cypermethrin mit einem LR50 von 0,0029 g/ha gefunden. Die Konzentrationen dieser Insektizide in der Biomasse können zur Berechnung der pro Hektar vorhandenen Insektizidmengen verwendet werden, wenn die Biomasse der Vegetation pro ha bekannt wäre. Die Biomasse der untersuchten Gebiete wurde nicht gemessen. Wenn man davon ausgeht, dass die Biomasse der Vegetation zwischen 500–5000 kg Trockensubstanz pro ha liegt, ist es wahrscheinlich, dass die Menge der vorhandenen Insektizide unter dem LR50-Wert für akute tödliche Wirkungen liegt. Gleichzeitig scheinen jedoch chronische Effekte auf die Entomofauna unvermeidlich zu sein (die genauso tödlich sein können).

In der Vergangenheit haben die Behörden den toxischen Eigenschaften von Pestiziden in der aquatischen Umwelt große Aufmerksamkeit geschenkt. Für das aquatische Ökosystem wurde der Annual Average Environmental Quality Standard (AA-EQS) als Schwellenwert eingeführt. Zur Beurteilung der Oberflächenwasserqualität wird meist der AA-EQS verwendet. Die AA-EQS Werte im Anhang wurden aus 5 Quellen erhalten, wie in Anhang 4 erläutert. Sie variieren von 3,1 pg/l Wasser (für Deltamethrin) bis 79 µg/l (für AMPA), was etwa dem 25-Millionenfachen entspricht. Trotz des "harmlosen" Wertes für AMPA gibt es viele Publikationen, die darauf hinweisen, dass es einen starken Einfluss auf verschiedene Organismen hat. Die Konzentrationen dieser Verbindung in der Umwelt sind nach vielen Jahren der weit verbreiteten Anwendung auch entsprechend hoch, bis zu vielen mg/kg landwirtschaftlicher Böden.

Aus Tabelle 14 sind auch die enormen Unterschiede zwischen den Pestiziden ersichtlich. Deltamethrin ist beispiellos toxisch für Wasserorganismen, und Fluquinconazol ist extrem persistent. Fluquinconazol wird fast nicht in

Metaboliten umgewandelt. Deltamethrin hat jedoch einen niedrigen Dampfdruck. Viele Verbindungen haben einen Dampfdruck, der eine Million Mal höher ist als der von Deltamethrin.

Im Anhang 4 ist auch der Dampfdruck aller Verbindungen angegeben, der die Verdunstung (oder Sublimation) von Pestiziden auf dem Feld beeinflusst. Es fällt auf, dass 4 der 12 chemischen Verbindungen mit einem Dampfdruck von mehr als 1 mPa zu den zehn häufigsten, in Naturschutzgebieten gefundenen Pestiziden gehören. Auffällig ist auch, dass zwei Verbindungen in der Liste der Verbindungen mit hohem Dampfdruck fehlen (Tabelle 14). Es handelt sich um Diphenylamin und Anthrachinon. Diphenylamin hat einen Dampfdruck von 0,852 mPa, sodass es auch leicht über die Atmosphäre transportiert werden kann. Anthrachinon hat im Gegensatz dazu einen niedrigen Dampfdruck von 5×10^{-3} mPa, sodass es offenbar eine andere Transportmöglichkeit als Verdampfung oder Sublimation haben muss. Anthrachinon trägt 35,4 % zur Gesamtkonzentration der Pestizide bei, die im durchschnittlichen Boden gefunden werden und 7,4 % in der durchschnittlichen Vegetation der Naturschutzgebiete mit MF.

Auch die oft diskutierte 'Degradation Time' (DT) wird angegeben. Dieser Parameter (ausgedrückt in Tagen) zeigt nicht an, dass ein Pestizid verschwunden ist, sondern dass die Muttersubstanz zu Metaboliten oder Konjugaten geworden ist, die in der Regel nicht gemessen werden. Im Falle einiger Pestizide kann es Dutzende von Metaboliten mit verschiedenen Eigenschaften geben. Diese Metaboliten können weniger toxisch als die Muttersubstanz, aber auch toxischer sein. Da der Abbau einer Verbindung von vielen Faktoren wie Temperatur, pH-Wert, Bodenart und mikrobieller Aktivität abhängt, enthalten Datenbanken in der Regel sehr unterschiedliche Werte für die DT. Viele Verbindungen zeigen, einmal vom Boden aufgenommen, auch nach vielen Jahren kaum Abbau oder Umwandlung.

Im Rahmen dieser Studie sind die Eigenschaften der am häufigsten vorkommenden Pestizide von besonderer Bedeutung.

- Anthrachinon (Repellent)
- Diphenyl (Fungizid)
- Chlorpropham (Herbizid)
- Diphenylamin (Insektizid)
- Phthalimid (Metabolit des Folpet-Fungizids)
- Pendimethalin (Herbizid)
- Prosulfocarb (Herbizid)

Einige Eigenschaften dieser Pestizide sind in Tabelle 15 aufgeführt.

Tabelle 15. Ausgewählte relevante Eigenschaften bestimmter Pestizide, die in dieser Untersuchung gefunden wurden

Name	AA-EQS aquatisch (µg/l)	Durchschnitt- liche Konzen- tration im Boden (µg/kg TS)	Durchschnitt- liche Konzen- tration in der Vegetation (µg/kg TS)	Präsenz in Vege- tations- proben (%)	LR50 terres- trische Arthropoden (g/ha)	Geno- toxisch	Krebser- zeugend
Anthrachinon	0,075	8,95	3,83	67,7	Keine Daten	Unbekannt	IUPAC: möglich; PAN: Ja
Biphenyl/ Diphenyl	1,5	6,62	13,2	100	Keine Daten	Unbekannt	Nicht aufgeführt
Chlorpropham	4	0,5	2,79	83,9	Keine Daten	Unbekannt	Unbekannt
Diphenylamin	1,2	0,07	4,18	71,0	Keine Daten	Unbekannt	Unbekannt
Phthalimid	16,5	0,49	3,42	61,3	Keine Daten	Nicht aufgeführt	Unbekannt
Pendimethalin	0,018	0,05	8,77	74,2	3800 (38 % Mortalität)	Unbekannt	PAN: Mögliches Karzinogen
Prosulfocarb	0,34	0,09	4,16	80,6	41,8	Unbekannt	Nein

Unter Berücksichtigung der Tatsache, dass sich der größte Teil der Entomofauna von Pflanzen ernährt, sollten Pestizid-Schwellenwerte für die Vegetation verwendet werden, um die ökologischen Auswirkungen der Pestizidbelastung zu verstehen. Solche Schwellenwerte für die Vegetation sind jedoch in den verwendeten Datenbanken nicht angegeben. Die einzige Alternative wäre ein Vergleich der gemessenen Konzentrationen in (frischen) Pflanzen mit dem aquatischen AA-EQS. Die in der Vegetation gefundenen Durchschnittskonzentrationen sind für alle Verbindungen, mit Ausnahme von Chlorpropham, höher als die AA-EQS. Für Anthrachinon beträgt der Unterschied einen Faktor 51 und für Pendimethalin sogar einen Faktor 487. Es ist zu beachten, dass aquatische EQS in der Toxikologie niemals auf terrestrische Substrate wie Pflanzen angewandt werden. Wie bereits erläutert, sollten alle Daten sorgfältig behandelt werden, da toxikologische Daten aus verschiedenen Gründen einen hohen Grad an Unsicherheit aufweisen (s. weiter oben in diesem Kapitel).

Im Alltag wird oft angenommen, dass nur Insektizide gegen Insekten und Fungizide nur gegen Pilze wirken können. In der toxikologischen Realität ist diese Annahme jedoch nicht korrekt. Pestizide haben unterschiedliche Wirkungsweisen. Einige Fungizide sind darauf ausgerichtet, bestimmte Enzyme oder Stoffwechselprozesse zu blockieren, die für Insekten, Säugetiere und auch Pflanzen entscheidend sind. Auf die Wirkungsweisen wird in 5.9 näher eingegangen. Darüber hinaus sind alle Organismen, die im oder über dem Boden leben, Teil der Nahrungskette. Wenn ein Teil der Nahrungskette unterbrochen wird, können auch die anderen Organismen verschwinden. Aufgrund der

enormen Komplexität der Nahrungskette und der astronomischen Anzahl von Wechselwirkungen aller Organismen können die Auswirkungen der 94 gefundenen Pestizide auf die Nahrungskette im Allgemeinen und auf die Insektenpopulationen im Besonderen nicht mit Sicherheit berechnet, sondern nur auf der Grundlage der begrenzten verfügbaren ökotoxikologischen Daten bewertet werden. Indem die Wirkungsweisen und die Dosis-Zeit-Wirkungs-Beziehungen der einzelnen Pestizide getrennt voneinander betrachtet werden, kann die Wahrscheinlichkeit von Wirkungen jedoch deutlicher gemacht werden.

5.9 Wirkungsweise

Der Begriff "Wirkungsweise" beschreibt den Mechanismus, mit dem ein Pestizid seine Hauptfunktion erfüllt (IUPAC, 2020). In Tabelle 16 wird die Wirkungsweise einer Reihe von häufig vorkommenden Pestiziden angegeben.

Tabelle 16. Wirkungsweise (Mode of Action) der am häufigsten in Vegetationsproben gefundenen Pestizide (Daten der IUPAC)

Name	Pestizid-Typ	Wirkungsweise	Beispiele für betroffene Organismen
Anthrachinon	Repellent	Verursacht Würgereiz bei Vögeln und reduziert Vogelfraß vom Saatgut	Seine mögliche Kanzerogenität betrifft alle Tiere
Biphenyl/ Diphenyl	Fungizid	Hemmt Sporulation, Lipidperoxidation	Die Lipidperoxidation ist für alle Pilze (Fungi) sowie für Tiere und Menschen von entscheidender Bedeutung
Chlorpropham	Herbizid, Pflanzenwachstumsregulator	Mitose-Inhibitor, vorwiegend von Wurzeln aufgenommen	Mitose ist eine Art der Zellteilung und ein entscheidender Prozess für alle Pflanzen und Tiere
Diphenylamin	Insektizid, Fungizid, Pflanzenwachstumsregulator	Ein Inhibitor der Polyen- und Isopren-Biosynthese	Pflanzen, Bakterien, Cyanobakterien, Algen, Insekten
Phthalimid (Metabolit von Folpet)	Metabolit/ Fungizid	Folpet (die Muttersubstanz) wirkt, indem es die normale Zellteilung vieler Mikroorganismen hemmt. Multi-Site-Aktivität	Die chemische Essenz der Zellteilung in lebenden Organismen ist identisch oder ähnlich
Pendimethalin	Herbizid	Selektiv, von Wurzeln und Blättern aufgenommen. Hemmung von Mitose und Zellteilung. Hemmung der Mikrotubuli-Assemblierung.	Mitose ist ein entscheidender Prozess für alle Pflanzen und Tiere
Prosulfocarb	Herbizid	Selektiv, von Blättern und Wurzeln aufgenommen. Inhibitor der Lipidsynthese.	Lipide (Fette) sind ein wesentlicher Bestandteil aller lebenden Organismen

Aus Tabelle 16 ist ersichtlich, dass die Wirkungsweise aller Pestizide für die Zielgruppe der Organismen nicht ausschließlich selektiv ist. Es erscheint jedoch verständlich, dass Landwirt*innen die Pilzkrankheiten nicht mit einem Fungizid abtöten wollen, das auch die Pflanzen angreift. Die selektiven Eigenschaften von kommerziell erhältlichen Formulierungen können auf dem Zeitpunkt, auf der Exposition, der Penetration und anderen Faktoren beruhen. Die Tabelle zeigt, dass Wirkungen von Fungiziden und Herbiziden auf die Entomofauna sehr wohl zu erwarten sind. Diese Tatsache wird durch den niedrigen Wert des oben erwähnten LR50 für viele Fungizide und Herbizide bestätigt. Für Prosulfocarb beträgt dieser Wert nur 41,8 g/ha. Tabelle 16 zeigt nur einen kleinen Teil der möglichen Wirkungsweise einer Reihe von Pestiziden. Wie bei anderen Parametern, wie z. B. LR50, stellt die Wirkungsweise eher einen Hinweis dar als eine Vorhersage für die Auswirkungen auf Insekten, die durch die Exposition einer Verbindung verursacht werden. Organismen können mit der Zeit konstanten Konzentrationen von Chemikalien oder schwankenden Konzentrationen oder aber intermittierenden und variablen Konzentrationen ausgesetzt sein. In der Umwelt finden sich häufig unterschiedliche Expositionsmuster und zeitlich schwankende Konzentrationen. Und in der Ökotoxikologie gibt es starke Hinweise darauf, dass bei Giftstoffen die Dosis-Zeit-Wirkungs-Beziehungen und Stressfaktoren eine wichtige Rolle für die Auswirkungen auf Organismen spielen.

5.10 Dosis-Zeit-Wirkungs-Beziehungen

Die derzeitigen Zulassungsverfahren und -standards für Pestizide gehen davon aus, dass es für jede Verbindung eine duldbare Tagesdosis (ADI) gibt. Die ADI ist eine Schätzung der Menge einer Substanz, die eine Person während ihres Lebens täglich ohne nennenswerte schädliche Auswirkungen einnehmen kann (WHO, 1987).

Dieser Ansatz geht von einer ähnlichen Dosis-Wirkung-Beziehung für alle chemischen Verbindungen aus.

Leider ist dies nicht korrekt, aber wegen kommerzieller Interessen werden grundlegende toxikologische Gesetze von den Gesetzgebern und Regulierungsbehörden ignoriert (Samwel-Mantingh, Tennekes & Buijs, 2018).

Die dosis- und zeitabhängigen Wirkungen der Neonicotinoid-Insektizide Imidacloprid und Thiacloprid wurden 2009 von Francisco Sánchez-Bayo für Arthropoden beschrieben (Sanchez-Bayo, 2009). Die Wirkungen waren nicht nur von der Dosis, sondern auch von der Dauer der Exposition abhängig. Es zeigte sich auch, dass die für die schädliche Wirkung erforderliche Gesamtdosis (ausgedrückt durch das Produkt von C und T) umso geringer ist, je niedriger die Expositionskonzentration ist (s. Tabelle 17).

Tabelle 17. Mortalität von Arthropoden aufgrund der Exposition gegenüber Neonicotinoid-Insektiziden (Sanchez-Bayo, 2009)

Modellorganismus	Testverbindung	Konzentration (C) in µg/l	Zeit bis zu 50 % Mortalität (T) in Tagen	C x T Produkt in µg.l ⁻¹ .Tage
<i>Cypridopsis vidua</i>	Imidacloprid	4	5,2	20,8
		16	3,0	48
		64	3,3	211,2
		250	2,3	575
		1000	2,0	2000
		4000	0,9	3600
<i>Daphnia magna</i>	Imidacloprid	750	69,7	52275
		2220	18,6	41292
		6700	15,0	100500
		20000	18,4	368000
		60000	3,0	180000
<i>Sympetrum striolatum</i>	Thiacloprid	7,2	20,6	148,3
		8,0	17,2	137,6
		12,7	13,0	165,1
		113,3	3,2	362,6

Dieses Phänomen impliziert, dass selbst die Exposition mit der kleinsten Konzentration einer Verbindung, die diese Eigenschaft aufweist (wie die Neonicotinoid-Insektizide, Dieldrin und Boscalid, die in dieser Forschung gefunden wurden), mit der Zeit schädliche Auswirkungen auf Insekten hat. Die Dosis-Zeit-Wirkungs-Beziehung der meisten Pestizide ist nicht geklärt, da die derzeitige toxikologische Forschung nur darauf abzielt, einen NOAEL-Wert (No-Observed Adverse Effect Level) als Grundlage für die Berechnung der duldbaren Tagesdosis (Acceptable Daily Intake, ADI) für den Menschen festzulegen. Dosis-Zeit-Wirkungs-Beziehungen werden fast immer außer Acht gelassen. Leider bedeutet dies, dass für chemische Verbindungen, die eine zeitabhängige Wirkung haben, der offizielle ADI und NOEL keine langfristige Sicherheit für den Menschen bieten.

Dosis-Wirkungs-Beziehungen können wie folgt klassifiziert werden (Samwel-Mantingh et al., 2018):

- A. Verbindungen mit dosisabhängiger Wirkung und einem Schwellenwert, die nicht irreversibel mit Bestandteilen des Körpers (sog. Rezeptoren) interagieren und für die eine ADI festgelegt werden kann. **Unter der ADI treten auch bei langen Expositionszeiten keine Schäden auf. Die Zulassung kann gerechtfertigt sein, wenn auch die anderen Zulassungsbedingungen, wie Abbaubarkeit und keine Akkumulation in der Nahrungskette erfüllt werden können.**
- B. Verbindungen mit dosis- und zeitabhängiger Wirkung ohne Schwellenwert, die mit Bestandteilen des Körpers irreversible Wechselwirkungen eingehen, die zu einer Akkumulation unerwünschter Wirkungen führen.

Das Produkt aus Tagesdosis d und Expositionsdauer (bis zum Auftreten einer schädlichen Wirkung) t ist konstant: **$d \cdot t = \text{konstant}$** . Diese Dosis-Zeit-Wirkungs-Beziehung wird als die Habersche Regel bezeichnet. Diese Verbindungen zeigen eine kumulative Toxizität, und es ist nicht möglich, dafür eine ADI zu berechnen. Kumulative Wirkungen bedeuten nicht notwendigerweise, dass sich die Verbindung selbst akkumuliert. Es ist wahrscheinlich, dass solche Verbindungen zu einer chronischen Störung des Ökosystems führen. Ein Beispiel aus den 94, in unserer Forschung gefundenen Pestizide, ist Permethrin.

- C. Verbindungen mit dosis- und zeitabhängiger Wirkung ohne Schwellenwert, die irreversible Wechselwirkungen mit Bestandteilen des Körpers eingehen, deren schädigende Wirkung sich nicht nur akkumuliert, sondern sich auch mit der Zeit verstärkt. Diese Dosis-Zeit-Wirkungs-Beziehung wird heute als Druckrey-Küpfmüller-Gleichung bezeichnet und lässt sich mathematisch durch die Gleichung $d \cdot t^n = \text{konstant}$ darstellen, wobei $n > 1$ ist. Die Gleichung erklärt die schädliche Wirkung von sehr niedrigen Expositionskonzentrationen (d) eines Giftes nach langen Expositionzeiten (t). Da der Faktor n ein Exponentialfaktor ist, wird bei langen Expositionzeiten die für die Wirkung erforderliche Dosis sehr klein. Diese chemischen Verbindungen zeigen eine kumulative Toxizität, und es ist nicht möglich, dafür eine ADI zu berechnen. Es ist wahrscheinlich, dass diese Verbindungen zu chronischen Störungen des Ökosystems führen. Beispiele unter den 94, in dieser Forschung gefundenen Verbindungen, sind Imidacloprid und Boscalid.
- D. Verbindungen mit einer ungeklärten (oder unveröffentlichten) Dosis-Zeit-Wirkungs-Beziehung. Wenn diese Verbindungen auf dem Markt zugelassen werden, sind alle möglichen Konstellationen zu erwarten. Mit einigen Ausnahmen ist dies bei fast allen 94, in dieser Studie gefundenen Pestizid-Verbindungen der Fall.

Das Verständnis der Dosis-Zeit-Wirkungs-Beziehungen ist für die Festlegung von Standards für zulässige Konzentrationen von Pestiziden unerlässlich. Angesichts der Tatsache, dass Dosis-Zeit-Wirkungs-Beziehungen bei der Herstellung von NOAEL, LC50, LD50 oder LR50 völlig ignoriert wurden, kann von einem Vertrauen in die Unschädlichkeit von chemischen Verbindungen für Insekten, die zu den Kategorien B, C und D gehören, selbst in Konzentrationen weit unter dem LR50 für terrestrische Insekten keine Rede sein. Insbesondere wegen der zeitabhängigen Ausprägung der Pestizidwirkungen ist diese Frage von entscheidender Bedeutung für das Verständnis chronischer Veränderungen in unserem Ökosystem. Ein Video über diesen komplexen Sachverhalt ist verfügbar (Tennekes, 2020).

DISKUSSION

der Forschung



KAPITEL 6

Diskussion

6.1 Beurteilung der Hypothesen

- Die erste der beiden Hypothesen dieser Untersuchung lautet, dass Pestizide in der Vegetation und im Boden von Naturschutzgebieten gefunden werden können. Diese Hypothese wird durch alle in Anhang 5 dargestellten Messergebnisse bestätigt. Es gab kein einziges Naturschutzgebiet, kein einziges Referenzgebiet und keine Pufferzone, in der keine Pestizide gefunden wurden.
- Die zweite Hypothese ist, dass "Pestizide in der Umwelt Einfluss auf den Rückgang von Insekten innerhalb von Naturschutzgebieten haben", konnte nicht für alle Gebiete beurteilt werden (s. Kapitel 5.7). Auf der Grundlage der LR50-Werte von 4 gefundenen Insektiziden war es wahrscheinlich, dass die Vegetation in vier Gebieten toxische Auswirkungen auf Insekten hat. Für alle anderen Gebiete konnten die Auswirkungen nicht beurteilt werden, da für die meisten gefundenen Pestizide keine LR50-Werte vorlagen.

Für die Bewertung ihrer Auswirkungen auf die biologische Vielfalt könnte in der zukünftigen Forschung anstelle von (oder zusätzlich zu) Konzentrationen die chronische Toxizität der nachgewiesenen Pestizide in Betracht gezogen werden. In diesem Fall sollte eine Quelle zuverlässiger Toxizitätsdaten für auf der Vegetation lebende Insekten ermittelt werden. Die von uns verwendeten Datenbanken enthalten für die Mehrheit der terrestrischen Nicht-Ziel-Insekten keine solchen Daten. Mehr oder weniger vollständige Toxizitätsdaten sind nur für die aquatische Umwelt verfügbar. Es kann untersucht werden, inwieweit diese Daten zur aquatischen Toxizität für die Bewertung der Toxizität von kontaminierten Pflanzen für Insekten geeignet sind.

Insgesamt wurden 94 verschiedene Pestizide in den drei Kategorien von Gebieten gefunden. In den Naturschutzgebieten wurden 53 Pestizide gefunden (Tabelle 5). Aus Fehler! Verweisquelle konnte nicht gefunden werden. ist ersichtlich, dass 45-50 % der in den Naturschutzgebieten mit MF gefundenen Pestizide Fungizide waren, wie Diphenyl, Phthalimid, Phenylphonol-2. Auch das Repellent Anthrachinon wurde in der Mehrzahl der Vegetations- und Bodenproben nachgewiesen (Anhang 6). Die Konzentrationen der einzelnen Pestizide in der Vegetation betragen 1,43-61,00 µg/kg Trockensubstanz und im Boden 1-50,94 µg/kg Boden (Anhang 5). Geiger et al. (2010) analysierten mittels

statistischer Analysen die Rolle von Insektiziden, Herbiziden und Fungiziden beim Rückgang der Biodiversität. Von den 13 untersuchten Komponenten der intensiven Landwirtschaft hatte der Einsatz von Pestiziden, insbesondere von Insektiziden und Fungiziden, die konsistentesten (statistisch signifikanten) negativen Auswirkungen auf die Artenvielfalt von Pflanzen, Karabiden und bodennistenden Ackerlandvögeln sowie auf das Potenzial der biologischen Schädlingsbekämpfung.

Betrachtet man die 21 verfügbaren LR50-Werte der insgesamt 48 gefundenen Fungiziden, so haben 13 von ihnen einen Wert von weniger als 100 g/ha und nur ein Herbizid (Prosulfocarb) weist eine so hohe Toxizität für LR50 Testorganismen auf (s. Anhang 4). Eines der Fungizide, Fluxapyroxad, hat sogar einen LR50 Wert von 0,128 g/ha (auf die Raubmilbe *Typhlodromus pyri*). Fluxapyroxad wurde in zwei Naturschutzgebieten gefunden (s. Anhang 6). Prosulfocarb wurde in 80 % der Vegetationsproben in Naturschutzgebieten mit MF gefunden.

In der Vegetation von Naturschutzgebieten waren 29 % der insgesamt gefundenen Pestizide Herbizide, und im Boden waren es 40,9 %. Von den Pestiziden, die in der Vegetation gefunden wurden, waren 38,7 % Insektizide, im Boden 27,3 %. Vergleicht man diese Ergebnisse mit den Ergebnissen von Hofmann et al. (2019) aus ihrer Untersuchung von Baumrinde in Deutschland, so fällt auf, dass die zehn häufigsten zwei der gleichen Verbindungen enthalten, nämlich Pendimethalin und Prosulfocarb, dass sie aber auch DDT, Lindan, Glyphosat, Prothioconazol-desthio in mehr als 50 % der Proben fanden. In unserer Untersuchung waren die Häufigkeiten dieser Verbindungen in den Vegetationsproben und auch ihre Konzentrationen viel niedriger, während die LOQ vergleichbar war. Möglicherweise reichert Baumrinde Pestizide viel stärker an als Kräuterpflanzen. Die Gesamtkonzentration aller Pestizide in der Baumrinde lag in ihrer Untersuchung zwischen 6-1748 µg/kg Trockensubstanz und war im Durchschnitt um den Faktor 7 höher (364 µg/kg) als das, was wir in unserer Studie fanden (51,6 µg/kg). In unserer Studie wurden mehr Pestizide analysiert (664 statt >500 Pestizide bei Hofmann et al.). Die 8 Proben, die in unserer Untersuchung von Bäumen (kleine Äste mit Blättern) genommen wurden, enthielten einen 49,4 % höheren Gehalt an Pestiziden als die Kräuter. Es kann angenommen werden, dass Bäume mehr Pestizide absorbieren als Kräuter und dass Baumrinde in diesem Zusammenhang besondere Eigenschaften hat.

Die Pestizidkonzentrationen in der Vegetation, abhängig von den Feldarbeiten, die in der Nähe durchgeführt werden, und von den Wetterbedingungen können schwanken. In dieser Studie war es nicht möglich, die Kontamination der Vegetation und des Bodens während des ganzen Jahres zu überwachen. Es kann nicht ausgeschlossen werden, dass die Pestizidkonzentrationen während des

Jahres schwanken. In unserer Untersuchung haben wir aus finanziellen Gründen die Vegetation auch nicht auf Glyphosat und AMPA analysiert. Alle Standorte, die in dieser Forschung untersucht wurden, sind ausgewertet und beurteilt worden. Diese "Standortbewertung" ist vor allem für die verantwortlichen Manager*innen der einzelnen Naturschutzgebiete von Bedeutung und weniger für die Öffentlichkeit. Deshalb wurde diese Standortevaluation als Anhang aufgenommen (Anhang 7).

6.2 Dosis-Zeit-Wirkungs-Beziehungen

Zu den eher heterogenen Pufferzonen gehört das Moseltal mit Weinanbau. Die Böden enthalten etwa doppelt so viele verschiedene Pestizide wie in den Naturschutzgebieten (Tabelle 6), die Konzentrationen in der Vegetation sind allerdings um einen dramatischen Faktor 532 und für den Boden um einen Faktor 958 höher. Die Wirkung des Insektenrückgangs dürfte in diesen Pufferzonen stärker ausgeprägt sein, obwohl in der Toxikologie lineare Beziehungen zwischen Dosis und Wirkung selten sind. Bei Verbindungen mit dosis- und zeitabhängiger Wirkung ohne Schwellenwert, die irreversible Wechselwirkungen eingehen, könnte bei einer 1000-fach erhöhten Konzentration die Zeit bis zur gleichen Wirkung nur wenige Tage kürzer sein (Tennekes und Sanchez-Bayo, 2011). In ihrer Publikation wird erläutert, welcher Mechanismus dazu führt, dass bei einer dauerhaften Exposition gegenüber Imidacloprid bei einer 1000-fach niedrigeren Konzentration die gleiche tödliche Wirkung auf *Cypridopsis vidua* (Zebra-Muschelkrebs) in 5,2 Tagen statt in 0,9 Tagen eintritt. Liess, Carsten und von der Ohe (2005) veröffentlichten, dass nach einer einstündigen Exposition mit dem Insektizid Fenvalerat, (ein Pyrethroid), in Konzentrationen, die bis zu 10.000-fach unter der LC50 liegen, eine Verzögerung der Entwicklung der Köcherfliege *L. lunatus* verursacht wird. Diese Beobachtung bestätigt die irreversible Rezeptorbindung dieses Insektizids.

In Tabelle 13 ist zu lesen, dass die Genotoxizität und die Kanzerogenität (mögliche Indikatoren für die irreversible Rezeptorbindung) für die Mehrzahl der 94 in dieser Untersuchung gefundenen Pestizidrückstände unbekannt sind. Wenn man bedenkt, dass von diesen 94 Rückständen die Hälfte kanzerogen/genotoxisch oder möglicherweise kanzerogen/genotoxisch sind und diese Eigenschaften bei den anderen Substanzen unbekannt sind, ist es wahrscheinlich, dass viele der überall in Naturschutzgebieten gefundenen Substanzen irreversible Rezeptorbindungen und damit akkumulative Eigenschaften auf das Ökosystem haben könnten. Dies steht im Einklang mit dem beobachteten allmählichen Rückgang der Biodiversität in und außerhalb von Naturschutzgebieten. Die akkumulative Schädigung der Natur sollte nicht mit der

Akkumulation von fettlöslichen Substanzen in wildlebenden Organismen verwechselt werden. Die Akkumulation von fettlöslichen Pestiziden fand mit DDT, Dieldrin und bestimmten anderen Verbindungen statt. Der "Vorteil" dieses Effekts bestand darin, dass er in Organismen durch chemische Analyse leicht messbar war. Mittlerweile sind bei den sich anhäufenden Schäden durch möglicherweise Hunderte von Pestiziden, die auf dem Markt sind, ganz andere Ansätze erforderlich, um die genauen (direkten und indirekten) Zusammenhänge aufzudecken.

Bei mehreren Pestizidrückständen kann die Konzentration täglich schwanken, abhängig von den in der Nähe durchgeführten Feldarbeiten und den Wetterbedingungen. Wie bereits erwähnt, war es in dieser Studie nicht möglich, die Kontamination der Vegetation und des Bodens das ganze Jahr über zu überwachen. Es kann nicht ausgeschlossen werden, dass bestimmte Pestizide während des Sommers in viel höheren Konzentrationen im Boden und in der Vegetation auftreten, was zu akuten Schäden (oder Stress) führt. In bestimmten Fällen könnten die Schäden an Insektenarten reversibel sein. In diesem Zusammenhang wird die Art der Rezeptorbindung in Kombination mit der Wiederherstellungsfähigkeit der exponierten Insektenarten für die Zulassung von Wirkstoffen von entscheidender Bedeutung sein.

6.3 Beziehung des Insektenrückgangs zu gemessenen Pestiziden in Pflanzen und Boden

Im Rahmen dieser Studie war es aus methodischen Gründen und wegen fehlender Daten nicht möglich, Korrelationen zwischen Insektenrückgang und Pestizidbelastung von Boden und Vegetation zu erforschen. Pestizide wurden überall innerhalb von Naturschutzgebieten gefunden. Ihre Wirkungsweise sowie verschiedene chemische und physikalische Eigenschaften der gefundenen Pestizide machen es jedoch wahrscheinlich, dass ein solcher Zusammenhang besteht. Die durchgeführten Messungen zeigen, dass der Stand unseres Verständnisses über das Verhalten von Pestiziden in Ökosystemen derzeit sehr begrenzt ist. Es ist sehr wenig darüber bekannt, welche Wildpflanzen wann, wie und warum welche Pestizide aufnehmen. Es ist bekannt, dass die Malaise-Insektenfallen einen breiten Querschnitt der lokalen Artenvielfalt mit bis zu mehr als dreitausend verschiedenen Insektenarten pro Falle und Jahreszeit abdecken (Sorg et al., 2019). Einige dieser Insekten haben Lebenszyklen, die zum Teil von der Qualität (einschließlich der Pestizidbelastung) der aquatischen Umwelt und zum Teil von der Qualität des Bodens oder der Vegetation abhängen können. Das könnte ein Grund für eine völlig andere Reaktion auf Pestizidverunreinigungen sein.

Aufgrund der Standardisierung des gesamten Beprobungsverfahrens über Jahrzehnte hinweg war die Rückgangstendenz der Insektenbiomasse dieser höchst unterschiedlich zusammengesetzten Proben nachweisbar (Hallmann et al., 2017). Da keine historischen Daten über die Pestizidbelastung dieser Insektenfallenstandorte vorlagen, geben unsere Messwerte erste Hinweise auf den möglichen Beitrag von Pestiziden zum nachgewiesenen Rückgang von Insekten innerhalb von Naturschutzgebieten in Deutschland.

Hallmann et al. (2017) diskutierten eine potenzielle Quelle-Senke-Dynamik als eine der potenziellen Triebkräfte des Rückgangs und äußerten sich nicht zur direkten Verunreinigung der Schutzgebiete mit Pestizidrückständen, da hierfür keine Daten zur Verfügung standen. In ihrer statistischen Analyse werden die Hauptursache(n) für die negative Entwicklung pragmatisch als "unbekannt" deklariert.

Die in diesem Bericht vorgestellten Messwerte belegen, dass viele dieser Messpunkte mit Malaise-Insektenfallen des EVK für 2019 innerhalb der Schutzgebiete und der angrenzenden Pufferzonen einer erheblichen Pestizidbelastung ausgesetzt waren. Dies verstärkt den begründeten Verdacht auf einen signifikanten Einfluss der konventionellen Landwirtschaft, einschließlich des Einsatzes von Pestiziden, als eine der Hauptursachen für die schleichende Schädigung der biologischen Vielfalt.

Da zu einem Zeitpunkt nur die Pestizidbelastung ausgewählter Substrate bestimmt wurde, ist keine direkte Korrelation mit der gemessenen Abnahme der Insektenmassen im Zeitrahmen der Daten in Hallmann et al. (2017) möglich. Auch die Messwerte von Malaise-Insektenfallen sind stark vom Lebensraum abhängig. Aufgrund der Nährstoffverfügbarkeit, unterschiedlicher Böden, Trockenheit und Eigenschaften der Vegetation und anderer Lebensraummerkmale unterscheiden sie sich mit einer gewissen Variation zwischen natürlich insektenreichen und insektenarmen Lebensräumen (Abbildung 13).

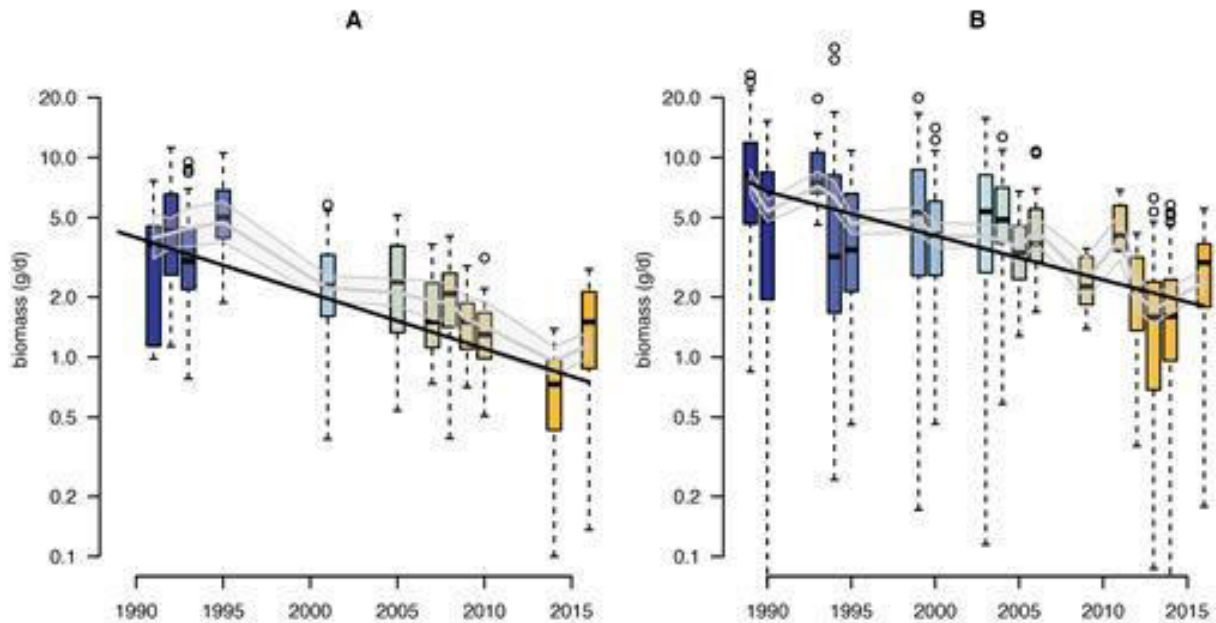


Abbildung 13. MF Biomassedifferenz und Rückgang zwischen natürlich insektenreichen (B) und insektenarmen (A) Habitaten aufgrund unterschiedlicher Böden, Trockenheit und Eigenschaften der Vegetation (Hallmann et al., 2017: Ergänzende Abbildung B7)

Ergänzende Informationen zu Abbildung B7: Tägliche Biomasse von Insekten im Laufe der Zeit für zwei Lebensraumcluster. Boxplots zeigen die Verteilung der Insektenbiomasse gepoolt über alle Fallen und Fänge in jedem Jahr an Fallenstandorten in nährstoffarmen Heiden, sandigem Grasland und Dünen (A) und in nährstoffreichem Grasland, Rändern und Ödland (B). Graue Linien zeigen den Mittelwert (+95 % hintere glaubwürdige Intervalle), während die schwarzen Linien den mittleren geschätzten Trend darstellen. Der geschätzte jährliche Rückgang beläuft sich auf 7,5 % ($6,6 \pm 8,4$) für Habitat-Cluster 1 im Vergleich zu 5,2 % ($4,8 \pm 5,5$) für Habitat-Cluster 2. Die Modelle wurden unabhängig für jeden Habitat-Standort angepasst. Der Farbverlauf in allen Panels reicht von 1989 (blau) bis 2016 (orange).

Die Zusammensetzung der Pestizide, die an allen untersuchten Standorten gefunden wurden, ist recht unterschiedlich (Anhang 5). Das könnte ein weiterer Grund dafür sein, dass alle potenziellen Auswirkungen auf die Entomofauna an verschiedenen Orten sehr unterschiedlich sein können. Ein weiterer Grund könnten die Art des Bodens und des Habitats dieser Standorte sowie andere lokale Faktoren sein. Lehm und Humus sind bis zu einem gewissen Grad in der Lage, Pestizide stark zu binden.

Die Daten der Malaise-Insektenfallen von 11 untersuchten Standorten werden in naher Zukunft noch verfügbar sein. Diese Standorte sind von großem Interesse, da der Boden von zwei Standorten einen Pestizidgehalt von mehr als $1000 \mu\text{g}/\text{kg}$ und einer von fast $7000 \mu\text{g}/\text{kg}$ aufweist. Erwähnenswert ist, dass der Standort Bislicher Insel (Abb. 14), wo von allen Naturschutzgebieten der größte Pestizidgehalt im Boden gemessen wurde ($121,8 \mu\text{g}/\text{kg}$ Boden-TS), zu den Standorten mit extrem hohen Biomasseverlusten in relativ kurzer Zeit gehört (Hallmann et al., 2017).

Der Nachweis von Pestiziden in Pflanzen als Teil dieser Untersuchung innerhalb der Naturschutzgebiete ist von besonderer Bedeutung. Dabei handelt es sich um die standorttypische Vegetation der Schutzgebiete, zum Teil innerhalb streng geschützter Lebensraumtypen nach FFH-Anhang I (<http://www.ffh-gebiete.de/natura2000/ffhanhang-i/>), die in direktem Kontakt mit wesentlichen Teilen der Entomofauna steht. Daher der Hinweis, dass die charakteristischen Insektenarten dem strengen Schutz der FFH-Anhang I-Lebensraumtypen unterliegen.

Gemessene Pestizidbelastungen von Pflanzen führen zur Nahrungsaufnahme dieser Pestizide durch Blattfresser, Blattminierer, Saftsauger, Gallebildner und alle anderen Insekten, die mit diesen Pflanzen interagieren. Infolgedessen wirken sich diese Pestizidbelastungen auf die nachfolgenden wirbellosen Glieder der Nahrungskette, auf die räuberischen und parasitoiden Arten und schließlich auch auf die Wirbeltiere aus.

Umso erschreckender ist die Tatsache, dass die gemessenen Pestizidwerte in Pflanzen höher sind als in Bodensubstraten (Tabelle 6, Tabelle 7, Tabelle 8, Tabelle 9, Tabelle 11). Unsere Daten zeigen eine relativ große Variation der Pestizidgehalte in der Vegetation. In einigen Fällen, in denen mehr als eine Pflanzenart pro Standort beprobt wurde, waren die Gesamtpestizidgehalte und die Zusammensetzung sehr unterschiedlich (z. B. Krefeld Spey, s. Anhang 5). An anderen Standorten (z. B. Naturpark Nassau und Soller-Vettweiss) war die Zusammensetzung recht ähnlich.

Um die genaueren Zusammenhänge zwischen Insektenvorkommen und Pestiziden weiter aufzuklären, ist daher ein wesentlich intensiverer Forschungsaufwand erforderlich. Er sollte aus experimentellen (In-vivo- und In-vitro-) Untersuchungen und Messungen der Pestizidkontamination in der Zeitlinie mit gleichzeitigen Messungen von Insektenbiomassen in verschiedenen Habitaten bestehen. Die Messungen in dieser Studie liefern auch den Nachweis, dass es notwendig ist, Messungen mit einer LOQ von weniger als 10 µg/kg durchzuführen, da sonst viele der wichtigen Pestizide nicht nachgewiesen werden können.

Im Zusammenhang mit dieser Studie ist zu erwähnen, dass der Gesamtpestizidgehalt als solcher in der Toxikologie normalerweise nicht verwendet wird, sodass wir in dieser Hinsicht mit dieser Konvention gebrochen haben. Der Vorteil der Verwendung des Gesamtgehalts besteht darin, dass er zumindest in gewisser Weise die integrierte Gesamtkontamination jedes Standorts widerspiegelt. Um mögliche Zusammenhänge zwischen Insektenrückgang und Pestizidbelastung in der Zukunft zu untersuchen, sind für alle gefundenen Pestizide auch Toxizitätsfaktoren zu berücksichtigen. Wie bereits

erwähnt, enthielten die verwendeten Datenbanken keine realistischen ökotoxikologischen Schwellenwerte für Nicht-Ziel-Arthropodenarten in der Vegetation oder im Boden.

6.4 Die Rolle von Pestiziden nichtlandwirtschaftlichen Ursprungs

Zwei Pestizide, die in fast allen Bodenproben und einem großen Teil der Vegetationsproben gefunden wurden, sind Anthrachinon und Diphenyl. Sie sind zusammen für 7,5 bzw. 25,8 % der gesamten Pestizidbelastung in der Vegetation und 35,2 % bzw. 26 % im Boden verantwortlich. Anthrachinon wurde in der Vergangenheit als Repellent auf Saatgut gegen Vögel eingesetzt. Es ist mit einem Dampfdruck von 0,005 mPa bei 20°C nicht flüchtig. Diphenyl wurde in der Vergangenheit als Wachs auf Zitrusfrüchten verwendet, ist aber seit Jahren verboten. Es hat von allen gefundenen Pestiziden einen der höchsten Dampfdrücke, nämlich 1238 mPa (Anhang 4). Aus der Literatur geht hervor, dass beide chemischen Verbindungen auch von Verbrennungsmotoren emittiert werden (Zielinska et al., 2012), und zwar in einer Menge von 60 bzw. 6 µg/km. Eine weitere Quelle könnte das heute überall vorkommende Mikroplastik sein. Diphenylamin könnte einen industriellen Ursprung haben. Seit 2012 ist Diphenylamin in der EU als Pestizid oder Biozid verboten. Der Stoff ist als Fungizid, Insektizid und Wachstumsregler wirksam. Es muss bestimmt werden, woher es stammt. In 5.4 wurde erwähnt, dass die aquatische Toxizität der Pestizide nichtlandwirtschaftlichen Ursprungs relativ gering ist. Dies muss jedoch für terrestrische Organismen bestätigt werden.

6.5 Die Rolle von Pestiziden, die nicht oder nur selten gefunden wurden

Auch die Arten der Pestizidrückstände, die nicht gefunden wurden, ist von großem Interesse. Das Neonicotinoid Imidacloprid wurde in der Vegetation von nur einem Naturschutzgebiet Wissel up-hill gefunden, und die Pyrethroide Cyfluthrin und Permethrin wurden in der Vegetation von sechs Gebieten in Konzentrationen zwischen 1,7-18,4 µg/kg Trockensubstanz gefunden. In der Untersuchung von Humann-Guillenot et al. (2019) wurden Neonicotinoide auf Schweizer Bio- (und konventionellen) Betrieben fast überall gefunden, jedoch in Konzentrationen von weniger als 1 µg/kg Trockensubstanz. Es gibt wenig Grund zu der Annahme, dass diese Verbindungen in deutschen Naturschutzgebieten nicht vorkommen, sodass sie wahrscheinlich eine zusätzliche Ursache für den Rückgang von Insekten sind. Wenn man Pestizidrückstände nicht messen kann,

bedeutet das nicht, dass sie nicht vorhanden sind und wirken. Die Untersuchungen von Humann-Guillenot et al. wiesen eine extrem niedrige LOQ von 0,9–20 ng/kg frischer Proben auf. Aufgrund der hohen Anzahl von Pestiziden in unserer Forschung konnten wir eine so außerordentlich niedrige LOQ nicht erreichen. Bemerkenswert ist, dass bei der Untersuchung von Humann-Guillenot et al. Pflanzenproben von Biobetrieben den höchsten Prozentsatz der Kontamination mit Neonicotinoiden aufwiesen, wobei 96 % aller Proben mindestens ein Neonicotinoid über dem LOQ enthielten. Die Forscher*innen kamen zu dem Schluss, dass ein großer Teil der nützlichen Wirbellosen schädlichen Konzentrationen von Imidacloprid oder Clothianidin ausgesetzt sein könnte. Obwohl sich ihre Forschung auf landwirtschaftliche Felder konzentrierte, ist es nicht unwahrscheinlich, dass die Rückstände in Naturschutzgebieten mit denen auf den biologisch bewirtschafteten Feldern vergleichbar sind.

Da Pyrethroide und Neonicotinoide selten allein verwendet werden, könnte ihr Vorkommen mit dem Vorhandensein anderer in unserer Forschung gefunden Pestizide zusammenhängen. Der Rückgang von Insekten könnte durch all diese Pestizide zusammen verursacht werden, das heißt, sowohl durch diejenigen, die gefunden wurden, als auch durch diejenigen, die aus technischen Gründen nicht gefunden werden konnten. Drei Neonicotinoide sind vor Kurzem in der EU verboten worden. Ihr Einsatz wird jedoch teilweise durch Pyrethroide ersetzt, die eine andere Wirkungsweise haben. Sie sind jedoch auch Nervengifte und können die gleiche katastrophale Wirkung auf die biologische Vielfalt haben.

6.6 Entfernung zu Ackerbaufeldern

Wie in Tabelle 2 gezeigt, betrug der durchschnittliche Abstand der Referenzgebiete zu den landwirtschaftlichen Feldern 3268 m, und die Anzahl der verschiedenen Pestizide in diesen Gebieten betrug in der Vegetation durchschnittlich 3,5 gegenüber 4,2 in den Naturschutzgebieten bei einem durchschnittlichen Abstand von 143 m zu den Ackerbaufeldern. Die Anzahl der Pestizide im Boden von Referenzgebieten betrug 5 gegenüber 7,6 in den Naturschutzgebieten mit MF (Tabelle 6).

Die Konzentrationen von Pestiziden in der Vegetation, im Boden und in tierischen Exkrementen zeigten einen etwas größeren Unterschied. Die Vegetation der Referenzgebiete enthielt 28,41 µg Pestizide pro kg Trockensubstanz und die der Naturschutzgebiete 51,13 µg/kg Trockensubstanz. Der Boden der Referenzgebiete wies in 3268 m Entfernung von Ackerbaufeldern einen durchschnittlichen Pestizidgehalt von 13,86 µg/kg Trockensubstanz und in den Naturschutzgebieten mit MF 25,43 µg/kg Trockensubstanz auf. Die tierischen Exkremente in den Referenzgebieten enthielten 20,98 µg Pestizide/kg

Trockensubstanz und in den Naturschutzgebieten mit MF 29,46 µg/kg Trockensubstanz.

In den Vegetationsproben aus Naturschutzgebieten wurden die Herbizide Pendimethalin, Prosulfocarb und Chlorpropham mit einer Häufigkeit von 74 %, 81 % bzw. 84 % gefunden. In der Vegetation der Referenzgebiete wurden diese drei Pestizide in 67 %, 50 % und 83 % der Proben gefunden. Das weit verbreitete Vorkommen von Pendimethalin und Prosulfocarb in der deutschen Natur wird von Hofmann et al. (2019) bestätigt, die in Baumrinde ein Vorkommen von 87 % bzw. 66 % feststellten.

In allen drei beprobten Matrices waren die Referenzgebiete in Bezug auf den Gesamtpestizidgehalt sauberer. Bei einigen einzelnen Pestiziden war dies jedoch nicht der Fall. Die Konzentration von Chlorpropham in der Vegetation der Referenzgebiete betrug 97,9 % der Konzentration in den Naturschutzgebieten mit MF. Der Prozentsatz für Diphenyl betrug 83,36 % und für Prosulfocarb, Phthalimid und Diphenylamin etwa 70 %. Diese Prozentsätze betragen für Anthrachinon, Pendimethalin und Phenylphenol-2 jeweils 15,67 %, 39,65 % und 24,65 %. Die Unterschiede zwischen den Naturschutzgebieten und den Referenzgebieten sind aufgrund der großen Streuung der Messwerte statistisch nicht signifikant (Mann-Whitney-Wilcoxon U-Test bei $p < 0,05$). Obwohl diese Unterschiede in absoluten Zahlen beträchtlich sind, kann aufgrund der logarithmischen Natur der toxikologischen Dosis-Zeit-Wirkungs-Beziehungen erwartet werden, dass die toxikologische Bedeutung dieser Unterschiede im Feld gering ist (Kapitel 5.8) und dass die potenziellen Auswirkungen von Pestiziden in der Landschaft sehr gleichmäßig verteilt sein sollten. Dies deckt sich mit der Schlussfolgerung von Hallmann (2019) auf der Grundlage seiner Daten zur Biomasse von Insektenfallen. In der aktuellen Forschung der EVK werden deutschlandweit rund 200 MF eingesetzt. Diese Forschung wird höchstwahrscheinlich detailliertere Informationen über die räumliche Komponente des Insektenrückgangs liefern.

Der relative Abstand der Standorte der MF zu Ackerbaufeldern ist besonders gering, da sich innerhalb der Naturschutzgebiete oft auch Ackerbaufelder befinden, auf denen Pestizide eingesetzt werden. Was die Standorte dieser Studie betrifft, so war dies im Schutzgebiet Egelsberg bei Krefeld (wo fungizidbehandeltes Saatgut ausgesät worden war), in Eschweiler (behandeltes Saatgut und Herbizideinsatz) und möglicherweise auch an anderen Standorten der Fall. Die Probenahmen fanden spät im Jahr statt, und zu diesem Zeitpunkt war es bereits schwierig, die jüngsten Feldarbeiten auf nahegelegenen Feldern zu erkennen.

6.7 Auswirkungen gefundener Insektizide auf die Entomofauna

Eine zentrale Frage, nachdem die Bestimmung des Vorhandenseins verschiedener Pestizide in den verschiedenen Naturschutzgebieten erfolgt ist, liegt darin, ob die gefundenen Konzentrationen Einfluss auf Insektenpopulationen haben. Betrachtet man die Anzahl der Standorte, an denen ein oder mehrere Insektizide gefunden wurden, so erhält man die folgende Tabelle 18.

Tabelle 18. Die Anzahl der Standorte, an denen Insektizide in der Vegetation und im Boden gefunden wurden

Matrix	Anzahl der Naturschutzgebiete, in denen Insektizide gefunden wurden (n=22)	Anzahl der Referenzgebiete, in denen Insektizide gefunden wurden (n=5)	Anzahl der Pufferzonen, in denen Insektizide gefunden wurden (n=5)	Gesamtzahl der Gebiete, an denen Insektizide gefunden wurden (n=32)
Vegetation	20	4	5	29
Boden	7	3	3	13

Aus der Tabelle lässt sich schließen, dass

- an fast allen Standorten in Naturschutzgebieten (90 %) in der Vegetation Insektizide gefunden wurden,
- im Boden "nur" bei 31,8 % der Standorte in Naturschutzgebieten Insektizide gefunden wurden,
- die Anzahl der Referenzgebiete und Pufferzonen für eine Bewertung zu niedrig ist.

Der bereits erwähnte Schwellenwert LR50 (Kapitel 5.8) steht nur für Imidacloprid (0,022 g/ha für *Aphidius rhopalosiphi*), für Cypermethrin (0,0029 g/ha für *Typhlodromus pyri*) und für Cyfluthrin und Etofenprox (jeweils 0,42 g/ha für *Typhlodromus pyri*) zur Verfügung. Für die anderen 18 Insektizide sind keine LR50-Werte verfügbar. Auf der Grundlage dieser LR50-Werte kann angenommen werden, dass eine geschätzte Vegetationsbiomasse von 5000 kg/ha in Tote Rahm, Latrop-Referenzfläche und Wissel up-hill, 15 bzw. 31,7 mg Cyfluthrin, Etofenprox und Imidacloprid pro ha enthielt. Im Falle von Wissel up-hill ist diese Menge 14-fach erhöht im Vergleich zur LR50 für akute Schäden. Am Standort Egelsberg1 war die Menge an Cypermethrin pro ha schwer zu berechnen, da die Weizenpflanzen an diesem Standort gerade erst aufgegangen waren. Tote Rahm und Latrop sind Insektizid-Konzentrationen ausgesetzt, die niedriger sind als die für bestimmte Insekten und Milben akute tödliche LR50 Konzentration.

Die nachgewiesenen Konzentrationen von Cyfluthrin, Etofenprox und Cypermethrin können innerhalb von zwei Tagen als subletal betrachtet werden. Sie dürften jedoch nach einem längeren Zeitintervall tödlich sein (s. Kapitel 5.10 und 6.2). Cyfluthrin und Etofenprox sind beides Pyrethroide, die die gleiche

Wirkungsweise haben wie Permethrin, das der Haberschen Regel folgt (s. Kapitel 5.10). Basierend auf den LR50-Werten sind aufgrund der gefundenen Insektizide ernsthafte negative Auswirkungen für diese vier Standorte zu erwarten. Darüber hinaus enthielt die Vegetation von Tote Rahm eine erstaunliche Menge von 44,7 µg Permethrin und 1,7 µg Picaridin.

Für die anderen 29 Standorte können keine fundierten Interpretationen vorgenommen werden, da die LR50-Werte nicht verfügbar sind. Das generelle Vorhandensein (an 29 von 32 Standorten) von Insektiziden zusammen mit allen anderen Pestiziden in der Vegetation bietet sehr bedrohliche Lebensbedingungen für die Entomofauna. Direkt oder indirekt leben alle Insekten von Pflanzen. Kurzfristige subletale Wirkungen (ausgedrückt durch den LR50, der oft nicht verfügbar ist) werden im Falle vieler Insektizide wahrscheinlich nach längeren Zeiträumen in tödliche Wirkungen übergehen. Wie in Kapitel 5.10 angegeben, kann die Wirkung einer Konzentration, die 1000-fach niedriger ist als die akut letale Konzentration, nach einer Woche genau gleich sein (wie in Tabelle 17 dargestellt).

In der Untersuchung, die in der niederländischen Provinz Gelderland durchgeführt wurde, sind die Schlussfolgerungen fast identisch. In dieser Untersuchung (Buijs & Mantingh, 2020) wurde eine statistisch signifikante negative Korrelation zwischen dem Gesamtpestizidgehalt und den Mistkäferzahlen im Dung aus Naturschutzgebieten gefunden. Darüber hinaus zeigten die LR50-Werte verschiedener Insektizide deutlich, dass sie die Entomofauna verschiedener Naturschutzgebiete beeinflussen. Bei dieser Untersuchung war aber auch die Mehrzahl der LR50-Werte der 34 gefundenen Pestizide nicht verfügbar.

6.8 Bodenschutz

Seit 2000 gibt es in der EU eine Wasserrahmenrichtlinie (WRRL), die das europäische Oberflächen- und Grundwasser vor der Verschmutzung durch Chemikalien schützt, aber es gibt keine Bodenrahmenrichtlinie. Der Boden kann mit den meisten Pestiziden verunreinigt werden, ohne dass dies rechtliche oder finanzielle Konsequenzen hat. Durch den Nachweis beträchtlicher Pestizidmengen in Pufferzonen konnte diese Forschung die Konsequenzen daraus aufzeigen.

Für nur sehr wenige Pestizide gibt es rechtlich verbindliche Interventionswerte. Es gab Bemühungen, zu einer Bodenrahmenrichtlinie zu kommen (Kommission der Europäischen Gemeinschaften, 2006), allerdings blockierten mehrere Länder, darunter Deutschland und die Niederlande, die Verabschiedung eines Entwurfs für eine Bodenrahmenrichtlinie.

SCHLUSSFOLGERUNG

der Forschung



KAPITEL 7

Schlussfolgerung

- In den Naturschutzgebieten wurden 53 verschiedene Pestizide gefunden (s. zusammengefasste Ergebnisse in Tabelle 5 und Originalmessungen in Anhang 5).
- Pestizide sind in allen Naturschutzgebieten im Boden und in der Vegetation in Konzentrationen von 1-61,0 µg/kg Trockensubstanz für jede einzelne Verbindung in der Vegetation und 1-50,9 µg/kg Trockensubstanz im Boden (s. Anhang 5) vorhanden.
- Die höhere Anzahl (statistisch signifikant bei $p < 0,05$) von Pestiziden sowohl in der Vegetation als auch im Boden kann darauf hindeuten, dass die Vegetation als Auffangmechanismus für derzeit verwendete Pestizide aus der Luft fungiert und/oder Pestizide akkumuliert, die aus dem Boden aufgenommen werden (s. Tabelle 7). Das Vorhandensein von Pestiziden in der Luft in Deutschland wurde durch die Messungen von Kruse-Platz (2020) eindeutig bestätigt.
- Die Konzentrationsspanne der 94 Pestizide, die in den drei untersuchten Gebieten gefunden wurden, reicht im Prinzip aus, um einen starken negativen Einfluss auf die Entomofauna zu haben (Kapitel 5.9, 5.10, 6.5 und 6.7). Dies sollte dringend durch umfangreiche empirische ökotoxikologische Forschung untersucht werden.
- Nur von 4 Insektiziden (von 22 gefundenen) ist der Schwellenwert LR50 bekannt. In Wissel up-hill sind akute Schäden (innerhalb von 2 Tagen) an der Entomofauna offensichtlich, und in Tote Rahm, Egelsberg1 (EBK1) und im Rothaarkamm (Latrop)-Referenzgebiet werden solche Schäden aufgrund der chronischen (zeitabhängigen) Wirkung des Pyrethroids wahrscheinlich nach zwei Tagen auftreten. Von allen anderen 18 gefundenen Insektiziden sind die LR50 und die Dosis-Zeit-Wirkungs-Beziehungen unbekannt. Die meisten dieser Insektizide, wovon viele nicht oder sehr schlecht abbaubar sind, wurden speziell zur Insektenvernichtung entwickelt.
- Die zweite Hypothese dieser Studie, dass Pestizide Einfluss auf den Rückgang von Insekten innerhalb von Naturschutzgebieten haben, konnte noch nicht empirisch nachgewiesen werden (s. Kapitel 5.7). Dafür gibt es drei Gründe: 1) die angewandte Methodik, 2) die Komplexität der Fragestellung und 3) das Fehlen relevanter terrestrisch-ökotoxikologischer Schwellenwerte.
- Die Exposition der Naturschutzgebiete gegenüber Pestiziden (ausgedrückt als Summe aller chemischen Verbindungen) ist ziemlich gleichmäßig über

die Landschaft verteilt. Die Entfernung zu landwirtschaftlichen Feldern scheint keine große Rolle zu spielen. Die durchschnittliche Kontamination der Referenzgebiete (in einer durchschnittlichen Entfernung zu Ackerfeldern von 3268 m) war zwar geringer als in den Gebieten von Hallmann (2019) in einer durchschnittlichen Entfernung von 143 m, aber der Unterschied war statistisch nicht signifikant (Tabelle 6, Tabelle 7). Wegen der Besonderheit der Dosis-Zeit-Wirkungs-Beziehungen von Pestiziden könnten die Auswirkungen unterschiedlicher Pestizidkonzentrationen auf die Entomofauna an allen untersuchten Standorten sehr ähnlich sein (Kapitel 6.6).

- Die durchschnittliche Konzentration einiger Pestizide (wie Anthrachinon und Phenylphenol-2) in den Referenzgebieten war viel (60–75 %) niedriger, aber die Unterschiede waren aufgrund einer großen Variation der Messwerte und einer relativ geringen Anzahl von Standorten statistisch nicht signifikant (Kapitel 5.5).
- Es gibt mindestens 12 Gründe, die zeigen, warum die derzeitigen theoretischen ökotoxikologischen Werte die tatsächliche In-vivo-Toxizität von Pestiziden unterschätzen (s. Kapitel 4.10).
- Weitere Forschung ist erforderlich, um die kausalen Zusammenhänge zwischen dem Rückgang der Insektenzahl und der Pestizidbelastung aufzudecken (s. Kapitel 1 und 5.7). Bei solchen Forschungen sollte auf einzelne Pestizide, aber auch auf deren Mischungen geachtet werden.
- Angesichts der Tatsache, dass die Dosis-Zeit-Wirkungs-Beziehungen der meisten Pestizide unbekannt sind, ist es dringend notwendig, sie mit für die Ökosysteme relevanten Organismen zu untersuchen.
- Der Einsatz von Verbrennungsmotoren kann eine wichtige Quelle für zwei Verbindungen sein, nämlich Anthrachinon und Diphenyl (Kapitel 6.4). Die Elektrifizierung des Verkehrs kann diese Emissionen zusammen mit allen anderen Verbindungen aus Abgasen stark reduzieren.
- Unter Berücksichtigung der Schwellenwerte für die aquatische Toxizität von Anthrachinon und Diphenyl könnte die toxikologische Rolle dieser Verbindungen industriellen Ursprungs im Vergleich zu den aus der Landwirtschaft stammenden Pestiziden begrenzt sein (Kapitel 5.4). Dies muss durch entomologische Forschung bestätigt werden.
- Bei dieser Forschung wurde nicht versucht, die Herkunft der gefundenen Pestizide zu bestimmen. Ein Teil kann von landwirtschaftlichen Feldern innerhalb der Naturschutzgebiete stammen, wo sie manchmal eingesetzt werden dürfen (Kapitel 6.6). Zum Teil können sie aus regionalen, nationalen und internationalen Quellen stammen.

- Es gibt keine rechtlich verbindlichen Grenzwerte für Gehalte von den meisten Pestiziden in Böden (s. Kapitel 6.7) und Wildpflanzen in Naturschutzgebieten und auch nicht für landwirtschaftliche Böden.
- Die bestehende weit verbreitete Verunreinigung von Naturschutzgebieten mit Pestiziden zeigt, dass das Schicksal von Naturschutzgebieten auch eng mit der Agrarpolitik verbunden ist. Unsere Einstellung zur Natur sollte auf dem Vorsorgeprinzip beruhen. Die Wissenschaft soll ihre Aufgabe erfüllen und die Wirkung chemischer Pestizid-Cocktails auf die Umwelt intensiv untersuchen. In ein paar Jahren könnte es Klarheit darüber geben, welche Rolle die gefundenen Pestizidmischungen beim Rückgang der Insekten spielen.



EMPFEHLUNGEN

for die Forschung, Politik,
Naturschutzorganisationen & die
Landwirtschaft



KAPITEL 8

Empfehlungen

8.1 Für die Forschung

- Um den Zusammenhang zwischen den Pestizidgehalten von Boden und Vegetation und den Biomassefängen zu erforschen, gibt es jetzt eine einzigartige Möglichkeit, denn deutschlandweit sind in den Jahren 2020 und 2021 rund 200 MF in Betrieb. Diese Standorte können für eine flächendeckende Untersuchung der Pestizidbelastung in allen Naturschutzgebieten genutzt werden, in denen im Jahr 2021 auch die Insektenbiomasse erfasst wird.
- Um kausale Zusammenhänge zwischen den am häufigsten gefundenen Pestiziden und der Populationsentwicklung von Insekten nachzuweisen, ist es notwendig, Feldversuche und Bioassays mit diesen Pestiziden und bestimmten Insektenarten durchzuführen. Solche Tests sollten auch mit den Pestizid-Cocktails und nicht nur mit den einzelnen Pestiziden durchgeführt werden. Sie sollten mindestens über mehrere Generationen der ausgewählten Arten durchgeführt werden, um mögliche langfristige Auswirkungen einer irreversiblen Rezeptorbindung einzubeziehen. Um eindeutige Ergebnisse zu erhalten, müssen die Kontrollen vollständig frei von Pestiziden sein (was heutzutage nicht einfach ist), da sonst kein Unterschied zwischen den Kontrollen und den behandelten Varianten festgestellt werden kann.
- Um mögliche Beziehungen zwischen der Insektenentwicklung und dem Pestizidgehalt von Boden und Vegetation zu entschlüsseln, sollten Entomologen die Beziehungen der verschiedenen Kategorien von Insekten, die in MF gefangen werden, mit dem Boden und den Pflanzen analysieren.
- Um mehr über die Kontamination der Vegetation während der Hochsaison der Insekten zu erfahren, sind zusätzliche saisonale Untersuchungen über Pestizide in Naturschutzgebieten erforderlich, um Zeitreihen zu erstellen. Diese Zeitreihen können für verschiedene wichtige Wildpflanzenarten erstellt werden, nicht nur innerhalb der Saison, sondern auch über verschiedene Jahre hinweg.
- Es sollte untersucht werden, welche Rolle sehr wirksame Insektizide (die in dieser Forschung wegen ihrer geringen Konzentrationen nicht gemessen werden konnten), wie Neonicotinoide und Pyrethroide, neben der Rolle der gefundenen Verbindungen spielen könnten.

- Wenn es der Fall ist, dass die Vegetation in Naturschutzgebieten Pestizide aus der Luft anreichert, stellt sich die dringende Frage, wie dieser Prozess auf physikalischer und molekularer Ebene abläuft
- Um Vorhersagen über das Verhalten von Anthrachinon und Diphenyl zu erhalten, muss der Abbau und die Akkumulation dieser Verbindungen in der Natur untersucht werden.
- Der Ursprung und die Wirkungen von Diphenylamin verdienen mehr Aufmerksamkeit.
- Für die Formulierung umweltgerechter Agrarpolitik müssen wir erst feststellen, ob es Pestizide gibt, die nicht genotoxisch oder kanzerogen sind und nicht zu irreversibler Rezeptorbindung und kumulativer Zerstörung der Biodiversität führen.
- Es muss untersucht werden, ob das ökologische Gleichgewicht von Biobetrieben trotz des anhaltenden Biodiversitätsrückgangs intakt bleiben kann und ob ihr Anbausystem aufgrund dieses Biodiversitätsrückgangs längerfristig nicht unmöglich wird.
- Die Arbeiten über die kausalen Zusammenhänge zwischen Pestizidbelastung und Insektenrückgang müssen beschleunigt werden, um innerhalb weniger Jahre fundierte Fakten zu erhalten.
- Die Dosis-Zeit-Wirkung-Beziehungen aller Pestizide müssen innerhalb weniger Jahre ermittelt werden.

8.2 Für die Politik

- Eine starke Reduzierung des Einsatzes chemischer Pestizide scheint unvermeidlich zu sein, wenn man die 53 Pestizide berücksichtigt, die in Naturschutzgebieten gefunden wurden. Es wäre folgerichtig, diejenigen Verbindungen als erste vom Markt zu verbannen, die am häufigsten in Naturschutzgebieten gefunden wurden, einschließlich jener Verbindungen, die nicht mit Standardmessprotokollen gemessen werden können, wie Pyrethroide und Neonicotinoide. Solche Pestizide sind bei Konzentrationen unter $1 \mu\text{g}/\text{kg}$ TM für die meisten Insekten tödlich, sodass die Verbreitung und Wirkung dieser Pestizide in Naturschutzgebieten unkontrollierbar ist.
- In der Richtlinie 2009/128/EG des Europäischen Parlaments und des Rates vom 21. Oktober 2009 (Artikel 12) wird erwähnt, dass Umweltverträglichkeitsprüfungen durchgeführt werden sollten, um den Einsatz von Pestiziden in Schutzgebieten zu minimieren. Die verfügbaren Daten aus dieser Studie liefern gute Gründe, mit diesen Bewertungen zu beginnen (Europäisches Parlament, 2009).

- Flüchtige und persistente Pestizide, deren Verbreitung in die Umwelt aufgrund ihrer physikalischen Eigenschaften unvermeidlich ist, sollten verboten werden.
- Die Politiker*innen sollten Druck auf die zuständigen Behörden ausüben, die an der Zulassung von Pestiziden beteiligt sind, damit strenge und herstellerunabhängige toxikologische Tests durchgeführt werden, die auch die Dosis-Zeit-Wirkungs-Beziehungen der Verbindungen und ihr Verbreitungspotenzial in der Landschaft umfassen.
- Die Politiker*innen sollten sich bewusstwerden, dass selbst 50 % biologische Landwirtschaft nicht ausreichen wird, um die Effekte von Pestiziden, die von 50 % konventionell bewirtschafteten Betrieben stammen, zu vermeiden.
- Auf europäischer Ebene muss eine Bodenschutzrichtlinie mit rechtsverbindlichen Schwellenwerten für alle einzelnen Pestizide und für die Gesamtheit der Pestizidkonzentrationen in den Böden verabschiedet werden, da die Böden heute hinsichtlich der Pestizidbelastung überwiegend nicht gesetzlich geschützt sind (s. 6.8).
- Die Gesellschaft als Ganzes sollte sich bewusstwerden, dass potenzielle finanzielle Verluste durch den Rückgang der biologischen Vielfalt unvorstellbare Ausmaße einnehmen können.
- Stark pestizidbelastete Böden wie beispielsweise im Moseltal sollten niedriger bewertet werden. Die Wirtschaft sollte nach Prinzip "mindere Qualität-niedrigerer Preis" funktionieren. Der Wertverlust kontaminierter Böden wird ein Anreiz sein, die Böden sauber zu halten und nicht die neuesten Unkrautvernichtungsmittel, Fungizide oder Insektizide zu kaufen (auch wenn sie von den Zulassungsbehörden genehmigt sind).

8.3 Für Naturschutzorganisationen

- Der Naturschutz muss in den Debatten über Pestizide, die in Naturschutzgebieten gefunden werden, eine aktivere Rolle spielen. Nach Berücksichtigung der Ergebnisse dieser Forschung sollte ein neuer Ansatz zugunsten einer völlig anderen Agrar- und Industriepolitik entwickelt werden.
- Eine enge Zusammenarbeit mit landwirtschaftlichen Organisationen muss angestrebt werden, basierend auf dem Prinzip, dass die Landwirtschaft vor allem auch ein gesundes ökologisches Gleichgewicht für die Produktion gesunder Nahrungsmittel benötigt.
- Es sollte Druck auf die Politik ausgeübt werden, um Politiker*innen davon zu überzeugen, dass die gegenwärtige Verunreinigung von Naturschutzgebieten gegen die Ziele der gegenwärtigen

Naturschutzgesetzgebung auf nationaler, EU- und internationaler Ebene verstößt.

- Es sollte Lobbyarbeit geleistet werden für die schrittweise Abschaffung aller Pestizide, die in Naturschutzgebieten gefunden wurden.
- Lobbyarbeit muss für völlig andere Zulassungsverfahren für neue Pestizide geleistet werden, die verhindern, dass Pestizide mit irreversibler Rezeptorbindung, hohem Dampfdruck, Toxizität bei nicht messbaren Konzentrationen und anderen inakzeptablen Eigenschaften zur Verwendung zugelassen werden.
- Weitere Pestizid-Untersuchungen von Naturschutzgebieten müssen weiterhin aktiv unterstützt werden und es müssen diejenigen verklagt werden, die sie kontaminieren (lassen).
- Innerhalb von Naturschutzgebieten ist die Anwendung von Pestiziden, konventionelles Stroh und Dünger unerwünscht. Konventionelle Stroh und Dünger enthalten in der Regel Pestizidrückstände (Buijs & Samwel-Mantingh, 2019). Die Anwendung von biologischem Stroh und Dünger soll nur aus ökologischen Betrieben stattfinden, die keine synthetischen Fliegenschutz- und Desinfektionsmittel anwenden.

8.4 Für die Landwirtschaft

- Um eine objektive Diskussion in der Gesellschaft über die Rolle der Landwirtschaft bei der Kontamination von Naturschutzgebieten zu ermöglichen, sollten geeignete Daten über die Pestizidmissionen von landwirtschaftlichen Betrieben in Luft, Boden, Oberflächen- und Grundwasser gesammelt werden.
- Messungen müssen von zuverlässigen unabhängigen Organisationen durchgeführt werden, die nicht mit den Lieferanten von Pestiziden verbunden sind.
- Messungen sollten an Kulturen, Dünger, Böden, Drainagewasser und allen anderen relevanten Probenmatrices, die Einfluss auf die Umwelt haben können, durchgeführt werden.
- Nicht nur die Vorteile des chemischen Pflanzenschutzes, sondern auch dessen Nachteile für die Landwirtschaft (in Bezug auf Bodengesundheit, Ertrag, Anfälligkeit für Schädlinge und Krankheiten, berufsbedingte Gesundheitsrisiken usw.) müssen quantifiziert und qualifiziert werden, um objektiv ausgewogene Informationen aufzubauen.
- Es muss ein Bewusstsein dafür geschaffen werden, dass die derzeitige Pestizidgehalte in Boden und Vegetation in Naturschutzgebieten,

Referenzgebieten und Pufferzonen nicht als "normale" Situation bezeichnet werden kann.

- Es muss mit der Lobbyarbeit für eine Bodenrahmenrichtlinie begonnen werden, um den rechtlichen Schutz landwirtschaftlicher Böden (u. a. gegen die Kontamination mit Pestiziden) zu gewährleisten und eine faire Grundlage für landwirtschaftliche Erzeugung in der gesamten EU zu schaffen.



LITERATUR



Literatuur

- Barmantlo S.H., Vriend L.M., Grunsven R.H.A. van, Vijver M.G., 2019. Thiacloprid-induced toxicity influenced by nutrients: evidence from in-situ bioassays in experimental ditches. *Environmental Toxicology and Chemistry—Volume 37, Number 7*—pp. 1907–1915, 2018
- Boatman N.D., N.W., Brickle J.D., Hart T.P., Milsom A.J., Morris A.W.A., Murray K.A., Murray & P.A., Robertson. 2004. Evidence for the indirect effects of pesticides on farmland birds. *IBIS* 2004, 146 (Suppl. 2), 131–143. <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/epdf/10.1111/j.1474-919X.2004.00347.x>
- Buijs J. & Samwel-Mantingh M., 2019. An examination of possible relationships between the reduction of meadow birds and the presence of pesticides at livestock farms in Gelderland (the Netherlands). In Dutch language with summaries in German, English and Russian. 169 pages. Available at: <https://www.wecf.org/nl/pesticides-gelderland/>
- Buijs J. & Samwel-Mantingh M., 2020. Pesticides, insects and birds on conventional and organic cattle farms in the Netherlands: implications for regulation of organic production. In: *Regenerative agriculture. What is missing? What do we still need to know?* In Press. Springer Nature Publisher, Cham, Switzerland. 6 pages.
- Buijs J. & Mantingh M., 2020. Inventarisatie van de aanwezigheid en risico's van bestrijdingsmiddelen in begraasde natuurgebieden in Gelderland. Toxicologische risico's voor mestkevers (in Dutch with English summary). Buijs Agro-Services.
- Campbell P.J., Brown K.C., Harrison E.G., Bakker F., Barrett K.L., Candolfi M., Canez V., Dinter A., Lewis G., Mead-Briggs M., Miles M., Neumann P., Romijn K., Schmuck Shires R.S., Ufer A. & Waltersdorfer A., 2000. A hazard quotient approach for assessing the risk to non-target arthropods from. *J. Pest Science* 73, 117 (2000). <https://doi.org/10.1007/BF02956443>
- Commission of the European Communities, 2006. Proposal for a DIRECTIVE OF THE EUROPEAN PARLIAMENT AND OF THE COUNCIL establishing a framework for the protection of soil and amending Directive 2004/35/EC
- European Parliament, 2009. Establishing a framework for Community action to achieve the sustainable use of pesticides. 16 pages. (<https://eurlex.europa.eu/LexUriServ/LexUriServ.do?uri=OJ:L:2009:309:0071:0086:en:PDF>)
- Geiger F., Bengtsson J., Berendse F., Weisser W.W., Emmerson M., Morales M.B., Ceryngier P., Liira J., Tschardt T., Winqvist C., Eggers S., Bommarco R., Pärt T.,

- Bretagnolle V., Plantegenest M., Clement L.W., Dennis C., Palme C., Onate J.J., Guerrero I., Hawro V., Aavik T., Thies C., Flohre A., Hänke S., Fischer C., Goedhart P.W., & Inchausti P. 2010. Persistent negative effects of pesticides on biodiversity and biological control potential on European farmland. *Basic and applied ecology* 11; 97-105
- Gilbert G., MacGillivray F.S., Robertson H.L. & Jonsson N.N., 2019. Adverse effects of routine bovine health treatments containing triclabendazole and synthetic pyrethroids on the abundance of dipteran larvae in bovine feces. *Scientific Reports* (9)4315: 1-10
- Gols R., Wallis De Vries M.F., van Loon J.J.A., 2020. Reprotoxic effects of the systemic insecticide fipronil on the butterfly *Pieris brassicae*. *Proc. R. Soc. B* 287: 20192665. <http://dx.doi.org/10.1098/rspb.2019.2665>
- Hallmann C.A., 2019. A tragedy of the common. Wild bird and insect decline in the current era. Dissertation Radboud University Nijmegen, the Netherlands. 168 pages
- Hallmann C.A., Sorg M., Jongejans E., Siepel E., Hofland N., Schwan H., Stenmans W., Mueller A., Sumser H., Hoerren T., Goulson D., Kroon H. de, 2017. More than 75 percent decline over 27 years in total flying insect biomass in protected areas. *PLOS ONE* | <https://doi.org/10.1371/journal.pone.0185809> October 18, 2017
- Humann-Guillemot S., Binkoski L.J., Jennis L., Glauser G., Helfenstein F. 2019. A nation-wide survey of neonicotinoid insecticides in agricultural land with implications for agri-environment schemes. *Journal of Applied Ecology* 1502-1514. <https://besjournals.onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1111/1365-2664.13392>
- Jansen J., Lauvaux S., Gruntowy J., Denaye J., 2017. Possible synergistic effects of fungicide-insecticide mixtures on beneficial arthropods. *Pesticides and Beneficial Organisms. IOBC-WPRS Bulletin Vol. 125*, pp. 2835
- Kruse-Plass M., Schlechtriemen U. & Wosniok, W. 2020. Pestizid-Belastung der Luft. Eine deutschlandweite Studie zur Ermittlung der Belastung der Luft mit Hilfe von technischen Sammlern, Bienenbrot, Filtern aus Be- und Entlüftungsanlagen und Luftgüte-Rindenmonitoring hinsichtlich des Vorkommens von Pestizid-Wirkstoffen, insbesondere Glyphosat. *Tiem integrierte Umweltüberwachung*. 1-140.
- Liess M., Carsten Ohe, P.C. von der (2005). Analyzing effects of pesticides on invertebrate communities in streams. *Environmental Toxicology and Chemistry*, Vol. 24, No. 4, pp. 954-965, 2005
- Hofmann F., Schlechtriemen, Kruse-Pläß M., Dr. Wosniok W., 2019. Biomonitoring der Pestizid-Belastung der Luft mittels Luftgüte-Rindenmonitoring und

- Multi-Analytik auf >500 Wirkstoffe inklusive Glyphosat 2014–2018. TIEM Integrierte Umweltüberwachung GbR, 49 pages (in German)
- Sanchez-Bayo F., 2009. From simple toxicological models to prediction of toxic effects in time. *Ecotoxicology*. Apr; 18(3):343–54. doi: 10.1007/s10646008-0290-1. Epub 2008 Dec 17.
- Samwel-Mantingh M., Tennekes H., Buijs J., 2018. Norms for pesticides in water and agricultural products; a critical review. *RAdvFoodSci*: 2018: 1(1): 63–74 (ISSN: 2601-5412)
- Sorg M., Ssymank A. & Hörren T, 2019. Insect declines in nature conservation areas – Preliminary findings of an ongoing research project. *Zeitschrift für Naturschutz und Landschaftspflege*. Volume 94, page 255–260. Doi 10.17433/6.2019.50153701.255–260
- Tennekes H.A., 2010. The systemic insecticides: a disaster in the making. 69 pages.
- Tennekes H.A. & Sanchez-Bayo, 2011. Time-Dependent Toxicity of Neonicotinoids and Other Toxicants: Implications for a New Approach to Risk Assessment. *Journal Environmental Analytical Toxicology* 2011, S:4 <http://dx.doi.org/10.4172/2161-0525.S4-001>
- Tennekes H.A. & Sanchez-Bayo F., 2013. The molecular basis of simple relationships between exposure concentration and toxic effects with time. *Toxicology* 309, 39–51
- Tennekes H.A., 2020. Video 'Disaster in the making'. <https://youtu.be/pEIT5T6Zykg>
- Tennekes H.A. & Sanchez-Bayo F., 2020. Time-Cumulative Toxicity of Neonicotinoids: Experimental Evidence and Implications for Environmental Risk Assessments. *Int Journal Environ Res Public Health*. 2020 Mar; 17(5): 1629. Published online 2020 Mar 3. doi: 10.3390/ijerph17051629
- WHO, 1987. "Principles for the safety assessment of food additives and contaminants in food". *Environmental Health Criteria* 70.
- Vandenberg L.N., Colborn T., Hayes T.B., Heindel J.J., Jacobs D.R. Jr., Lee D.L., Shioda T., Soto A.M., vom Saal F.S., Welshons W.V., Zoeller R.T., Peterson Myers J., 2012. Hormones and Endocrine-Disrupting Chemicals: Low-Dose Effects and Nonmonotonic Dose Responses. *Endocrine Reviews*, June 2012, 33(3):378–455
- Waddell J., 2004. Dose-Response Curves in Chemical Carcinogenesis. *Nonlinearity Biol. Toxicol. Med.* 2004 Jan; 2(1): 11–20.
- Zhu W., Schmeihl D.R., Mullin C.A. & Frazier J.L. 2014. Four Common Pesticides, Their Mixtures and a Formulation Solvent in the Hive Environment Have High Oral Toxicity to Honeybee Larvae. *Plos one*; | Volume 9 | Issue 1 | e77547

Zielinska B., Sagebiel J., McDonald J.D., Whitney K. & Lawson, D.R. 2012. Emission Rates and Comparative Chemical Composition from Selected In-Use Diesel and Gasoline-Fuelled Vehicles. *Journal of the Air & Waste Management Association*. 54:9, 1138-1150, DOI: 10.1080/10473289.2004.10470973



ANHANG



Anhang 1. Analyseprotokoll des Labors

A representative sub-sample of each sample (vegetation, soil and animal excrements), between 100 and 200 g, was taken before pre-treatment. Afterwards the sub-samples were freeze-dried and milled, and with the obtained data the moisture content could be determined. All vegetation samples were analysed according to a fixed protocol (Appendix 1) for 661 different pesticides, biocides and metabolites (see Appendix 2) making use of the GC + MSMS of Agilent and LC of Agilent combined with the MSMS of Sciex. The soil samples were also tested on presence of glyphosate, AMPA and glufosinate. In case of the soil, therefore the total number of analysed compounds amounted 664 (661+3). After freeze-drying and milling the samples 7 ml of water was added. The tubes were then stirred in a multivortex at 2000 RPM for one minute. Afterwards the samples were soaked for two hours. The freeze-dried, milled and soaked samples were extracted with a mixture of three solvents: Acetone, petroleum ether dichloromethane. Four salts were used in the extraction: Sodium citrate (15.4%), Sodium hydrogen citrate sesquihydrate (7.7%), Magnesium sulphate (61.5%) and Sodium chloride (15.4%) [1]. Extraction was executed while being stirred in a Collomix at 690 RPM for one minute, stirred in a multivortex at 2000 RPM for five minutes and centrifuged at 10.000 RPM for ten minutes. Depending on the compound and matrix the Limit Of Quantification (LOQ) ranged from 0.5 µg/kg fresh sample (in case of manure) to 2.4 µg/kg. Lower concentrations, above the limit of detection, were also detected, but with a non-specified probability interval of confidence. The 90% confidence interval of all measurements above the LOQ was 0.5 x measured value up to 1.5 measured value. The list of all pesticides, biocides and metabolites measured analysed by GC/MSMS and LC/MSMS can be found in Appendix 2 of this report. Before and after analysis all sub-samples were stored at a temperature of -18°C. In certain cases, pesticides were only qualitatively measured, since due to interference with other compounds in the samples their concentration could not be determined. In such cases these pesticides were reported as 'detected qualitatively'.

Anhang 2. Analyisierte Verbindungen

Analysis 1: Pesticides GC-MSMS (GC-MS-Triplequad WVS-092)

Pesticide (active compound)

Pesticide (active ingredient)	Pesticide (active ingredient)
(3- + 4-) Chloroaniline*	Bromophos-methyl ^Q
1-Naphthylacetamide	Bromopropylate ^Q
1-Naphtol (degradation Carbaryl) ^{Q*}	Bromoxynil-octanoate
1,4-Dimethylnaphthalene	Bromuconazole ^Q
2,4,6-Trichlorophenol*	Bupirimate ^Q
2,6-Dichlorobenzamide (degradation Dichlobenil) ^{Q*}	Buprofezin ^Q
3,4-Dichloroaniline*	Butralin
3,5-Dichloroaniline (degradation Iprodion)*	Cadusafos ^Q
4,4-Dichlorobenzophenon (degradation Dicofol)*	Captafol (ECD)
Acibenzolar-S-methyl	Captan (ECD)
Aclonifen ^Q	Carbaryl ^Q
Acrinathrin ^Q	Carbofuran ^Q
Alachlor ^Q	Carbofuran-phenol ^{Q*}
Aldrin ^Q	Carbophenothion
Allethrin ^Q	Carbophenothion-methyl**
Ametryn ^Q	Chinomethionat
Aminocarb	Chlorbufam
Amitraz	Chlordane-cis ^Q
Anthraquinone ^Q	Chlordane-trans ^Q
Azinphos-ethyl	Chlorfenapyr ^Q (ECD)
Azoxystrobin ^Q	Chlorfenson ^Q
Benalaxyl ^Q	Chlorfenvinphos-cis ^Q
Bendiocarb	Chlorfenvinphos-trans ^Q
Benfluralin	Chloridazon
Benfuracarb as carbofuran	Chlorobenzilate (degradation Dicofol) ^Q
Bifenazate	Chloroneb
Bifenox ^Q	Chlorothalonil ^Q
Bifenthrin ^Q	Chlorpropham ^Q
Biphenyl ^Q	Chlorpyrifos ^Q
Bitertanol ^Q	Chlorpyrifos-methyl ^Q
Bromacil (ECD)	Chlorthal-dimethyl ^Q
Bromocyclen	Chlorthiamid (ECD)
Bromophos-ethyl ^Q	Chlozolate ^Q
Clodinafop-propargyl	Dioxabenzofos
Clomazone ^Q	Diphenamide
Cloquintocet-mexyl	Diphenyl ^Q
Coumafos	Diphenylamine ^Q
Cyanazine	Disulfoton ^Q

Pesticide (active ingredient)	Pesticide (active ingredient)
Cyanofenphos	Disulfoton sulfone ^Q
Cyanophos	Disulfoton sulfoxide
Cycloate	Ditalimfos ^Q
Cyfenothrin ^Q	Endosulfan (alpha-) ^Q
Cyfluthrin ^Q	Endosulfan (beta-) ^Q
Cyhalothrin	Endosulfan-sulphate ^Q
Cypermethrin ^Q	Endrin (ECD)
Cyproconazole ^Q	EPN ^Q
Cyprodinil ^Q	Epoxiconazole ^Q
Deltamethrin ^Q	EPTC
Demeton-O ^Q	Etaconazole
Demeton-S ^Q	Ethion ^Q
Demeton-S-methyl	Ethofumesate ^Q
Desmetyrn	Ethoprophos ^Q
Diazinon ^Q	Ethoxyquin
Dichlobenil (degradation Chlorthiamid)	Etofenprox ^Q
Dichlofenthion ^Q	Etridiazole (ECD)
Dicloran ^Q	Etrimfos ^Q
Dicofol	Famoxadone
Dieldrin ^Q	Fenarimol ^Q
Diethofencarb ^Q	Fenazaquin ^Q
Difenoconazole ^Q	Fenchlorphos
Diflufenican ^Q	Fenfluthrin
Dimethipin	Fenitrothion ^Q
Dimethoate ^Q	Fenkaptan
Dimethylaminosulfotoluidide (DMST) ^Q	Fenobucarb ^Q
Dimethylvinphos	Fenoxycarb ^Q
Diniconazole ^Q	Fenpiclonil ^Q
Clodinafop-propargyl	Dioxabenzofos
Clomazone ^Q	Diphenamide
Cloquintocet-mexyl	Diphenyl ^Q
Coumafos	Diphenylamine ^Q
Cyanazine	Disulfoton ^Q
Cyanofenphos	Disulfoton sulfone ^Q
Fenpropathrin ^Q	HCH (gamma-) (= Lindane)
Fenpropidin ^Q	Heptachlor ^Q (ECD)
Fenpropimorph ^Q	Heptachlor-endo-epoxide (trans)
Fenpyroximate ^Q	Heptachlor-exo-epoxide (cis)
Fenson	Heptenophos ^Q
Fensulfothion ^Q	Hexachlorobenzene ^Q
Fenthion ^Q	Hexachlorobutadiene ^{Q **}
Fenthion sulfoxide ^Q	Hexaconazole ^Q
Fenvalerate + Esfenvalerate ^Q	Hexazinone
Fipronil ^Q	Imazethapyr

Pesticide (active ingredient)	Pesticide (active ingredient)
Fipronil sulfone	Iodofenphos
Fluazifop-butyl ^Q	Iprobenfos
Flubenzimine	Iprodione ^Q
Fluchloralin	Isazofos
Flucythrinate ^Q	Isocarbophos ^Q
Fludioxonil ^Q	Isodrin ^Q
Fluquinconazole ^Q	Isofenphos ^Q
Flurprimidole	Isofenphos-methyl ^Q
Flusilazole ^Q	Isofenphos-oxon (degradation Isofenphos)*
Flutolanil ^Q	Isoproc carb
Fluvalinate ^Q	Isoproturon ^Q
Folpet (ECD)	Isoxadifen-ethyl
Fonofos	Kresoxim-methyl ^Q
Formothion ^Q	Lambda-Cyhalothrin ^Q
Phthalimide (degradation Folpet)	Lenacil ^Q
Fosthietan	Leptofos
Fuberidazole	Malaoxon (degradation Malathion)
Furalaxyl ^Q	Malathion ^Q
Halfenprox	Mecarbam ^Q
Haloxifop-ethoxyethyl ^Q	Mephosfolan ^Q
HCH (alpha-) ^Q	Mepanipyrim ^Q
HCH (beta-)	Mepronil ^Q
HCH (delta-) ^Q	Metalaxyl ^Q
Fenpropathrin ^Q	HCH (gamma-) (= Lindane)
Fenpropidin ^Q	Heptachlor ^Q (ECD)
Fenpropimorph ^Q	Heptachlor-endo-epoxide (trans)
Fenpyroximate ^Q	Heptachlor-exo-epoxide (cis)
Fenson	Heptenophos ^Q
Fensulfothion ^Q	Hexachlorobenzene ^Q
Metazachlor ^Q	Parathion ^Q
Methabenzthiazuron ^Q	Parathion-methyl ^Q
Methacrifos	Penconazole ^Q
Methidathion ^Q	Pencycuron
Methiocarb ^Q	Pendimethalin ^Q
Methoxychlor	Pentachloroaniline ^Q
Metobromuron	Pentachloroanisol ^Q
Metolachlor-S ^Q	Pentachlorobenzene ^Q
Metolcarb	Pentachlorophenol
Metoprotryn	Permethrin-cis ^Q
Metrafenone ^Q	Permethrin-trans ^Q
Metribuzin ^Q	Perthaan
Mevinphos ^Q	Phenothrin ^Q
Mirex	Phenthoate ^Q

Pesticide (active ingredient)	Pesticide (active ingredient)
Molinate	Phenylphenol-2 ^Q
Myclobutanil ^Q	Phosalone ^Q
Napropamide ^Q	Phospholan
Nitrofen	Phosmet ^Q
Nitropyrin	Picoxystrobin ^Q
Nitrothal-Isopropyl	Piperonyl butoxide ^Q
Norflurazon	Pirimicarb ^Q
o,p'-DDD ^Q *	Pirimicarb-desmethyl ^Q *
o,p'-DDE ^Q *	Pirimicarb-desmethylformamido*
Ofurace ^Q	Pirimiphos-ethyl ^Q
Oxadiazon ^Q	Pirimiphos-methyl ^Q
Oxadixyl ^Q	Procymidone ^Q
Oxychlorthane*	Profenofos ^Q
Oxyfluorfen	Profluralin ^Q
p,p'-DDD + o,p'-DDT ^Q	Profoxydim
p,p'-DDE ^Q	Promecarb ^Q
p,p'-DDT	Prometryn ^Q
Paraoxon*	Propachlor ^Q
Paraoxon-methyl	Propanil ^Q
Metazachlor ^Q	Parathion ^Q
Methabenzthiazuron ^Q	Parathion-methyl ^Q
Methacrifos	Penconazole ^Q
Methidathion ^Q	Pencycuron
Methiocarb ^Q	Pendimethalin ^Q
Methoxychlor	Pentachloroaniline ^Q
Propargite ^Q	Sulprofos
Propazine ^Q	Tebuconazole ^Q
Propetamphos	Tebufenpyrad ^Q
Propham ^Q	Tecnazene ^Q
Propiconazole ^Q	Tefluthrin ^Q
Propoxur ^Q	Telodrin ^Q
Propoxycarbazone	Terbacil
Propyzamide ^Q	Terbumeton
Prosulfocarb ^Q	Terbutryn ^Q
Prothioconazole**	Terbutylazine ^Q
Prothioconazole-desthio	Terbutylazine-desethyl*
Prothiofos ^Q	Tetrachlorovinphos (Z-) ^Q
Pyraflufen-ethyl	Tetraconazole ^Q
Pyrazophos ^Q	Tetradifon ^Q
Pyridaben ^Q	Tetrahydrofthalimide (degradation captan/captafol)
Pyridaphenthion ^Q	Tetramethrin ^Q
Pyrifenox	Tetrasul
Pyrimethanil ^Q	Tolclofos-methyl ^Q

Pesticide (active ingredient)	Pesticide (active ingredient)
Pyriproxyfen ^Q	Transfluthrin ^Q
Quinalphos ^Q	Triadimefon ^Q
Quinoxifen ^Q	Triadimenol ^Q
Quintozene ^Q	Tri-allate ^Q
Quizalofop-ethyl	Triazamate ^Q
S 421	Triazophos ^Q
Silthiofam	Trichloronat
Simazine ^Q	Trifloxystrobin ^Q
Spiromesifen ^Q	Triflumizole ^Q
Spiroxamine ^Q	Trifluralin ^Q
Sulfotep	Trinexapac-ethyl
Sulphur ^{**}	Vinclozolin ^Q

The reporting limits mentioned are indicative and can change depending on the matrix and the circumstances of the analysis.

^Q: Accredited by the Raad voor Accreditatie (registration number L201).

* These metabolites according to EU regulation 396/2005 will not be reported with an MRL. Only on request this will be reported.

** Only on request these analytes will be reported.

Exceptions of the GC-MSMS analysis concerning the reporting

If a pesticide cannot be detected for example due to matrix interference, this will be mentioned on the analysis report with a remark.

ECD: This pesticide is qualified with GC-MSMS. The quantification and confirmation is determined with GC-MSMS.

The GC-MSMS analysis 1 consists of a total number of 323 pesticides.

The accreditation other than fruit and vegetables, will be shown on DRF-260 Flexible scope.

Analysis 3: Pesticides LC-MSMS standard (method WVS-040). Pesticide (active compound)

Pesticide (active ingredient)	Pesticide (active ingredient)
4-Bromophenylurea	Carbaryl ^Q
6-Benzyladenine	Carbendazim ^Q
Abamectine ^Q	Carbetamide
Acephate ^Q	Carbofuran ^Q
Acequinocyl	Carbofuran-3-hydroxy ^Q
Acetamiprid ^Q	Carbofuran-3-keto ^{Q *}
Alanycarb	Carbosulfan
Aldicarb ^Q	Carboxin
Aldicarb sulfone ^Q	Carfentrazone-ethyl
Aldicarb sulfoxide ^Q	Carpropamide ^Q
Ametoctradin	Chlorantraniliprole ^Q (Rynaxypyr)
Aminopyralid	Chlorbromuron ^Q
Amisulbrom	Chlordimeform
Amitraz ***	Chlorfluazuron
Amitraz DMA ***	Chlorotoluron
Amitraz DMF ***	Chloroxuron
Amitraz DMPF ***	Chlorthiophos ^Q
Amitrole	Chlorthiophos sulfone ^{Q *}
Anilazine	Cinnerin
Asulam ^Q	Clethodim ^Q
Atrazine ^Q	Climbazol ^Q
Azaconazole ^Q	Clofentezine ^Q
Azadirachtin	Clopyralid
Azamethiphos ^Q	Clothianidin ^Q
Azimsulfuron ^Q	Crimidine ^Q
Azinphos-methyl ^Q	Cyantraniliprole (Cyazypyr)
Azoprotryne	Cyazofamid
Azoxystrobin ^Q	Cycloxydim ^Q
Barban	Cyflufenamid ^Q
Beflubutamid	Cyflumetofen
Benfuracarb ^Q as carbofuran	Cymoxanil ^Q
Benomyl ^Q as carbendazim	Cyproconazole ^Q
Benoxacor ^Q	Cyprodinil ^Q
Benthiavalicarb-isopropyl ^Q	Cyromazine ^{Q ***}
Benzoximate	Cythioate ^Q
Bitertanol ^Q	Daminozide ***

Pesticide (active ingredient)	Pesticide (active ingredient)
Bixafen	DEET ^Q
Boscalid ^Q	Demeton-S-methyl sulfone ^Q
Bromuconazole ^Q	Demeton-S-methyl sulfoxide (=oxydemeton-ethyl) ^Q
Bupirimate ^Q	Desmedipham ^Q
Buprofezin ^Q	Diafenthiuron ^Q
Butafenacil ^Q	Dichlofluanid ^Q
Butocarboxim	Dichlorvos
Butocarboxim sulfoxide ^{Q*}	Diclobutrazol
Butoxycarboxim ^Q	Dicrotophos ^Q
Buturon ^Q	Diethofencarb ^Q
Caffeine **	Difenoconazole ^Q
Diflubenzuron ^Q	Florasulam ^Q
Dimethenamid ^Q	Fluazifop-P-butyl ^Q
Dimethirimol ^Q	Flubendiamide ^Q
Dimethoate ^Q	Flucycloxuron ^Q
Dimethomorph ^Q	Flufenacet ^Q
Dimethylaminosulfotoluidide (DMST) ^Q	Flufenoxuron ^Q
Dimoxystrobin ^Q	Flumioxazine ^Q
Diniconazole ^Q	Fluopicolide ^Q
Dinotefuran ^Q	Fluopyram ^Q
Dipropetryn ^Q	Fluotrimazol ^Q
Diuron ^Q	Fluoxastrobin ^Q
DMSA ^{Q *}	Fluquinconazole ^Q
Dodemorph ^Q	Flurochloridone
Dodine ^Q	Fluroxypyr
Emamectin (benzoate BIa) ^Q	Fluroxypyr-1-methylheptylester ^Q
Epoxiconazole ^Q	Flurpyridafurone
Ethiofencarb ^Q	Flupyrsulfuron-methyl
Ethiofencarb sulfone ^{Q *}	Flusilazole ^Q
Ethiofencarb sulfoxide ^{Q*}	Fluthiacet-methyl
Ethiprole	Flutolanil ^Q
Ethirimol ^Q	Flutriafol ^Q
Ethoxysulfuron	Fluxapyroxad
Etofenprox ^Q	Foramsulfuron
Etoxazole ^Q	Forchlorfenuron
ETU	Formetanate hydrochloride ^Q
Famophos (= Famphur) ^Q	Fosetyl-Al***
Famoxadone ^Q	Fosthiazate ^Q
Fenamidone ^Q	Furalaxyl ^Q
Fenamiphos ^Q	Furathiocarb ^Q

Pesticide (active ingredient)	Pesticide (active ingredient)
Fenamiphos sulfone	Furmecyclo ^Q
Fenamiphos sulfoxide	Halofenozide
Fenarimol ^Q	Haloxypop ^Q
Fenazaquin ^Q	Hexaconazole ^Q
Fenbuconazole ^Q	Hexaflumuron ^Q
Fenbutatin oxide***	Hexythiazox ^Q
Fenhexamid ^Q	Hymexazol ^Q
Fenoxycarb ^Q	Imazamethabenz-methyl
Fenpropidin ^Q	Imazalil ^Q
Fenpropimorph	Imazamox
Fenpyrazamine	Imazaquin ^Q
Fenpyroximate ^Q	Imibenconazole ^Q
Fenthion ^Q	Imidacloprid ^Q
Fenthion-oxon	Indoxacarb ^Q
Fenthion-oxon sulfone	Iodosulfuron-methyl
Fenthion-oxon sulfoxide	Iprovalicarb ^Q
Fenthion sulfone	Isocarbophos ^Q
Fenthion sulfoxide ^Q	Isoprothiolane ^Q
Fenuron	Isopyrazam ^Q
Flzasulfuron	Isouron ^Q
Isoxaflutole ^Q	Oxasulfuron
Isoxathion ^Q	Oxycarboxin ^Q
Jasmolin	Paclobutrazol ^Q
Kresoxim-methyl	Paraoxon-ethyl ^{Q*}
Lenacil ^Q	Paraoxon-methyl
Linuron ^Q	Pebulate
Lufenuron ^Q	Penconazole ^Q
Malathion ^Q	Pencycuron ^Q
Maleic hydrazide ^{Q***}	Penflufen
Mandipropamid	Penthiopyrad
Mefenacet ^Q	Phenisopham
Mefenpyr-diethyl ^{Q**}	Phenmedipham ^Q
Mepanipyrim ^Q	Phorate
Mephosfolan ^Q	Phorate sulfone
Mepronil	Phorate sulfoxide*
Mesosulfuron-methyl	Phosalone ^Q
Mesotrione ^Q	Phosmet ^Q
Metaflumizone	Phosmet-oxon ^Q
Metalaxyl ^Q	Phosphamidon ^Q
Metaldehyde	Phoxim
Metamitron ^Q	Picaridin (= Icaridin)**

Pesticide (active ingredient)	Pesticide (active ingredient)
Metconazole ^Q	Picolinafen ^Q
Methamidophos ^Q	Picoxystrobin ^Q
Methidathion ^Q	Pinoxaden
Methiocarb (=mercaptodimethur) ^Q	Piperonyl butoxide ^Q
Methiocarb sulfone ^Q	Pirimicarb ^Q
Methiocarb sulfoxide ^Q	Pirimicarb-desmethyl ^Q *
Methomyl ^Q	Prochloraz ^Q
Methoxyfenozide ^Q	Prochloraz-desimidazole-amino
Metobromuron ^Q	Prochloraz-desimidazoleformylamino
Metosulam	Profenofos ^Q
Metoxuron ^Q	Propamocarb hydrochloride ^{Q***}
Metsulfuron-methyl	Propaquizafop ^Q
Milbemectin	Propiconazole ^Q
Monocrotophos ^Q	Propoxur ^Q
Monolinuron ^Q	Propyzamide ^Q
Monuron ^Q	Proquinazid ^Q
Myclobutanil ^Q	Prosulfocarb
Naled	Prosulfuron
Neburon	Prothiocarb
Nicosulfuron	Prothiocarb hydrochloride ^Q
Nitenpyram ^Q	Prothioconazole**
Nitralin	Prothioconazole-desthio
Novaluron	Pymetrozine ^Q
Nuarimol ^Q	Pyracarbolid
Omethoate ^Q	Pyraclofos
Oxadixyl ^Q	Pyrazophos ^Q
Oxamyl ^Q	Pyrethrin
Oxamyl-Oxime ^{Q*}	Pyridaben ^Q
Pyridaphenthion ^Q	Thidiazuron ^Q
Pyridalyl ^Q	Thiencarbazone-methyl
Pyridate ^Q	Thifensulfuron-methyl
Pyridate (metabolite) (=6-chloro4-hydroxy-3-phenylpyridazin) ^Q CL9673	Thiobencarb ^Q
Pyrifenox ^Q	Thiocyclam ^Q
Pyrimethanil ^Q	Thiodicarb ^Q
Pyrimidifen	Thiofanox
Pyriproxyfen ^Q	Thiofanox sulfone ^{Q*}
Pyroxsulam	Thiofanox sulfoxide ^{Q*}
Quinclorac ^Q	Thiophanate-methyl ^Q
Quinmerac	Thiometon

Pesticide (active ingredient)	Pesticide (active ingredient)
Quizalofop	Tolclofos-methyl
Rimsulfuron	Tolfenpyrad
Rotenone ^Q	Tolyfluanid ^Q
Saflufenacil	Tralkoxydim ^Q
Sethoxydim ^Q	Triadimefon ^Q
Silafluofen ^Q	Triadimenol ^Q
Simazine ^Q	Triapenthenol ^Q
Spinetoram	Triazophos ^Q
Spinosad (A and D) ^Q	Triazoxide
Spirodiclofen ^Q	Tribenuron-methyl
Spirotetramat ^Q	Trichlorfon ^Q
Spirotetramat cis-enol ^Q	Tricyclazole ^Q
Spirotetramat cis-keto-hydroxy ^Q	Tridemorph ^Q
Spirotetramat enol-glucoside	Trifloxystrobin
Spirotetramat mono-hydroxy ^Q	Triflumizole ^Q
Spiroxamine ^Q	Triflumizole-FM-6-1
Sulcotrione ^Q	Triflumuron ^Q
Sulfentrazone ^Q	Triflursulfuron-methyl
Sulfoxaflor	Triforine ^Q
Tebuconazole ^Q	Trimethacarb-3,4,5 (=Landrin) ^Q
Tebufenozide ^Q	Trinexapac-ethyl ^Q
Tebufenpyrad ^Q	Triticonazole ^Q
Teflubenzuron ^Q	Tritosulfuron
Tembotrione	Uniconazole
Tepraloxydim ^Q	Valifenalate
Terbufos	Vamidothion ^Q
Terbufos sulfone *	Warfarin
Terbufos sulfoxide *	XMC
Terbutylazine	Zoxamide ^Q
Terbutylazine-desethyl	
Tetraconazole ^Q	
Thiabendazole ^Q	
Thiacloprid ^Q	
Thiametoxam ^Q	

Analysis 4: Pesticides LC-MSMS (method WVS-040) Pesticide (active compound)

Pesticide (active ingredient)	Pesticide (active ingredient)
1-Naphthylacetic acid	Fipronil-sulfone
1,2,4-Triazole*	Flonicamid TFNA-AM *
2-Naphtyloxyacetic acid	Flonicamid-TFNA
2,4-D ^Q	Flonicamid-TFNG
2,4-DB	Fluazifop (free acid)
2,4,5-T	Fluazinam ^Q
2,4,6-Trichlorophenoxy acetic acid*	Imazamox
4-CPA (4-chlorophenoxyacetic acid =PCPA)	Ioxynil
Bentazone ^Q	MCPA ^Q
Benzovindiflupyr	MCPB
Bromoxynil	Mecoprop ^Q
Chloramben	Meptyldinocap
Chlordecone hydrate	Picloram
Chlorothalonil-4-hydroxy****	Prohexadione-calcium
Chlorthion	Triclopyr
Cyclanilide	
Cyenopyrafen	
Dicamba	
Dichlorophen	
Dichlorprop	
Dinocap ^Q	
Dithianon ^Q	
Fenoprop (2,4,5-TP)	
Fipronil	

The reporting limits mentioned are indicative and can change depending on the matrix and the circumstances of the analysis.

^Q: Accredited by the Raad voor Accreditatie (registration number L201).

* These metabolites according to EU regulation 396/2005 will not be reported with an MRL.

Only on request this will be reported.

** Only on request these analytes will be reported.

*** quantification take place by separate provision with a single residue method.

By request we can report this analyte.

**** Chlorothalonil-4-hydroxy is a metabolite of Chlorothalonil. This metabolite will be according to EU regulation 396/2005 reported for food of animal origin except honey.

***** Caffeine is no pesticide and will be only reported by request.

***** 2,4,6-Trichlorophenoxy acetic acid is a metabolite of Prochloraz. This metabolite according to EU regulation 396/2005 will not be reported. On request we can report this metabolite.

Exceptions reporting the LC-MSMS standard analysis.

DRF-133-14 Analysepakket pesticiden Engels Pagina 11 van 14

If a pesticide cannot be detected, for example due to matrix interference, this will be mentioned on the analysis report with a remark.

The LC-MSMS analysis 3 and 4 consists of a total number of 415 pesticides.

The accreditation other than fruit and vegetables, will be shown on DRF-260 Flexible scope.

Glyphosate (WVS-145) ^Q LC-MSMS

Pesticide (active ingredient)
Glyphosate
Glufosinate-ammonium (Glufosinate, N-AcetylGlufosinate en 3-MPPA)
AMPA

Anhang 3. Probenahmeprotokoll

- 1) Finding of correct MF locations: by using obtained GPS coordinates with Garmin E-trex 30 the correct locations can be found with around one-meter precision. At most locations either the MF of the 2019 season was still there, or the poles were left behind, which eased orientation.
- 2) Finding of locations without MF traps: similar with Garmin E-trex 30 but without support of MF remains.
- 3) At the site measuring tape of 50 m length was used in order to show in the field a distance of 20 m into different directions. Within the radius of 20 m 25 samples of soil and vegetation were taken, evenly distributed across the surface within the 20 m radius (as far as the territory within this radius was accessible).
- 4) 25 Soil samples were taken and put into a galvanized bucket of 12 litres, 5 minutes thoroughly mixed with a galvanized garden spade and filled into 2 laboratory sample bags.
- 5) At arrival of the sampling site, the vegetation was observed, and a wild plant was chosen that was sufficiently present in order to get a sample of 1 kg within the circle with a radius of 20 m from the MF. It was preferred to take a sample of one plant species, but in cases where this was impossible, a sample of the mixed vegetation was taken. For reasons of comparability species which had been sampled already at other locations, were preferred. Samples of grass were taken with garden-shears and samples of branches were taken with hedge shears. Vegetation samples were stored in large transparent PE plastic bags obtained from the laboratory.
- 6) No samples were taken in the direct neighbourhood (within 50 cm) of the MF traps, since the wood of the poles was in many cases impregnated wood, which could leak pesticides into the soil and vegetation.
- 7) In cases where the territory within 20 m from the MF was not accessible (due to the presence of water or slopes, that territory was excluded from sampling).
- 8) In some cases, the soil was too shallow in order to take samples at 18 cm depth. In those cases, samples were only taken from the layer that could be penetrated with the sampling auger.

- 9) In case of presence of sufficient amounts of animal excrements within the 20-m radius, those were also sampled.
- 10) At all sampling bags a unique code was written with a permanent marker. The code included the date of sampling.
- 11) All (soil and vegetation) samples were stored in a ski-box on top of the car or in the luggage compartment of the car during maximum two days. After arrival in the Netherlands, the soil samples were stored at -18°C and the vegetation samples at $+5^{\circ}\text{C}$ for at maximum 3 days. Then they were brought to the laboratory storage room, where they were all stored at -18°C .
- 12) During handling of the samples no polymer tools (or gloves) were used, in order to prevent contamination with components of those materials.
- 13) After sampling of a site, hands, buckets, garden spades, garden-shears and the hedge shears were cleaned with pure tap water (from Bennekom).

Anhang 4. Pestizideigenschaften

Abbreviations table pesticide properties

Key: Genotoxicity

A: Chromosome aberration (EFSA database)

B: DNA damage/repair (EFSA database)

C: Gene mutation (EFSA database)

D: Genome mutation (EFSA database)

E: Unspecified genotoxicity type (miscellaneous data source)

0: No data

1: Positive

2: Mixed/ambiguous results

3: Negative

Compounds*	Environmental issues	Test organism*
A Acaricide	LR 50*: lethal Rate	Ar <i>Aphidius</i>
B Biocide	expressed in gram per	<i>rhopalosiphi</i>
F Fungicide	hectare whereas 50% of	Cc <i>Chrysoperla carnea</i>
I Insecticide	the test organism dies.	Cs <i>Coccinella</i>
H Herbicide	AA-EQS ^{1, 2, 3} : Annual	<i>septempunctata</i>
M Metabolite	Average Environmental	Tc <i>Trichogramma</i>
N Nematocide	quality standard for	<i>cacoeciae</i>
Pgr Plant growth regulator	surface water,	Tp <i>Typhlodromus pyri</i>
Rep Repellent	expressed in microgram	
V.s. Veterinary compound	per litre water.	
?: Indicates no available weight-of- the-evidence summary assessment, or insufficient data are available for review	MTR ⁴ : Maximal Tolerable Risk for surface water, expressed in microgram per litre water	

Sources of the presented data

*: Pesticide Properties Database (PPPB), University of Hertfordshire (IUPAC)

Website: <https://sitem.herts.ac.uk/aeru/ppdb/en/atoz.htm>

2) Pesticide Action Network (PAN) Pesticides Database – Chemicals

Website: http://www.pesticideinfo.org/Search_Chemicals.jsp

¹: Directive 2000/60/EC of the European Parliament and of the Council establishing a framework for Community action in the field of water policy

²: Verordnung zum Schutz der Oberflächengewässer (Oberflächengewässerverordnung – OGewV, 2016)/ the Directive for the protection of surface waters

^{3, 4}: Atlas Bestrijdingsmiddelen in Oppervlaktewater (Atlas of pesticides in surface water) Website: <http://www.bestrijdingsmiddelenatlas.nl/>

⁵ [National Institute for Public Health and the Environment | RIVM the Netherlands](#)

Selection of properties

Besides the basic information about an active ingredient, such as pesticide type, chemical group of the compound and the CAS registration number (RN), specific properties of the active ingredients were selected which may support the assessment of appearance of the compound in the environment and their possible effects on the insect fauna.

Vapour pressure and degradation time

Regarding the appearance of the found pesticides in the environment the vapour pressure and the degradation time into metabolites may be useful properties of a compound to understand their occurrence in respectively the vegetation and soil.

In the table the vapour pressure at 20°C is expressed in mPa. It is a measure of the tendency of a material to vaporise. The higher the vapour pressure the greater the potential to spread into the environment by evaporation or sublimation.

The degradation time or DT50 or DT90 is the time required for the chemical concentration to decline respectively to 50% or to 90% of the amount of application. The degradation time for a compound in soil may be estimated in laboratory or field studies. Pesticides with a DT50 less than 30 days are considered as non-persistent. However, it does not mean that the active ingredient has been completely converted into harmless compounds (metabolites). The mass of potential metabolites, their properties and the effects are mostly not assessed and not known. Persistent pesticides and metabolites can be found in the environment decades after their application and affect the biodiversity and human health negatively. In addition, pesticides with a short degradation (conversion) time into metabolites can

form metabolites that are very stable and stay decades (or centuries) in the environment.

Lethal Rate in g/ha

For the approval of an active ingredient certain tests for the assessment of the properties of the compound have to be conducted. For the assessment of the ecotoxicology of an active ingredient the basis is the greatest concentration or level of a compound, found by observation or experiment, which cause no effects. Other parameter to be tested is the concentration of a chemical that can be expected to cause non-lethal (EC50) or a lethal effect (LC50) in 50% of the tested population. The species used for toxicological studies are mammals for human health studies (rat, mice, dog), for ecotoxicological studies birds, fishes and aquatic organism. Furthermore, for pollinators (honeybees or bumblebees) the acute LC50 may be estimated. Studies on chronic effects on the life cycle and development of the pollinators are not or seldom conducted.

The requirements for determining the toxicity of a compound to non-target terrestrial insects other than pollinators are weak. Very few ecotoxicological data on the toxicity of an active ingredient to non-target insects (arthropods) are in the databases available.

For our investigation we identified the lethal rate (LR50) as the best available parameter for non-target arthropods. The LR50 is the concentration of a pesticide applied on one hectare that can be expected to cause a lethal effect in 50% of the tested population. The LR50 of a pesticide is expressed in g/ha. Frequently the tested insect population is *Aphidius rhopalosiphi* and/or *Typhlodromus pyri*. Usually, the LR50 value is estimated for insecticides, however less frequently for fungicides and even less often for herbicides.

Moreover, for several fungicides the databases don't provide the LR50 values, but the percentage of effect on the test-specie at a certain concentration of an active ingredient applied on one hectare. Information about the duration of exposure time is usually missing.

Both ecotoxicological parameters should only be considered as an indication of the rate of toxicity of a compound.

Environmental Quality Standard for surface water

Although this research targets a possible relation between pesticides and terrestrial insects, we approached the annual average Environmental Quality

Standard (AA-EQS) for surface water as an optional indicator for the toxicity of a compound to terrestrial insects.

For the European EQS in general, three aspects are considered: direct ecotoxicity of aquatic organisms, secondary poisoning of predatory birds and mammals and exposure of humans via consumption of fish or fishery products. The decision to include the EQS in the table with the properties of the found active compounds is taken, because the EQS values for surface water are often related to the toxicity of the compound to the aquatic species daphnia, belonging to the arthropods.

Not for all active ingredients individual EQS are established and the number of compounds can differ from country to country.

The European Water Framework Directive (WFD) provides basic (AA-)EQS for priority compounds and certain other pollutants. The German Directive for the protection of surface waters presents (AA-)EQS for additional selected hazardous pesticides. Further the Dutch government handles for those active ingredients without an established (AA-)EQS the so-called MTR, the Maximal Tolerable Risk. The MTR presents the annual tolerable average of a compound in surface water for the most sensible tested water organism, being in particular for insecticides mostly the daphnia. For herbicides, the MTR may be linked to algae as the most sensitive to the compound.

The presented MTR and the EQS-AA values express both the maximal tolerable annual average of an active compound in surface water. We considered the two parameters as comparable for indicating the toxicity of the compound to water organism.

Italic compounds: not approved

Source: EU Pesticide database, <https://ec.europa.eu/food/plant/pesticides/eu-pesticides-database/public/?event=activecompound.selection&language=EN>

INSECTIDES Compound	Pesticide type	Compound group	CAS RN	Vapour pressure at 20°C (mPa)	DT Degradation time into metabolites in days (field)	Ecotoxicology LR50 Lethal Rate or % effect (g/ha)	Health issues Known toxic properties (IUPAC database)	Health issues Known toxicity (PAN Pesticides database)	AA- EQS as annual average for surface water (ug/L)
<i>Alpha Hexachlorocyclohexane (HCH) (α-Lindane)</i>	I	Organochlorine	319-84-6	Not Listed	Not Listed	Not Listed	Not Listed	Carcinogen	Not Listed
<i>Gamma Hexachlorocyclohexane (HCH) (γ-Lindane)</i>	i, A, V.s.	Organochlorine	58-89-9	4.4	75-971 (dt90)	Not Listed (honeybees highly toxic)	Genotoxic A0, B0,C0,D0,E3 Neurotoxicant, carcinogenic, highly toxic. Endocrine issues: reduction of oestrous cycles	Carcinogen, suspected endocrine disruptor	0.02 ¹
<i>Aldrin</i>	I	Organochlorine	309-00-2	8.6	365 (dt50)	Not Listed (honeybees highly toxic)	Genotoxic A0, B0,C0,D0,E0 Neurotoxicant, carcinogen. Endocrine issues: competitive binding to androgen receptors	Carcinogen, suspected endocrine disruptor	Cyclodien pesticides (aldrin, Dieldrin, Endrin, Isodrin Σ 0.01 ¹)
Cyfluthrin	I	Pyrethroid	68359-375	0.0003	133 (dt90)	1.63g/ha (Ar 48h) 0.42 g/ha (Tp 7d)	Genotoxic A0, B0,C0,D0,E3 Neurotoxicant, highly toxic, possible liver or kidney toxicant	?	0.0002 ⁴
Cypermethrin	I, M, V.s.	Pyrethroid	52315-078	0.00678	28-365 (dt90)	0.0029g/ha (Tp) 0.822 g/ha (Ar)	Genotoxic A2,B3,C3,D3,E3, Possible carcinogen, possible liver & kidney	Possible carcinogen, suspected	0.00008 ³

INSECTIDES Compound	Pesticide type	Compound group	CAS RN	Vapour pressure at 20°C (mPa)	DT Degradation time into metabolites in days (field)	Ecotoxicology LR50 Lethal Rate or % effect (g/ha)	Health issues Known toxic properties (IUPAC database)	Health issues Known toxicity (PAN Pesticides database)	AA- EQS as annual average for surface water (ug/L)
							toxicant. Endocrine issues: estrogenic effect	endocrine disruptor	
Deltamethrin	I, M, V.s	Pyrethroid	52918-635	0.0000124	30-365 (dt90)	13.5 g/ha (Cs, Tc 100% effect)	Genotoxic A0,B0,C0,E3 Endocrine disrupter, neurotoxicant, weak estrogenic activity	?	0.0000031 ³
<i>Dieldrin</i>	I, M	Chlorinated Hydrocarbon	60-57-1	0.024	2000 (dt50 lab)	Not Listed (honeybees highly toxic)	Genotoxic A3,B0,C0,D0,E1 Carcinogen, reproduction/development effects, neurotoxicant, extreme hazardous, competitive binding to androgen receptors, estrogenic effect	Possible carcinogen, suspected endocrine disruptor	Cyclodien pesticides (aldrin, Dieldrin, Endrin, Isodrin) Σ 0.01 ¹
<i>Diphenylamine</i>	I, F, pg	Amine	122-39-4	0.852	Not Listed	Not Listed	Genotoxic A3,B3,C3,D0,E3 Reproduction/development effects, gastrointestinal, cardiovascular, kidney and liver toxicant	?	1.2 ⁴
<i>Beta-Endosulfan</i>	I,A	Organochlorine	115-29-7	0.83	60-88 (dt50)	Not Listed	Genotoxic A3,B0,C0,D0,E1 Reproduction/development effects, neurotoxicant, mutagenic potential, highly toxic. Endocrine issues: competitive binding to androgen receptors	Suspected endocrine disruptor	Not Listed

INSECTIDES Compound	Pesticide type	Compound group	CAS RN	Vapour pressure at 20°C (mPa)	DT Degradation time into metabolites in days (field)	Ecotoxicology LR50 Lethal Rate or % effect (g/ha)	Health issues Known toxic properties (IUPAC database)	Health issues Known toxicity (PAN Pesticides database)	AA- EQS as annual average for surface water (ug/L)
Endosulfan sulfate	M	Organophosphate	31972-437	Not Listed	Not Listed	Not Listed	Not Listed	Cholinesterase inhibitor	Not Listed
Etofenprox	I	Pyrethroide	80844-071	0.000813	22 - 84 (dt90)	0.42g/ha (Ar) 0.70 g/ha (Tp)	Genotoxic A3,B3,C3,D0,E0 Reproduction/development effects, thyroid toxicant	Carcinogen, suspected endocrine disruptor	0.00054 ⁴
<i>Fenamiphos-sulfoxide</i>	M	Unclassified	31972-437	Not Listed	9.4-14.1 (dt50)	Not Listed	Genotoxic A0,B0,C0,D0,E3 No further information available	Cholinesterase inhibitor	Not Listed
<i>Heptenophos</i>	I, V.s.	Organophosphate	23560-590	65	1.4 (Dt50)	Not Listed	Genotoxic A0,B0,C0,D0,E3 Cholesterase inhibitor, neurotoxicant. No further information available	Cholinesterase inhibitor	0.002 ³
<i>Imidacloprid</i>	I	Neonicotinoid	138261-41-3	4 x 10 ⁻⁷	104-228 (Dt50 field)	0.022 g/ha (Ar) 4.23 g/ha (Tp)	Genotoxic A3,B3,C3,D3,E0 Reproduction/development effects. Potential liver, kidney, thyroid, heart and spleen toxicant	?	0.002 ²
<i>p,p DDD+o,p DDT</i>	I,M	Organochlorine	Not Listed	Not Listed	Not Listed	Not Listed	Not Listed	Not Listed	Not Listed
<i>p,p DDE</i>	I,M	Organochlorine	72-55-9	Not Listed	Not Listed	Not Listed	Not Listed	Carcinogen, suspected endocrine disruptor	0.0004 ³
<i>p,p DDT</i>	I	Organochlorine	50-29-3	0.025	6200 (dt50).	moderately harmful(Tp)	Genotoxic A3,B0,C0,D0,E2 Carcinogen, endocrine disruptor, reproduction	Carcinogen, Developmental or Reproductive	DDT Σ of isomers 0.025 ¹

116 | Anhang 4

INSECTIDES Compound	Pesticide type	Compound group	CAS RN	Vapour pressure at 20°C (mPa)	DT Degradation time into metabolites in days (field)	Ecotoxicology LR50 Lethal Rate or % effect (g/ha)	Health issues Known toxic properties (IUPAC database)	Health issues Known toxicity (PAN Pesticides database)	AA- EQS as annual average for surface water (ug/L)
						(honeybees highly toxic)	/development effects, neurotoxicant. Strong links with breast and womb cancer. Endocrine issues: competitive binding to androgen receptors	Toxin, suspected endocrine disruptor	
Permethrin-cis	I, V.s	Pyrethroid	61949-766	Not Listed	Not Listed	Not Listed	Not Listed	Not Listed	Not Listed
Permethrin-trans	I	Pyrethroid	52341-329	Not Listed	Not Listed	Not Listed	Not Listed	Not Listed	Not Listed
Permethrin (-cis and trans)	I, V.s	Pyrethroid	52645-531	0.007	42	harmful (Tp and parasitoids)	Genotoxic A3,B0,C0,D0,E3 Carcinogen, endocrine disruptor, reproduction /development effects, neurotoxicant, estrogenic, Endocrine issues: Inhibition of estrogen-sensitive cells proliferation	Carcinogen, suspected endocrine disruptor	0.0002 ³
<i>Picaridin (or Icardin)</i>	I, Rep, V.s	Piperdine	119515-38-7	0.034	Not Listed	Not Listed	Not Listed	?	Not Listed
Spinosad a	I	Spinosoid/Spinosyn	168316-95-8	Not Listed	Not Listed	Not Listed	Not Listed	?	0.024 ⁴
<i>Thiofanox</i>	I, A	Carbamate	39196-184	22.6	2-6 (dt50)	Not Listed	Genotoxic A0, B0,C0,D0, E0 Cholinesterase inhibitor, neurotoxicant. No further information available	Cholinesterase inhibitor	0.13 ⁴

HERBICIDE Compound	Pesticide type	Compound group	CAS RN	Vapour pressure at 20°C (mPa)	DT Degradation time into metabolites in days (field)	Ecotoxicology LR50 Lethal Rate or % effect (g/ha)	Health issues Known toxic properties (IUPAC database)	Known toxicity (PAN Pesticides database)	EQS as annual average for surface water (ug/L)
AMPA	M	Unclassified	1066-51-9	Not listed	Not listed	Not listed	Not listed	?	79.7 ⁴
<i>Chlorpropham</i>	H, pg	Carbamate	101-213	24	53.2 (dt90 lab)	Not listed	Genotoxic A0,B0,C0,D0,E3 Possible spleen, bone-marrow & red blood cell toxicant.	?	4 ³
Chlorotoluron	H	Urea	15545-48-9	0.005	173-218 (dt90)	2450g/ha, no adverse effects (Tp, Ar)	Genotoxic A3,B0,C0,D0,E0 Carcinogen	?	0.4 ²
Dichlobenyl	H, M	Benzotrillen	1194-65-6	0.00014	105-123 (dt90)	Not listed	Genotoxic A0,B0,C0,D0,E3 Reproduction (development effects, possible liver, kidney, stomach and parathyroid toxicant, possible carcinogen)	Possible carcinogen	0.63 ³
Diflufenican	H	Carboxamide	83164-33-4	4.25 x 10 ⁻³	127-1900 (dt90)	Not listed	Genotoxic A3,B3,C3,D0,E3 No further information available	?	0.009 ²
Flufenacet	H	Oxyacetamide	142459-58-3	0.09	53-132 (dt90)	60g/ha, 100% effect mortality, reproduction (Tp)	Genotoxic A3,B0,C0,D0,E3 Potential liver, spleen and thyroid toxicant	?	0.04 ²

118 | Anhang 4

HERBICIDE Compound	Pesticide type	Compound group	CAS RN	Vapour pressure at 20°C (mPa)	DT Degradation time into metabolites in days (field)	Ecotoxicology LR50 Lethal Rate or % effect (g/ha)	Health issues Known toxic properties (IUPAC database)	Known toxicity (PAN Pesticides database)	EQS as annual average for surface water (ug/L)
Glyphosate	H	phosphonoglycine	1071-83-6	0.0131	66.9-386.6 (dt90)	5769g (ha (Ar), 4320 g/ha (Tp)	"Genotoxic A3,B1,C3,D0,E3 Possible bladder and liver toxicant, Endocrine issues - Disruption of aromatase activity	Carcinogen	77 ⁴
<i>Hexazinone</i>	H	Triazinone	51235-04-2	0.03	30-180 (dt50 lab)	Not listed	Genotoxic A3,B0,C0,D0,E3 Highly toxic	Highly acute toxicity	0.56 ⁴
<i>Methabenzthiazuron</i>	H	Urea	18691-97-9	5.90 X 10 ⁻³	135 (dt50 lab)	Not listed	Genotoxic A0,B0,C0,D0,E0. No further information available	?	1.8 ³
<i>Metoxuron</i>	H	Ura	19937-59-8	4.3	18.5 (dt50)	Not listed	Genotoxic A0,B0,C0,D0,E1. No further information available	?	19 ⁴
<i>Norflurazon</i>	H	Pyridazinone	27314-13-2	3.86 X 10 ⁻³	225 (dt50)	Not listed	Genotoxic A3,B0,C0,D0,E0 Possible liver toxicant, possible carcinogen	Possible carcinogen	Not listed
Pendimethalin	H	Dinitroaniline	40487-42-1	3.34	144-582 (dt90)	3200g/ha 38% mortality (Tp)	Genotoxic A0,B0,C0,D0,E3 Reproduction/development effects, thyroid & liver toxicant, bioaccumulates, possible carcinogen	Possible carcinogen, suspected endocrine disruptor	0.018 ³
Propyzamide	H	Benzamide	23950-58-5	0.058	59-648 (dt90)	Not listed	Genotoxic A0,B0,C0,D0,E3 Possible liver, kidney & spleen toxicant Associated with thyroid follicular cell	Carcinogen, possible endocrine disruptor	11 ⁴

HERBICIDE Compound	Pesticide type	Compound group	CAS RN	Vapour pressure at 20°C (mPa)	DT Degradation time into metabolites in days (field)	Ecotoxicology LR50 Lethal Rate or % effect (g/ha)	Health issues Known toxic properties (IUPAC database)	Known toxicity (PAN Pesticides database)	EQS as annual average for surface water (ug/L)
							adenomas and Leydig cell benign tumours		
Prosulfocarb	H	Thiocarbamate	52888-80-9	0.79	22-48 (dt90)	524g/ha (Tp) 41.8g/ha (Ar)	Genotoxic A3,B3,C3,D0,E0 Moderately toxic	Cholinesterase inhibitor	0.34 ³
Temboatrione	H	Triketone	335104-84-2	1.1 X 10 ⁻⁵	27.8-262 (dt90)	1.301 (Tp) 0.256 (Ar)	Genotoxic A3,B3,C3,D0,E0 USEPA - some evidence to suggest possible human carcinogen	Possible carcinogen	0.32 ³
Terbutylazine	H, Microbiocide, Algicide	Triazine	5915-41-3	0.152	33-119 (dt90)	750g/ha (Tp and Ar) >mortality	Genotoxic A3,B0,C0,D0,E0 Health effects may be delayed	?	0.32 ³
Tri-allate	H	Thiocarbamate	2303-17-5	12	27-682 (dt90)	Not listed	Genotoxic A3,B2,C2,D0,30 Liver, spleen and kidney toxicant, possible carcinogen	Cholinesterase inhibitor, possible carcinogen	1.9 ⁴

FUNGICIDES Compound	Pesticide type	Compound group	CAS RN	Vapour pressure at 20°C (mPa)	DT Degradation time into metabolites in days (field)	Ecotoxicology LR50 Lethal Rate or % effect (g/ha)	Health issues Known toxic properties (IUPAC database)	Known toxicity (PAN Pesticides database)	EQS as annual average for surface water (ug/L)
Ametoctradin	F	Triazolopyrimidine	865318-97-4	2.1×10^{-7}	48.8-420 (dt90)	3.2 g/ha (Tp, Ar)	Genotoxic A3,B0,C0,D0,E3	?	Not listed
Azoxystrobin	F	Strobilurin	131860-33-8	1.10×10^{-7}	402-870 (dt90)	1000 g/ha (Ar) 250g/ha (23% effect Ar)	Genotoxic A2,B0,C3,D0,E2 Minor effects on reproduction/development observed, liver toxicant.	?	0.2 ³
<i>Biphenyl (Diphenyl)</i>	F	Aromatic Hydrocarbon	92-52-4	1238	1.5-7 (dt50)	Not listed	Genotoxic A3,B0,C0,D0,E0 Neurotoxicant, exerts toxic effects on the central nervous system and liver, may cause skin sensitization or dermatitis	Suspected endocrine disruptor	1.45
Bixafen	F	Pyrazolium	581809-46-3	146.6	>1000 (dt90)	116 g/ha (Tp), 35.5 g/ha (Ar)	Genotoxic A3,B0,C0,D0,E3 Reproduction/development effects, possible thyroid and liver toxicant	?	0.44 ³
Boscalid	F	Carboxamide	188425-85-6	0.00072	>1000 (dt90)	3600g/ha, effect 0% mortality Tp, 11% mortality Ar	Genotoxic A3,B0,C0,D0,E3 Liver and thyroid toxicant, possible carcinogen	Possible carcinogen	0.55 ⁴
Carbendazim	F, M	Benzimidazole	10605-217	0.09	36-257 (dt90)	30g/ha(Tp), 30g/ha, effect 100% mortality Tp Protonymf	Genotoxic A2,B3,C3,D0,E1 Reproduction/development effects, evidence of liver enzyme induction, possible liver toxicant and human carcinogen, Increase of	Possible carcinogen, suspected endocrine disruptor	0.7 ²

FUNGICIDES Compound	Pesticide type	Compound group	CAS RN	Vapour pressure at 20°C (mPa)	DT Degradation time into metabolites in days (field)	Ecotoxicology LR50 Lethal Rate or % effect (g/ha)	Health issues Known toxic properties (IUPAC database)	Known toxicity (PAN Pesticides database)	EQS as annual average for surface water (ug/L)
							estrogen production and aromatase activity		
Cyazofamid	F	Cyanoimidazole	120116-88-3	0.0133	16.8-37 (lab dt90)	210 g/ha , effect 2.5% mortality Ar, Tp	Genotoxic A0,B0,C0,D0,E3 Possible kidney & liver toxicant	?	0.13 ⁴
Cyflufenamid	F	Amidoxine	180409-60-3	0.0354	35-301 (dt90)	50g/ha (Ar-48h; Tp 7d)	Genotoxic A3,B3,C3,D0,E0 Kidney and liver toxicant, possible carcinogen	?	2.4 ³
Cyprodinil	F	Anilinopyrimidine	121552-61-2	6.60 X 10 ⁻³	103-135 (dt90 lab)	750g/ha, effect 46% mortality Ar, 10% mortality Tp protonymf	Genotoxic A3,B3,C0,D0,E3 No further information available	?	0.16 ³
Difenoconazole	F	Azole	119446-68-3	3.33 X 10 ⁻⁵	68 -879 (dt90)	178 g/ha (Ar 48h) 112 g/ha (Tp 7d)	Genotoxic A2,B3,C3,D0, E0 Liver, heart, thyroid and kidney toxicant, possible carcinogen	Possible carcinogen, suspected endocrine disruptor	0.76 ³
Dimethomorph	F	Morpholine	110488-70-5	9.7 X 10 ⁻⁴	34-92 (dt50)	Not listed	Genotoxic A2,B3,C3,D0,E3 Possible liver & prostate toxicant	?	10 ³
Dithianon	F	Quinone	3347-22-6	1.0 X 10 ⁻⁷	35 (dt50)	960g/ha (Tp)	Genotoxic A2,B2,C3,D0,E0 Possible liver and kidney toxicant, possible carcinogen	Possible carcinogen	0.097 ³
Epoxiconazole	F	Triazol	133855-98-8	3.5 X 10 ⁻⁴	52-226 (dt50)	3.58 g/ha (48h Ar),	Genotoxic A3,B0,C0,D0,E0 Carcinogen, reproduction	Carcinogen, Suspected	0.2 ²

FUNGICIDES Compound	Pesticide type	Compound group	CAS RN	Vapour pressure at 20°C (mPa)	DT Degradation time into metabolites in days (field)	Ecotoxicology LR50 Lethal Rate or % effect (g/ha)	Health issues Known toxic properties (IUPAC database)	Known toxicity (PAN Pesticides database)	EQS as annual average for surface water (ug/L)
						0.057 g/ha (7d. Tp mortality)	/development effects, possible liver toxicant, endocrine issues - Inhibition of aromatase activity, decrease of estrogen production	endocrine disruptor	
<i>Etaconazole</i>	F	Conazole	60207-934	0.031	Not listed	Not listed	Genotoxic A0,B0,C0,D0,E0 No further information available	?	0.25 ⁴
<i>Fenarimol</i>	F	Pyrimidine	60168-889	0.065	14-130 (dt50)	32g/ha, effect Ar 100% mortality, Tp 30% mortality	Genotoxic A0,B0,C0,D0,E0 Endocrine disruptor	Suspected endocrine disruptor	1.1 ⁴
Fenpyrazamine	F	Pyrazolium	473798-59-3	0.01	7.7-39.8 (dt90)	1200 g/ha (>, Ar, Tp)	Genotoxic A3,B3,C3,D0,E3 Possible liver toxicant	?	19 ³
Phenylphenol-2	F, disinfectant, preservative	Phenol	90-43-7	474	non persistent	Not listed	Genotoxic A3,B1,C3,D0,E0 Carcinogen, neurotoxicant, bladder, kidney and liver toxicant, estrogen agonist	Carcinogen, developmental or reproductive toxin, suspected endocrine disruptor	0.036 ⁴
Fluazinam	F, A	Phenylpyridinamine	79622-596	0.0172	44.8-145(dt90)	2500 g/ha (Ar), 34.3g/ha (Tp)	Genotoxic A3,B3,C3,D0,E3 Potential liver toxicant, possible carcinogen	Possible carcinogen	0.55 ⁴
Fludioxonil	F	Phenylpyrrole	131341-86-1	3.90 X 10 ⁻⁴	10-25 (dt50)	112 g/ha, effect 14% mortality Ar, 1 kg/ha 2% mortality Tp	Genotoxic A2,B2,C3,D0,E0 Liver and kidney toxicant	?	0.98 ⁴

FUNGICIDES Compound	Pesticide type	Compound group	CAS RN	Vapour pressure at 20°C (mPa)	DT Degradation time into metabolites in days (field)	Ecotoxicology LR50 Lethal Rate or % effect (g/ha)	Health issues Known toxic properties (IUPAC database)	Known toxicity (PAN Pesticides database)	EQS as annual average for surface water (ug/L)
Fluopicolide	F	Benzamide	239110-15-7	3.03×10^{-4}	863-1184 (dt90)	8230 g/ha (Ar48 h) 7130 g/ha (Tp 7d)	Genotoxic A2,B0,C3,D0,E0 Possible liver, kidney and spleen toxicant	?	0.71 ³
Fluopyram	F, N	Benzamide Pyramide	658066-35-4	1.2×10^{-3}	487->1000 (dt90)	2000 g/ha (>Tp and Ar)	Genotoxic A3,B0,C3,D0,E0 Possible liver, thyroid and blood toxicant	Carcinogen	2.7 ³
Fluoxastrobin	F	Strobilurin	361377-29-9	5.60×10^{-7}	94-553(dt90)	34.1 g/ha (Ar) 122.2 g/ha (Tp)	Genotoxic A3,B0,C3,D0,E3 Possible liver & kidney toxicant	?	0.012 ³
Fluquinconazole	F	Triazole	136426-54-5	6.40×10^{-6}	261-9585 (dt90)	149.4g/ha <, mortality TP and Ar)	Genotoxic A3,B3,C3,D0,E0, possible liver & kidney toxicant	?	0.032 ⁴
<i>Flusilazole</i>	F	Triazole	85509-199	0.0387	63-240 (dt50)	38g/ha, effect (Tp) 100% mortality	Genotoxic A0,B0,C0,D0,E0 Reproduction/development effects	?	0.066 ⁴
Fluxapyroxad	F, B	Pyrazolium	907204-31-3	2.7×10^{-6}	299->1000 (lab dt90)	0.128g/ha (Tp), 4.70g/ha (Ar)	Genotoxic A3,B3,C3,D0,E0 Possible liver, prostate and thyroid toxicant	?	3.6 ³
Phthalimide	M	Imide	85-41-6	Not listed	Not listed	Not listed	Not listed	?	16.5 ⁴
<i>Hexachlorobenzene</i>	F, B, M, wood preservative	Chlorinated Hydrocarbon	118-74-1	1.45	1000 -2700 (dt50)	Not listed	Genotoxic A0,B0,C0,D0,E3 Carcinogen, severely disruption of thyroid hormone production	Carcinogen, developmental or reproductive toxin, suspected endocrine disruptor	0.000026 ³

FUNGICIDES Compound	Pesticide type	Compound group	CAS RN	Vapour pressure at 20°C (mPa)	DT Degradation time into metabolites in days (field)	Ecotoxicology LR50 Lethal Rate or % effect (g/ha)	Health issues Known toxic properties (IUPAC database)	Known toxicity (PAN Pesticides database)	EQS as annual average for surface water (ug/L)
Imazalil	F, V.s.	Imidazole	35554-440	0.158	54-68 (dt90)	Not listed	Genotoxic A3,B1,C3,D0,E3 Reproduction/development effects, possible liver, kidney toxicant	Carcinogen, developmental or reproductive toxin	0.87 ⁴
<i>Iprodione</i>	F	Dicarboximide	36734-197	0.0005	29-197 (dt90=)	Not listed	Genotoxic A3,B0,C0,D0,E2 Reproduction/development effects, probable human carcinogen	Carcinogen, suspected endocrine disruptor	0.5 ⁴
Metalaxyl	F	Phenylamide	57837-191	0.75	19.5 -113 (dt50)	630 g/ha (Tp) 380g/ha (Ar)	Genotoxic A3,B0,C0,D0,E3 Liver toxicant, a weak inducer of cytochrome P450	?	9.7 ⁴
Metrafenone	F	Benzophenone	220899-03-6	0.153	784-1141 (dt90)	300g/ha (Ar48h), 500g/ha (Tp 7d)	Genotoxic A3,B0,C3,D0,E3 Reproduction/development effects, Liver & kidney toxicant	?	0.142 ⁴
Myclobutanil	F	Triazole	88671-890	0.198	> 1year (DT90)	36g/ha, effect 67% mortality Tp protonymf, -43% reproductory effect Ar	Genotoxic A3,B3,C3,D0,E3 Liver toxicant, weak estrogen and androgen inhibitor	Developmental or reproductive toxin, suspected endocrine disruptor	55 ⁴
Penconazole	F	Triazole	66246-886	0.366	22-115 (dt50)	100g/ha, effect 59% mortality Ar and 79% mortality Tp	Genotoxic A3,B3,C3,D0,E0 Reproduction/development effects, Potential liver toxicant, weak estrogen effects	Suspected endocrine disruptor	1.7 ⁴

FUNGICIDES Compound	Pesticide type	Compound group	CAS RN	Vapour pressure at 20°C (mPa)	DT Degradation time into metabolites in days (field)	Ecotoxicology LR50 Lethal Rate or % effect (g/ha)	Health issues Known toxic properties (IUPAC database)	Known toxicity (PAN Pesticides database)	EQS as annual average for surface water (ug/L)
Pencycuron	F	Phenylurea	66063-056	4.1 X 10 ⁻⁴	108-11715 (dt90)	6200g/ha (Tp), 685 g/ha (Ar)	Genotoxic A3,B3,C3,D3,E0 No further information available	?	2.7 ⁴
Prochloraz	F	Imidazole	67747-095	0.15	55-7545 (dt90)	85.1 g/ha (48h Ar) 44.3 g/ha (7d Tp)	Genotoxic A3,B2,C3,D3,E0 Reproduction/development effects, possible liver toxicant and carcinogen	Possible cancerogenic, suspected endocrine disruptor	1.3 ⁴
Prochloraz desmimidazoleamino	M	Not Listed	139520-94-8	Not listed	Not listed	Not listed	Not listed	Not listed	Not listed
<i>Procymidone</i>	F	Dicarboximide	32809-168	0.023	56-525 (dt90)	150g/ha, effect 29.7% mortalityTP, 664g/ha 10.5% mortality Cc	Genotoxic A0,B0,C0,D0,E0 Reproduction/development effects, carcinogen, endocrine disruptor, possible liver and testes toxicant	Carcinogen, suspected endocrine disruptor	370 ⁴
Propiconazole	F	Triazole	60207-901	0.056	108-525 (dt90)	250 g/ha, effect 100% mortality Ar, 125 g/ha 100% beneficial capacity Tp	Genotoxic A3,B0,C0,D0,E3 Possible carcinogen, possible liver toxicant, weak estrogen and aromatase activity inhibition	Possible carcinogen, developmental or reproductive toxin, suspected endocrine disruptor	1 ²
Proquinazid	F	Quinazolinone	189278-12-4	0.09	18-231 (dt90)	131.4g/ha (Ar), 47.85g/ha(Tp)	Genotoxic A3, B3,C3,D0,E0 Reproduction/development effects, possible liver and	?	Not listed

FUNGICIDES Compound	Pesticide type	Compound group	CAS RN	Vapour pressure at 20°C (mPa)	DT Degradation time into metabolites in days (field)	Ecotoxicology LR50 Lethal Rate or % effect (g/ha)	Health issues Known toxic properties (IUPAC database)	Known toxicity (PAN Pesticides database)	EQS as annual average for surface water (ug/L)
							thyroid toxicant, may cause hormonal changes		
PropiconazoleDesthio	M	Azole	120983-64-4	Not listed	Not listed	Not listed	Not listed	?	Not listed
<i>Pyrifenox</i>	F	Pyridine	88283-414	1.7	50-120 (dt50)	Not listed	Genotoxic A3, B0,C0,D0,E0 Weak estrogen inhibition	?	0.95 ⁴
Pyrimethanil	F	Anilinopyrimidine	53112-280	1.1	59.4-143.9 (dt90)	1000g/ha, effect 38% mortality Ar, 1040g/ha 38% mortality Tp	Genotoxic A3, B3,C3,D0,E3 Possible liver, kidney, adrenals, bladder and thyroid toxicant and carcinogen	Possible carcinogen, suspected endocrine disruptor	7 ³
<i>Quinoxifen</i>	F	Quinoline	124495-18-7	0.012	380-750 (dt90)	Not listed	Genotoxic A0,B0,C0,D0,E0 Possible liver, kidney and blood toxicant	?	0.15 ³
Tebuconazole	F	Triazole	107534-96-3	1.3 x 10 ⁻³	453-5606 (dt90)	62.5 g/ha (Ar) 58 g/ha (Tp)	Genotoxic A3,B3,C3,D0,E3, targets liver/blood system, possible carcinogen	Possible carcinogen, suspected endocrine disruptor	0.63 ³
Tetraconazole	F	Triazole	112281-77-3	0.18	453-5606 (dt90)	40g/ha harmless (Ar) and harmful (Tp)	Genotoxic A3, B3,C3,D0,E3 Liver toxicant, possible carcinogen	Carcinogen	Not listed
<i>Tolyfluanid</i>	<i>F, wood preservative,</i>	Sulphamide	731-27-1	0.2	1.7-8.6 (dt90 lab)	912 (Ar 48h), 247g/ha	Genotoxic A2, B3,C3,D0,E0 Liver and thyroid toxicant, linked to	Carcinogen	0.5 ⁴

FUNGICIDES Compound	Pesticide type	Compound group	CAS RN	Vapour pressure at 20°C (mPa)	DT Degradation time into metabolites in days (field)	Ecotoxicology LR50 Lethal Rate or % effect (g/ha)	Health issues Known toxic properties (IUPAC database)	Known toxicity (PAN Pesticides database)	EQS as annual average for surface water (ug/L)
	<i>antifouling agent</i>					(reproduction Tp)	insulin resistance, probably carcinogen		
Trifloxystrobin	F	Strobilurin	141517-21-7	3.40 x 10 ⁻³	10.4-35.6 (dt90)	10g/ha, effect 29% mortality Ar, 500g/ha mortality 93% Tp	Genotoxic A0, B0,C0,D0,E0 Reproduction/development effects, probably liver and testis toxicant	?	0.27 ³
<i>Vinclozolin</i>	F	Oxazole	50471-448	0.016	34-94 (dt50)	Not listed	Genotoxic A3,B0,C0,D0,E3 Reproduction/development effects, renal and prostate gland toxicant- androgen, possible carcinogen	Carcinogen, developmental or reproductive toxin, suspected endocrine disruptor	1.6 ⁴

ACARICIDES and Others Compound	Pesticide type	Compound group	CAS RN	Vapour pressure at 20°C (mPa)	DT (Degradation time into metabolites) in days (field)	LR50 Lethal Rate or % effect (gr/ha)	Health issues Known toxic properties (IUPAC database)	Known toxicity (PAN Pesticides database)	EQS as annual average for surface water (ug/L)
ACARICIDES									
<i>Dicofol</i>	A	Organochlorine	115-32-2	2.45×10^{-2}	40-80 (dt50)	Not listed	Genotoxic A3,B3,C3,D0,E3 Neurotoxic, possible carcinogen, Endocrine issues: Inhibition of androgen synthesis	Possible carcinogen, suspected endocrine disruptor	0.0013 ³
<i>Tetradifon</i>	A, I	Bridged diphenyl	116-29-0	3.20×10^{-5}	112 (dt50)	Not listed	Genotoxic A0,B0,C0,D0,E3 Possible liver and kidney toxicant	?	0.1 ³
OTHER COMPOUNDS									
<i>Anthraquinone</i>	Repellent	Unclassified	84-65-1	5.00×10^{-3}	8 (dt50)	Not listed	Genotoxic A0,B0,C0,D0,E0 Possible carcinogen	Carcinogen	0.075 ⁴

?: Indicates no available weight-of-the-evidence summary assessment.

Anhang 5. Originalmessungen aller Matrices (in Mikrogramm pro Kilogramm Frischprobe und pro Kilogramm Trockensubstanz)

KREFELD SPEY

KS-5/11/19-SOIL

Lab code	Sample	Compound	$\mu\text{g}/\text{kg}$	$\mu\text{g}/\text{Kg DM}$	Remark
19CN933P	Soil	DIPHENYL	8.14	10.2	
Dry matter %		HEPTENOPHOS			Detected qualitatively
79.8%		HEXACHLORBENZENE	3.89	4.9	
		ANTHRAQUINONE	15.96	20.0	
LOQ		<i>p,p'</i> -DDE	0.80	1.0	< 1.5 $\mu\text{g}/\text{kg}$
1.5		<i>p,p'</i> -DDD + <i>o,p'</i> -DDT	0.80	1.0	< 1.5 $\mu\text{g}/\text{kg}$
$\mu\text{g}/\text{kg}$		<i>p,p'</i> -DDT	0.32	0.4	< 1.5 $\mu\text{g}/\text{kg}$
		Total		37.5	

KS-5/11/19-STINGING NETTLE (URTICA DIOICA)

Lab code	Sample	Compound	$\mu\text{g}/\text{kg}$	$\mu\text{g}/\text{Kg DM}$	Remark
19CN934P	stalks and leaves	DIPHENYL			Detected qualitatively
Dry matter %		PHTHALIMIDE (metabolite of folpet)	0.52	3.2	< 0.6 $\mu\text{g}/\text{kg}$
16.4%		PHENYLPHENOL-2	0.34	2.1	< 0.6 $\mu\text{g}/\text{kg}$
		CHLORPROPHAM	0.89	5.5	
LOQ		PROSULFOCARB	0.47	2.9	< 0.6 $\mu\text{g}/\text{kg}$
0.6		Total		13.6	
$\mu\text{g}/\text{kg}$					

KS-5/11/19-KNOTGRASS (POLYGONUM AVICULARE)

Lab code	Sample	Compound	µg/kg	µg/Kg DM	Remark
19CN935P	Dead plants	Flufenacet 1	1.15	3.6	< 1.2 µg/kg
Dry matter %		Prosulfocarb 1	3.16	9.8	
32.1%		DIPHENYL	Detected qualitatively		
		PHTHALIMIDE (metabolite of folpet)	1.93	6.0	
LOQ		CHLORPROPHAM	0.66	2.0	< 1.2 µg/kg
1.2		ALFA-HCH	1.04	3.2	< 1.2 µg/kg
µg/kg		GAMMA-HCH (LINDANE)	7.32	22.8	
		ANTHRAQUINONE	Detected qualitatively		
		PENDIMETHALIN	0.97	3.0	< 1.2 µg/kg
		PERMETHRIN-CIS	4.82	15.0	
		PERMETHRIN-TRANS	5.91	18.4	
		Total		83.9	

LATUMER BRUCH 1b

LB-5/11/19-SOIL

Lab code	Sample	Compound	µg/kg	µg/Kg DM	Remark
19CN936P	Soil	DIPHENYL	3.06	4.1	
Dry matter %		ANTHRAQUINONE	3.75	5.0	
74.9%		Total		9.1	
LOQ					
1.4					
µg/kg					

LB-5/11/19 GREAT BURNET (SANGUISORBA OFFICINALIS)

Lab code	Sample	Compound	µg/kg	µg/Kg DM	Remark
19CN937P	stalks and leaves	Prosulfocarb 1	1.03	3.2	< 1.2 µg/kg
Dry matter %		DIPHENYL	Detected qualitatively		
31.9%		PHTHALIMIDE (metabolite of folpet)	1.52	4.8	
		DIPHENYLAMINE	1.10	3.4	< 1.2 µg/kg
LOQ		Total		11.4	
1.2					
µg/kg					

LB-5/11/19-POTTING SOIL

Lab code	Sample	Compound	µg/kg	µg/Kg DM	Remark
19CN938P	Potting soil	Boscalid I	10.33	32.9	
Dry matter %		Fluopyram I	1.98	6.3	
31.4%		Spinosad A I	0.93	2.9	
		Metoxuron nl	1.58	5.0	
LOQ		DIPHENYL	1.92	6.1	
0.6		PHthalimide (metabolite of folpet)	Detected qualitatively		
µg/kg		CHLORPROPHAM	0.31	1.0	< 0.6 µg/kg
		ANTHRAQUINONE	1.57	5.0	
		CYPRODINIL	0.31	1.0	< 0.6 µg/kg
		FLUDIOXONIL	0.63	2.0	
		p.p'-DDE	0.31	1.0	< 0.6 µg/kg
			Total	63.3	

LATUMER BRUCH. SUMPf

LBS-5/11/19-SOIL

Lab code	Sample	Compound	µg/kg	µg/Kg DM	Remark
19CN939P	Soil	DIPHENYL	4.87	8.2	
Dry matter %		PHthalimide (metabolite of folpet)	Detected qualitatively		
59.7%		ANTHRAQUINONE	5.97	10.0	
			Total	18.2	
LOQ					
1.1					
µg/kg					

LBS-5/11/19 STINGING NETTLE (URTICA DIOICA)

Lab code	Sample	Compound	µg/kg	µg/Kg DM	Remark
19CN940P	Stalks and leaves	Thiofanox I	Detected qualitatively		
Dry matter %		DIPHENYL	Detected qualitatively		
21.8%		PHthalimide (metabolite of folpet)	1.38	6.3	
		DIPHENYLAMINE	0.75	3.4	< 0.8 µg/kg
LOQ		CHLORPROPHAM	0.40	1.8	< 0.8 µg/kg
0.8		PROSULFOCARB	0.62	2.9	< 0.8 µg/kg
µg/kg			Total	14.5	

LBS-5/11/19-WILLOW TREE

Lab code	Sample	Compound	µg/kg	µg/Kg DM	Remark
19CN941P	Branches and leaves	Picaridin 1	1.01	2.2	< 1.7 µg/kg
Dry matter %		Prosulfocarb 1	6.98	15.4	
45.2%		DIPHENYL	Detected qualitatively		
		PHENYLPHENOL-2	3.77	8.3	
LOQ		CHLORPROPHAM	1.64	3.6	< 1.7 µg/kg
1.7		ANTHRAQUINONE	2.38	5.3	
µg/kg		PENDIMETHALIN	5.48	12.1	
		Total		47.0	

PLIESTERBERG 2

PB2-6/11/19-SOIL

Lab code	Sample	Compound	µg/kg	µg/Kg DM	Remark
19CN942P	Soil	DIPHENYL	6.87	8.2	
Dry matter %		ANTHRAQUINONE	14.30	17.0	
84.1%		Total		25.2	
LOQ					
1.6					
µg/kg					

PB2-6/11/19-OAK LEAVES (QUERCUS ROBUR LEAVES)

Lab code	Sample	Compound	µg/kg	µg/Kg DM	Remark
19CN943P	Branches and leaves	DIPHENYL	Detected qualitatively		
Dry matter %		PHTHALIMIDE (metabolite of folpet)	2.14	4.8	
45.0%		PHENYLPHENOL-2	1.88	4.2	
		DIPHENYLAMINE	18.62	41.4	
LOQ		CHLORPROPHAM	0.82	1.8	< 1.7 µg/kg
1.7		PROSULFOCARB	2.57	5.7	
µg/kg		ANTHRAQUINONE	2.37	5.3	
		PENDIMETHALIN	5.45	12.1	
		Total		75.2	

PB2-6/11/19-MEAT COW MANURE

Lab code	Sample	Compound	$\mu\text{g}/\text{kg}$	$\mu\text{g}/\text{kg}$ DM	Remark
19CN944P	Manure	Prosulfocarb	0.35	1.6	< 0.8 $\mu\text{g}/\text{kg}$
Dry matter %		Metoxuron	2.51	11.4	
22.0%		DIPHENYL	Detected qualitatively		
		ANTHRAQUINONE	Detected qualitatively		
LOQ		DELTAMETHRIN	Detected qualitatively		
0.8			Total	13.0	
$\mu\text{g}/\text{kg}$					

PLIESTERBERG 1

PB1-6/11/19-SOIL

Lab code	Sample	Compound	$\mu\text{g}/\text{kg}$	$\mu\text{g}/\text{kg}$ DM	Remark
19CN945P	Soil	DIPHENYL	1.91	2.0	
Dry matter %		PHTHALIMIDE (metabolite of folpet)	1.87	2.0	
95.3%		CHLORPROPHAM	0.95	1.0	< 1.8 $\mu\text{g}/\text{kg}$
		ANTHRAQUINONE	0.95	1.0	< 1.8 $\mu\text{g}/\text{kg}$
LOQ			Total	6.0	
1.8					
$\mu\text{g}/\text{kg}$					

PB1-6/11/19-OAK LEAVES (QUERCUS ROBUR LEAVES)

Lab code	Sample	Compound	$\mu\text{g}/\text{kg}$	$\mu\text{g}/\text{kg}$ DM	Remark
19CN946P	Branches and leaves	Prosulfocarb	0.81	1.9	< 1.6 $\mu\text{g}/\text{kg}$
Dry matter %		DIPHENYL	4.24	9.8	
43.5%		PHTHALIMIDE (metabolite of folpet)	1.74	4.0	
		PHENYLPHENOL-2	0.44	1.0	< 1.6 $\mu\text{g}/\text{kg}$
LOQ		DIPHENYLAMINE	0.68	1.6	< 1.6 $\mu\text{g}/\text{kg}$
1.6		CHLORPROPHAM	1.31	3.0	< 1.6 $\mu\text{g}/\text{kg}$
$\mu\text{g}/\text{kg}$		ANTHRAQUINONE	1.38	3.2	< 1.6 $\mu\text{g}/\text{kg}$
		PENDIMETHALIN	3.11	7.1	
			Total	31.5	

PBI-6/11/19-WILD BLACK CHERRY (PRUNUS SEROTINA)

Lab code	Sample	Compound	$\mu\text{g}/\text{kg}$	$\mu\text{g}/\text{kg}$ DM	Remark
19CN947P	Branches and leaves	Picaridin	1.71	4.9	
Dry matter %		Prosulfocarb	1.27	3.6	
35.1%		DIPHENYL	3.42	9.8	
		PHENYLPHENOL-2	0.70	2.0	< 1.08 $\mu\text{g}/\text{kg}$
LOQ		DIPHENYLAMINE	0.55	1.6	< 1.08 $\mu\text{g}/\text{kg}$
1.1		CHLORPROPHAM	0.70	2.0	< 1.08 $\mu\text{g}/\text{kg}$
$\mu\text{g}/\text{kg}$		ANTHRAQUINONE	2.79	7.9	
		PENDIMETHALIN	2.51	7.1	
		TRIFLOXYSTROBIN	1.28	3.6	
		Total		42.5	

TOTE RAHM 1

TR1-6/11/19-SOIL

Lab code	Sample	Compound	$\mu\text{g}/\text{kg}$	$\mu\text{g}/\text{kg}$ DM	Remark
19CN948P	Soil	DICHOLOBENIL	1.60	4.5	
Dry matter %		DIPHENYL	4.22	12.0	
35.2%		PHTHALIMIDE (metabolite of folpet)	1.38	3.9	
		PHENYLPHENOL-2	0.63	1.8	< 1.1 $\mu\text{g}/\text{kg}$
LOQ		DIPHENYLAMINE	0.58	1.6	< 1.1 $\mu\text{g}/\text{kg}$
1.1		CHLORPROPHAM	2.11	6.0	
$\mu\text{g}/\text{kg}$		PROSULFOCARB	0.35	1.0	< 1.1 $\mu\text{g}/\text{kg}$
		ANTHRAQUINONE	10.21	29.0	
		PENDIMETHALIN	0.35	1.0	< 1.1 $\mu\text{g}/\text{kg}$
		p.p'-DDE	1.06	3.0	< 1.1 $\mu\text{g}/\text{kg}$
		DIELDRIN	0.35	1.0	< 1.1 $\mu\text{g}/\text{kg}$
		TEBUCONAZOLE	0.35	1.0	< 1.1 $\mu\text{g}/\text{kg}$
		PROTHIOCONAZOLEDESTHIO	0.35	1.0	< 1.1 $\mu\text{g}/\text{kg}$
		ETACONAZOLE	0.35	1.0	< 1.1 $\mu\text{g}/\text{kg}$
		NORFLURAZON	0.35	1.0	< 1.1 $\mu\text{g}/\text{kg}$
		HEXAZINON	0.35	1.0	< 1.1 $\mu\text{g}/\text{kg}$
		Total		69.9	

TR1-6/11/19-WATER MINT (MENTHA AQUATICA)

Lab code	Sample	Compound	µg/kg	µg/Kg DM	Remark
19CN949P	Stalks and leaves	Prosulfocarb	0.47	3.0	< 0.72 µg/kg
Dry matter %		DIPHENYL	1.90	12.2	
15.6%		PHTHALIMIDE (metabolite of folpet)	0.94	6.0	
		CHLORPROPHAM	0.47	3.0	< 0.72 µg/kg
LOQ		ANTHRAQUINONE	0.25	1.6	< 0.72 µg/kg
0.7		PENDIMETHALIN	0.45	2.9	< 0.72 µg/kg
µg/kg		CYFLUTHRIN	1.26	8.1	
		DIFENOCONAZOLE	0.16	1.0	< 0.72 µg/kg
			Total	37.7	

TR1-6/11/19-ALDER TREE (ALNUS GLUTINOSA)

Lab code	Sample	Compound	µg/kg	µg/Kg DM	Remark
19CN950P	Leaves only	Boscalid 1	1.49	4.7	
Dry matter %		Picaridin 1	0.54	1.7	< 1.2 µg/kg
31.6%		Propyzamide 1	0.34	1.1	< 1.2 µg/kg
		Prosulfocarb 1	2.12	6.7	
LOQ		Fluazinam 1	0.67	2.1	< 1.2 µg/kg
1.2		DIPHENYL	4.62	14.6	
µg/kg		PHTHALIMIDE (metabolite of folpet)	1.58	5.0	
		PHENYLPHENOL-2	0.95	3.0	< 1.2 µg/kg
		CHLORPROPHAM	0.95	3.0	< 1.2 µg/kg
		TRIALAAT	1.29	4.1	
		ANTHRAQUINONE	2.01	6.3	
		PENDIMETHALIN	6.32	20.0	
		p.p'-DDE	0.54	1.7	< 1.2 µg/kg
			Total	74.1	

TOTE RAHM 2

TR2-6/11/19-SOIL

Lab code	Sample	Compound	µg/kg	µg/Kg DM	Remark
19CN951P	Soil	DIPHENYL	3.55	6.0	
Dry matter %		PTHALIMIDE (metabolite of folpet)	2.32	3.9	
59.1%		CHLORPROPHAM	1.77	3.0	
		PROSULFOCARB	0.59	1.0	< 1.1 µg/kg
LOQ		ANTHRAQUINONE	4.73	8.0	
1.1		p.p'-DDE	0.59	1.0	< 1.1 µg/kg
µg/kg			Total	22.9	

TR2-6/11/19-FIELD THISTLE (CIRSIIUM ARVENSE)

Lab code	Sample	Compound	µg/kg	µg/Kg DM	Remark
19CN952P	Stalks and leaves	Propyzamide	0.41	0.9	< 2.1 µg/kg
Dry matter %		Prosulfocarb	2.09	4.7	< 2.1 µg/kg
44.6%		DIPHENYL	5.44	12.2	
		PTHALIMIDE (metabolite of folpet)	1.34	3.0	< 2.1 µg/kg
LOQ		PHENYLPHENOL-2	0.45	1.0	< 2.1 µg/kg
2.1		DIPHENYLAMINE	0.70	1.6	< 2.1 µg/kg
µg/kg		CHLORPROPHAM	1.78	4.0	< 2.1 µg/kg
		TRIALLAAT	0.91	2.0	< 2.1 µg/kg
		ANTHRAQUINONE	0.71	1.6	< 2.1 µg/kg
		PENDIMETHALIN	1.91	4.3	< 2.1 µg/kg
			Total	35.3	

TR2-6/11/19-REED (PHRAGMITES AUSTRALIS)

Lab code	Sample	Compound	µg/kg	µg/Kg DM	Remark
19CN953P	Stalks and leaves	Ametoctradin	11.75	33.1	
Dry matter %		Prosulfocarb	1.13	3.2	< 1.6 µg/kg
35.5%		DIPHENYL	4.33	12.2	
		PTHALIMIDE (metabolite of folpet)	0.71	2.0	< 1.6 µg/kg
LOQ		DIPHENYLAMINE	0.55	1.6	< 1.6 µg/kg
1.6		CHLORPROPHAM	0.71	2.0	< 1.6 µg/kg
µg/kg		TRIALLAAT	0.72	2.0	< 1.6 µg/kg
		ANTHRAQUINONE	0.56	1.6	< 1.6 µg/kg
		PENDIMETHALIN	1.01	2.9	< 1.6 µg/kg
			Total	60.5	

EGELSBERG 1

EBK1-7/11/19-SOIL

Lab code	Sample	Compound	µg/kg	µg/Kg DM	Remark
19CN954P	Soil	DIPHENYL	3.31	4.0	
Dry matter %		PHTHALIMIDE (metabolite of folpet)	1.62	2.0	
82.8%		CHLORPROPHAM	0.83	1.0	< 1.5 µg/kg
		METHABENZTHIAZURON	5.18	6.3	
LOQ		ANTHRAQUINONE	8.28	10.0	
1.5		PENDIMETHALIN	1.66	2.0	
µg/kg		FLUDIOXONIL	0.83	1.0	< 1.5 µg/kg
		DIFLUFENICAN	1.66	2.0	
		Total		28.2	

EBK1-7/11/19-WINTER WHEAT (TRITICUM AESTIVUM)

Lab code	Sample	Compound	µg/kg	µg/Kg DM	Remark
19CN955P	Winterwheat	Difenoconazole	20.85	57.8	
Dry matter %		Fluoxastrobin	242.95	673.0	
36.1%		Prochloraz	1.11	3.1	
		Pyrimethanil	1.04	2.9	
LOQ		DIPHENYL	2.41	6.7	
0.7		PHTHALIMIDE (metabolite of folpet)	Detected qualitatively		
µg/kg		DIPHENYLAMINE	0.36	1.0	< 0.66 µg/kg
		METHABENZTHIAZURON	2.17	6.0	
		HEXACHLORBENZENE	0.72	2.0	
		PROSULFOCARB	0.36	1.0	< 0.66 µg/kg
		ANTHRAQUINONE	4.69	13.0	
		PENDIMETHALIN	1.08	3.0	
		FLUDIOXONIL	103.97	288.0	
		TEBUCONAZOLE	0.36	1.0	< 0.66 µg/kg
		DIFLUFENICAN	0.72	2.0	
		CYPERMETHRIN	1.37	3.8	
		PROTHIOCONAZOLEDESTHIO	7.96	22.1	
		Total		1086.2	

EGELSBERG 2

EBK2-7/11/19-SOIL

Lab code	Sample	Compound	$\mu\text{g}/\text{kg}$	$\mu\text{g}/\text{kg}$ DM	Remark
19CN956P	Soil	CHLOROTOLURON	1.67	2.0	
Dry matter %		DICHOLOBENIL	1.28	1.5	< 1.6 $\mu\text{g}/\text{kg}$
84.7%		DIPHENYL	3.39	4.0	
		CHLORPROPHAM	0.85	1.0	< 1.6 $\mu\text{g}/\text{kg}$
LOQ		PENCYCURON	0.85	1.0	< 1.6 $\mu\text{g}/\text{kg}$
1.6		HEXACHLORBENZENE	1.97	2.3	
$\mu\text{g}/\text{kg}$		ANTHRAQUINONE	6.78	8.0	
		PENDIMETHALIN	2.54	3.0	
		FLUDIOXONIL	0.85	1.0	< 1.6 $\mu\text{g}/\text{kg}$
		FLUSILAZOLE	0.85	1.0	< 1.6 $\mu\text{g}/\text{kg}$
		DIFLUFENICAN	2.54	3.0	
		EPOXICONAZOLE	0.66	0.8	< 1.6 $\mu\text{g}/\text{kg}$
			Total	28.6	

EBK2-7/11/19-RABBIT PELLETS

Lab code	Sample	Compound	$\mu\text{g}/\text{kg}$	$\mu\text{g}/\text{kg}$ DM	Remark
19CN958P	Rabbit manure	Fluoxastrobin	0.85	3.8	< 1.03 $\mu\text{g}/\text{kg}$
Dry matter %		Prosulfocarb	0.97	4.3	< 1.03 $\mu\text{g}/\text{kg}$
22.4%		DIPHENYL	3.93	17.5	
		CHLORPROPHAM	0.63	2.8	< 1.03 $\mu\text{g}/\text{kg}$
LOQ		ANTHRAQUINONE	1.46	6.5	
1.0		PENDIMETHALIN	0.37	1.6	< 1.03 $\mu\text{g}/\text{kg}$
$\mu\text{g}/\text{kg}$		FLUDIOXONIL	0.77	3.4	< 1.03 $\mu\text{g}/\text{kg}$
		DIFLUFENICAN	0.35	1.6	< 1.03 $\mu\text{g}/\text{kg}$
			Total	41.6	

EBK2-7/11/19-WINTER WHEAT (TRITICUM AESTIVUM)

Lab code	Sample	Compound	µg/kg	µg/Kg DM	Remark
19CN957P	Winterwheat	DIPHENYL	3.41	8.9	
Dry matter %		PHTHALIMIDE (metabolite of folpet)	Detected qualitatively		
38.4%		DIPHENYLAMINE	0.38	1.0	< 0.71 µg/kg
		HEXACHLORBENZENE	0.77	2.0	
LOQ		METALAXYL	3.46	9.0	
0.7		ANTHRAQUINONE	3.84	10.0	
µg/kg		PENDIMETHALIN	1.15	3.0	
		FLUDIOXONIL	303.74	791.0	
		FLUSILAZOLE	0.38	1.0	< 0.71 µg/kg
		TEBUCONAZOLE	0.38	1.0	< 0.71 µg/kg
		DIFLUFENICAN	1.54	4.0	
		EPOXICONAZOLE	0.31	0.8	< 0.71 µg/kg
		DIFENOCONAZOLE	0.38	1.0	< 0.71 µg/kg
		Total		832.7	

EGELSBURG 3

EBK3-7/11/19-SOIL

Lab code	Sample	Compound	µg/kg	µg/Kg DM	Remark
19CN959P	Soil	DIPHENYL	3.18	4.0	
Dry matter %		ANTHRAQUINONE	13.52	17.0	
79.5%		Total		21.0	
LOQ					
1.5					
µg/kg					

EBK3-7/11/19-HEIDE (*Calluna vulgaris*)

Lab code	Sample	Compound	µg/kg	µg/Kg DM	Remark
19CN960P	Branches and leaves	Boscalid	1.65	8.2	
Dry matter %		Flufenacet	0.84	4.1	
20.2%		Fluopyram	0.46	2.3	< 0.62 µg/kg
		Propyzamide	0.47	2.3	< 0.62 µg/kg
LOQ		Prosulfocarb	3.37	16.7	
0.6		Fluazinam	0.57	2.8	< 0.62 µg/kg
µg/kg		DIPHENYL	2.96	14.6	
		DIPHENYLAMINE	2.53	12.5	
		CHLORPROPHAM	1.21	6.0	
		TERBUTYLAZIN	0.40	2.0	< 0.62 µg/kg
		TRIALLAAT	0.82	4.1	
		ANTHRAQUINONE	1.60	7.9	
		CYPRODINIL	0.40	2.0	< 0.62 µg/kg
		PENDIMETHALIN	2.89	14.3	
		p.p'-DDE	0.35	1.7	< 0.62 µg/kg
		TEBUCONAZOLE	0.35	1.8	< 0.62 µg/kg
		DIFLUFENICAN	0.34	1.7	< 0.62 µg/kg
		DIFENOCONAZOLE	0.20	1.0	< 0.62 µg/kg
		PROTHIOCONAZOLEDESTHIO	0.61	3.0	< 0.62 µg/kg
		Total		109.0	

BISLICH

BL-12/11/19-SOIL

Lab code	Sample	Compound	µg/kg	µg/Kg DM	Remark
19CN910P	Soil	DIPHENYL	13.53	24.1	
Dry matter %	Boden	HEXACHLORBENZENE	1.41	2.5	
56.2%		ANTHRAQUINONE	22.48	40.0	
		p.p'-DDE	0.56	1.0	< 1 µg/kg
LOQ		p.p'-DDT	28.63	50.9	
1.0		Total		118.5	
µg/kg					

Soil			
	µg/kg		
Glyphosate	0.0000	< 0.5 µg/kg	LOQ Glyphosate method
AMPA	3.3100		0.50
Glufosinate	0.0000	< 0.5 µg/kg	µg/kg

BL-12/11/19-REED (PHRAGMITES AUSTRALIS)

Lab code	Sample	Compound	µg/kg	µg/kg DM	Remark
19CN911P	Whole plant	DIPHENYL	12.41	20.7	
Dry matter %		DIPHENYLAMINE	2.07	3.4	< 2.4 µg/kg
60.0%		PROSULFOCARB	1.94	3.2	< 2.4 µg/kg
		ANTHRAQUINONE	2.31	3.8	< 2.4 µg/kg
LOQ			Total	31.2	
2.4					
µg/kg					

BL-12/11/19-STINGING NETTLE (URTICA DIOICA)

Lab code	Sample	Compound	µg/kg	µg/kg DM	Remark
19CO266P	Stalks and leaves	Fenamiphos-sulfoxide	1.37	2.1	< 2.4 µg/kg
Dry matter %		Prosulfocarb	0.93	1.4	< 2.4 µg/kg
64.8%		DIPHENYL	11.06	17.1	
		PHTHALIMIDE (metabolite of folpet)	3.89	6.0	
LOQ		PHENYLPHENOL-2	0.65	1.0	< 2.4 µg/kg
2.4		DIPHENYLAMINE	1.01	1.6	< 2.4 µg/kg
µg/kg		CHLORPROPHAM	1.94	3.0	< 2.4 µg/kg
		ANTHRAQUINONE	2.06	3.2	< 2.4 µg/kg
		PENDIMETHALIN	0.93	1.4	< 2.4 µg/kg
		FLUDIOXONIL	1.30	2.0	< 2.4 µg/kg
			Total	38.8	

LOOSENBERGE

LB-12/11/19-SOIL

Lab code	Sample	Compound	µg/kg	µg/kg DM	Remark
19CN912P	Soil	ANTHRAQUINONE	11.60	13.0	
Dry matter %			Total	13.0	
89.2%					
LOQ					
1.6					
µg/kg					

LB-12/11/19-HEATHER (CALLUNA VULGARIS)

Lab code	Sample	Compound	$\mu\text{g}/\text{kg}$	$\mu\text{g}/\text{kg}$ DM	Remark
19CN913P	Whole plant	DIPHENYL	26.79	51.7	
Dry matter %		PHENYLPHENOL-2	5.01	9.7	
51.8%		DIPHENYLAMINE	5.36	10.3	
		CHLORPROPHAM	2.93	5.7	
LOQ		PROSULFOCARB	10.86	21.0	
1.6		ANTHRAQUINONE	7.97	15.4	
$\mu\text{g}/\text{kg}$		CYPRODINIL	0.88	1.7	< 1.6 $\mu\text{g}/\text{kg}$
		PENDIMETHALIN	9.64	18.6	
		Total		134.1	

LB-12/11/19-SOIL (0-6 CM)

Lab code	Sample	Compound	$\mu\text{g}/\text{kg}$	$\mu\text{g}/\text{kg}$ DM	Remark
19CO267P	Soil 0-6 cm	DIPHENYL	1.39	1.8	< 1.4 $\mu\text{g}/\text{kg}$
Dry matter %		CHLORPROPHAM	0.77	1.0	< 1.4 $\mu\text{g}/\text{kg}$
76.6%		ANTHRAQUINONE	5.36	7.0	
		Total		9.8	
LOQ					
1.4					
$\mu\text{g}/\text{kg}$					

URDENBACHER KAEMPEN

UK-13/11/19-SOIL

Lab code	Sample	Compound	$\mu\text{g}/\text{kg}$	$\mu\text{g}/\text{kg}$ DM	Remark
19CN914P	Soil	DIPHENYL	7.53	11.1	
Dry matter %		HEXACHLORBENZENE	1.70	2.5	
67.8%		ANTHRAQUINONE	11.53	17.0	
		Total		30.6	
LOQ					
1.3					
$\mu\text{g}/\text{kg}$					

UK-13/11/19-STINGING NETTLE (URTICA DIOICA)

Lab code	Sample	Compound	µg/kg	µg/kg DM	Remark
19CN915P	Whole plant	DIPHENYL	3.81	13.8	
Dry matter %			Total	13.8	
27.6%					
LOQ					
1.1					
µg/kg					

UK-13/11/19-GREAT BURNET (SANGUISORBA OFFICINALIS)

Lab code	Sample	Compound	µg/kg	µg/kg DM	Remark
19CN916P	Leaves	DIPHENYL	8.09	37.0	
Dry matter %		PHthalimide (metabolite of folpet)	1.31	6.0	
21.9%		PHENYLPHENOL-2	0.44	2.0	< 1 µg/kg
		DIPHENYLAMINE	0.44	2.0	< 1 µg/kg
LOQ		CHLORPROPHAM	0.22	1.0	< 1 µg/kg
1.0		PENDIMETHALIN	0.39	1.8	< 1 µg/kg
µg/kg			Total	49.7	

ZONS

ZO-13/11/19-SOIL

Lab code	Sample	Compound	µg/kg	µg/kg DM	Remark
19CN917P	Soil	DIPHENYL	3.04	3.7	
Dry matter %		ANTHRAQUINONE	4.10	5.0	
82.0%			Total	8.7	
LOQ					
1.5					
µg/kg					

ZO-13/11/19-GREAT BURNET (SANGUISORBA MINOR)

Lab code	Sample	Compound	$\mu\text{g}/\text{kg}$	$\mu\text{g}/\text{kg}$ DM	Remark
19CN918P	Leaves	DIPHENYL	8.42	34.8	
Dry matter %		PTHALIMIDE (metabolite of folpet)	0.97	4.0	
24.2%		PHENYLPHENOL-2	0.97	4.0	
		DIPHENYLAMINE	1.21	5.0	
LOQ		CHLORPROPHAM	0.73	3.0	< 0.77 $\mu\text{g}/\text{kg}$
0.8		PROSULFOCARB	0.97	4.0	
$\mu\text{g}/\text{kg}$		PENDIMETHALIN	1.30	5.4	
		Total		60.1	

SOLLER VETTWEISS

SV-13/11/19-SOIL

Lab code	Sample	Compound	$\mu\text{g}/\text{kg}$	$\mu\text{g}/\text{kg}$ DM	Remark
19CN919P	Soil	DIPHENYL	5.62	7.4	
Dry matter %		ANTHRAQUINONE	3.04	4.0	
75.9%		p,p'-DDE	0.76	1.0	< 1.4 $\mu\text{g}/\text{kg}$
		Total		12.4	
LOQ					
1.4					
$\mu\text{g}/\text{kg}$					

SV-13/11/19-STINGING NETTLE (URTICA DIOICA)

Lab code	Sample	Compound	$\mu\text{g}/\text{kg}$	$\mu\text{g}/\text{kg}$ DM	Remark
19CN920P	Whole plant	DIPHENYL	6.81	27.6	
Dry matter %		PHENYLPHENOL-2	0.80	3.2	< 0.91 $\mu\text{g}/\text{kg}$
24.7%		DIPHENYLAMINE	1.70	6.9	
		CHLORPROPHAM	0.47	1.9	< 0.91 $\mu\text{g}/\text{kg}$
LOQ		PENDIMETHALIN	13.21	53.5	
0.9		DIFLUFENICAN	1.43	5.8	
$\mu\text{g}/\text{kg}$		Total		98.9	

SV-13/11/19-MIXED GRASSES

Lab code	Sample	Compound	µg/kg	µg/kg DM	Remark
19CO268P	Whole plants	CHLOROTOLURON	1.00	5.1	
Dry matter %		Flufenacet	0.45	2.3	< 0.9 µg/kg
19.5%		Prosulfocarb	0.31	1.6	< 0.9 µg/kg
		DIPHENYL	3.08	15.8	
LOQ		DIPHENYLAMINE	0.39	2.0	< 0.9 µg/kg
0.9		CHLORPROPHAM	0.63	3.3	< 0.9 µg/kg
µg/kg		ANTHRAQUINONE	0.59	3.0	< 0.9 µg/kg
		PENDIMETHALIN	11.90	61.0	
		DIFLUFENICAN	1.56	8.0	
		EPOXICONAZOLE	0.12	0.6	< 0.9 µg/kg
		Total		102.7	

ESCHWEILER 1

EW1-14/11/19-SOIL

Lab code	Sample	Compound	µg/kg	µg/kg DM	Remark
19CN921P	Soil	Epoxiconazole	3.47	5.1	
Dry matter %		Prochloraz desimidazoleamino	15.46	22.8	
67.9%		DIPHENYL	3.77	5.6	
		ANTHRAQUINONE	0.68	1.0	< 1.3 µg/kg
LOQ		PROPICONAZOLE	0.68	1.0	< 1.3 µg/kg
1.3		Total		35.4	
µg/kg					

EW1-14/11/19-HASELNUT (CORYLUS AVELLANA)

Lab code	Sample	Compound	µg/kg	µg/kg DM	Remark
19CN922P	Branches with leaves	DIPHENYL	11.26	20.7	
Dry matter %		PHENYLPHENOL-2	1.75	3.2	
54.4%		DIPHENYLAMINE	1.88	3.4	
		CHLORPROPHAM	1.03	1.9	< 1.5 µg/kg
LOQ		PROSULFOCARB	1.75	3.2	
1.5		PENDIMETHALIN	6.33	11.6	
µg/kg		TEBUCONAZOLE	0.97	1.8	< 1.5 µg/kg
		DIFLUFENICAN	1.05	1.9	< 1.5 µg/kg
		PROTHIOCONAZOLEDESTHIO	0.84	1.5	< 1.5 µg/kg
		Total		49.4	

EW1-14/11/19-ROE DEER DROPPINGS

Lab code	Sample	Compound	µg/kg	µg/Kg DM	Remark
19CN923P	Manure roe deer	Metoxuron	32.82	63.0	
Dry matter %		DIPHENYLAMINE	1.04	2.0	< 2.4 µg/kg
52.1%		CHLORPROPHAM	0.52	1.0	< 2.4 µg/kg
		PROSULFOCARB	1.56	3.0	< 2.4 µg/kg
LOQ		ANTHRAQUINONE	1.04	2.0	< 2.4 µg/kg
2.4			Total	71.0	
µg/kg					

ESCHWEILER 2

EW2-14/11/19-SOIL

Lab code	Sample	Compound	µg/kg	µg/Kg DM	Remark
19CN924P	Soil	Prochloraz 1	Detected qualitatively		
Dry matter %		DIPHENYL	3.94	5.6	
70.9%		ANTHRAQUINONE	1.42	2.0	
		EPOXICONAZOLE (piek 1 + 2)	6.38	9.0	
LOQ			Total	16.6	
1.3					
µg/kg					

EW2-14/11/19 HASELNUT (CORYLUS AVELLANA)

Lab code	Sample	Compound	µg/kg	µg/Kg DM	Remark
19CN925P	Branches with leaves	DIPHENYL	Detected qualitatively		
Dry matter %		PHTHALIMIDE (metabolite folpet)	3.58	7.9	
45.1%		PROSULFOCARB	1.29	2.9	< 1.7 µg/kg
		PENDIMETHALIN	4.10	9.1	
LOQ		DIFLUFENICAN	2.91	6.5	
1.7			Total	26.3	
µg/kg					

BAD MUENSTEREIFEL (REFERENCE AREA)

RBME-14/11/19-SOIL

Lab code	Sample	Compound	µg/kg	µg/Kg DM	Remark
19CN926P	Soil	DIPHENYL	3.04	4.1	
Dry matter %		ANTHRAQUINONE	1.49	2.0	
74.4%			Total	6.1	
LOQ					
1.4					
µg/kg					

RBME-14/11-GRASSES AND HERBS

Lab code	Sample	Compound	µg/kg	µg/Kg DM	Remark
19CN927P	Whole plant	DIPHENYL	Detected qualitatively		
Dry matter %		PHthalimide (metabolite folpet)	3.70	12.7	
29.1%		PHENYLPHENOL-2	0.61	2.1	< 1.1 µg/kg
		CHLORPROPHAM	1.06	3.6	< 1.1 µg/kg
LOQ		PROSULFOCARB	2.49	8.6	
1.1		PENDIMETHALIN	0.88	3.0	< 1.1 µg/kg
µg/kg			Total	30.0	

RBME-14/11/19-RED DEER DROPPINGS

Lab code	Sample	Compound	µg/kg	µg/Kg DM	Remark
19CN928P	Manure Red deer	DIPHENYL	6.78	25.0	
Dry matter %		PHthalimide (metabolite of folpet)	0.81	3.0	< 1 µg/kg
27.1%		PHENYLPHENOL-2	0.27	1.0	< 1 µg/kg
		CHLORPROPHAM	0.54	2.0	< 1 µg/kg
LOQ		PROSULFOCARB	0.27	1.0	< 1 µg/kg
1.0		ANTHRAQUINONE	0.81	3.0	< 1 µg/kg
µg/kg			Total	35.0	

WAHNBACHTAL 2

WBT2-14/11/19-SOIL

Lab code	Sample	Compound	µg/kg	µg/Kg DM	Remark
19CN929P	Soil	DIPHENYL	2.62	4.1	
Dry matter %		PTHALIMIDE (metabolite of folpet)	0.64	1.0	< 1.2 µg/kg
64.3%		ANTHRAQUINONE	1.93	3.0	
			Total	8.1	
LOQ					
1.2					
µg/kg					

WBT2-14/11/19-GRASSES

Lab code	Sample	Compound	µg/kg	µg/Kg DM	Remark
19CN930P	Whole plant	DIPHENYL	Detected qualitatively		
Dry matter %		PTHALIMIDE (metabolite of folpet)	2.26	12.7	
17.8%		PHENYLPHENOL-2	0.74	4.2	
		DIPHENYLAMINE	1.84	10.3	
LOQ		CHLORPROPHAM	1.29	7.3	
0.7		ANTHRAQUINONE	0.47	2.6	< 0.65 µg/kg
µg/kg			Total	37.1	

WAHNBACHTAL 5

WBT5-14/11/19-SOIL

Lab code	Sample	Compound	µg/kg	µg/Kg DM	Remark
19CN931P	Soil	DIPHENYL	7.04	10.2	
Dry matter %		PTHALIMIDE (metabolite of folpet)	Detected qualitatively		
69.0%		DIPHENYLAMINE	Detected qualitatively		
		ANTHRAQUINONE	1.38	2.0	
LOQ			Total	12.2	
1.3					
µg/kg					

WBT5-14/11/19-GRASSES WITH DENDELION (TARAXACUM OFFICINALE)

Lab code	Sample	Compound	µg/kg	µg/Kg DM	Remark
19CN932P	Whole plant	DIPHENYL	Detected qualitatively		
Dry matter %		PHTHALIMIDE (metabolite of folpet)	2.47	14.3	
17.3%		PHENYLPHENOL-2	0.36	2.1	< 0.64 µg/kg
		CHLORPROPHAM	0.63	3.6	< 0.64 µg/kg
LOQ			Total	20.0	
0.6					
µg/kg					

BRAUSELAY 1 (DOWN-HILL)

BL-20/11/19-SOIL

Lab code	Sample	Compound	µg/kg	µg/Kg DM	Remark
19CO269P	Soil	Ametoctradin	3.72	4.5	
Dry matter %		Boscalid	599.98	722.0	
83.1%		Cyflufenamid	1.42	1.7	
		Dimethomorph	108.86	131.0	
LOQ		Fenpyrazamine	1.47	1.8	< 1.5 µg/kg
1.5		Fluopicolide	67.16	80.8	
µg/kg		Fluopyram	70.97	85.4	
		Fluquinconazole	1.27	1.5	< 1.5 µg/kg
		Fluxapyroxad	41.38	49.8	
		Tetraconazole	19.36	23.3	
		DICHOLOBENIL	6.78	8.2	
		DIPHENYL	3.02	3.6	
		CHLORPROPHAM	0.83	1.0	< 1.5 µg/kg
		ALDRIN	3.32	4.0	
		ANTHRAQUINONE	18.28	22.0	
		CYPRODINIL	4.16	5.0	
		PENCONAZOLE	10.73	12.9	
		PROCYMIDON	2.75	3.3	
		o.p'-DDE	4.99	6.0	
		FLUDIOXONIL	19.94	24.0	
		p.p'-DDE	543.47	654.0	
		DIELDRIN	110.52	133.0	
		MYCLOBUTANIL	17.45	21.0	
		o.p'-DDD	28.25	34.0	
		p.p'-DDD + o.p'-DDT	164.87	198.4	
		QUINOXYFEN	28.25	34.0	
		p.p'-DDT	41.88	50.4	
		DICOFOL	5.82	7.0	

TEBUCONAZOLE	25.76	31.0	
TETRADIFON	1.66	2.0	
FENARIMOL	4.16	5.0	
METRAFENONE	59.88	72.1	
DIFENOCONAZOLE	4.16	5.0	
AZOXYSTROBIN	2.49	3.0	
	Total	2441.7	

Soil (BL-20/11/19-SOIL)			
	µg/kg		
Glyphosate	0.4290	< 0.5 µg/kg	LOQ Glyphosate method
AMPA	7.1800		0.50
Glufosinate	0.0000	< 0.5 µg/kg	µg/kg

BL-20/11/19-WILD BRAMBLE (RUBUS FRUTICOSUS)

Lab code	Sample	Compound	µg/kg	µg/kg DM	Remark
19CO270P	leaves and stalks	Ametoctradin	184.42	414.4	
Dry matter %		Cyazofamid	2.38	5.4	
44.5%		Cyflufenamid	1.81	4.1	
		Difenoconazole	2.45	5.5	
LOQ		Dimethomorph	24.48	55.0	
1.6		Fluopicolide	1.60	3.6	
µg/kg		Fluopyram	1.35	3.0	< 1.6 µg/kg
		Fluxapyroxad	3.25	7.3	
		Proquinazid	2.17	4.9	
		Prosulfocarb	0.52	1.2	< 1.6 µg/kg
		Tebuconazole	0.63	1.4	< 1.6 µg/kg
		Tetraconazole	0.90	2.0	< 1.6 µg/kg
		Dithianon	224.39	504.3	
		DIPHENYL	6.36	14.3	
		PHthalimide (metabolite of folpet)	7.57	17.0	
		CHLORPROPHAM	1.99	4.5	
		ANTHRAQUINONE	0.93	2.1	< 1.6 µg/kg
		PENDIMETHALIN	0.86	1.9	< 1.6 µg/kg
		PENCONAZOLE	0.82	1.9	< 1.6 µg/kg
		PROCYMIDON	1.44	3.2	< 1.6 µg/kg
		p,p'-DDE	4.64	10.4	
		DIELDRIN	0.97	2.2	< 1.6 µg/kg

		<i>p.p'</i> -DDD + <i>o.p'</i> -DDT	0.82	1.9	< 1.6 µg/kg
		METRAFENON	4.85	10.9	
			Total	1082.2	

BLI-20/11/19-GRAPE LEAVES (VITIS VINIFERA)

Lab code	Sample	Compound	µg/kg	µg/Kg DM	Remark
19CO271P	Leaves	Ametoctradin	38640.00	140000.0	
Dry matter %		Boscalid	36.64	132.8	
27.6%		Cyazofamid	102.01	369.6	
		Cyflufenamid	19.34	70.1	
LOQ		Dimethomorph	3367.20	12200.0	
1.0		Fluopicolide	267.44	969.0	
µg/kg		Fluopyram	367.08	1330.0	
		Fluxapyroxad	750.72	2720.0	
		Proquinazid	5.13	18.6	
		Prosulfocarb	0.47	1.7	< 1 µg/kg
		DIPHENYL	3.37	12.2	
		PHTHALIMIDE (metabolite of folpet)	208.93	757.0	
		CHLORPROPHAM	0.55	2.0	< 1 µg/kg
		ANTHRAQUINONE	2.19	7.9	
		TETRACONAZOLE	97.85	354.5	
		CYPRODINIL	1.93	7.0	
		PENDIMETHALIN	0.79	2.9	< 1 µg/kg
		PENCONAZOLE	10.76	39.0	
		PROCYMIDON	2.09	7.6	
		FLUDIOXONIL	1.66	6.0	
		<i>p.p'</i> -DDE	15.23	55.2	
		DIELDRIN	2.88	10.4	
		MYCLOBUTANIL	0.47	1.7	< 1 µg/kg
		<i>p.p'</i> -DDD + <i>o.p'</i> -DDT	1.78	6.5	
		QUINOXYFEN	0.99	3.6	< 1 µg/kg
		<i>p.p'</i> -DDT	17.40	63.0	
		TEBUCONAZOLE	40.19	145.6	
		METRAFENON	229.87	832.9	
		DIFENOCONAZOLE	46.09	167.0	
			Total	160293.6	

BRAUSELAY 3 (UP-HILL)

BL3-20/11/19-SOIL

Lab code	Sample	Compound	µg/kg	µg/Kg DM	Remark
19CO272P	Soil	Ametoctradin	3.97	4.8	
Dry matter %		Boscalid	1.05	1.3	< 1.5 µg/kg
82.6%		Carbendazim	1.33	1.6	< 1.5 µg/kg
		DICHLORBENIL	5.06	6.1	
LOQ		DIPHENYL	1.50	1.8	
1.5		PHTHALIMIDE (metabolite of folpet)	0.45	0.5	< 1.5 µg/kg
µg/kg		CHLORPROPHAM	0.83	1.0	< 1.5 µg/kg
		ALDRIN	1.65	2.0	
		ANTHRAQUINONE	9.91	12.0	
		PROCYMIDON	2.73	3.3	
		<i>o.p'</i> -DDE	2.48	3.0	
		<i>p.p'</i> -DDE	320.49	388.0	
		DIELDRIN	56.17	68.0	
		<i>o.p'</i> -DDD	12.39	15.0	
		<i>p.p'</i> -DDD + <i>o.p'</i> -DDT	92.88	112.4	
		<i>p.p'</i> -DDT	649.66	786.5	
		DICOFOL	4.96	6.0	
		IPRODION	1.28	1.6	< 1.5 µg/kg
		TETRADIFON	0.83	1.0	< 1.5 µg/kg
		Total		1416.0	

BL3-20/11/19-WILD BRAMBLE (RUBUS FRUTICOSUS)

Lab code	Sample	Compound	µg/kg	µg/Kg DM	Remark
19CO273P	Leaves and stalks	Ametoctradin	5.14	10.4	
Dry matter %		Prosulfocarb	0.60	1.2	< 1.8 µg/kg
49.3%		DIPHENYL	5.63	11.4	
		PHTHALIMIDE (metabolite of folpet)	2.96	6.0	
LOQ		CHLORPROPHAM	1.47	3.0	< 1.8 µg/kg
1.8		ANTHRAQUINONE	1.03	2.1	< 1.8 µg/kg
µg/kg		PROCYMIDON	2.39	4.8	
		<i>p.p'</i> -DDE	1.03	2.1	< 1.8 µg/kg
		Total		41.1	

POMMERN 2

PM2-20/11/19-SOIL

Lab code	Sample	Compound	µg/kg	µg/Kg DM	Remark
19CO274P	Soil	Ametoctradin	1.64	2.1	
Dry matter %		Azoxystrobin	1.07	1.3	< 1.5 µg/kg
79.7%		Boscalid	35.79	44.9	
		Carbendazim	1.19	1.5	< 1.5 µg/kg
LOQ		Cyprodinil	5.58	7.0	
1.5		Dimethomorph	23.59	29.6	
µg/kg		Fluopicolide	0.88	1.1	< 1.5 µg/kg
		Penconazole	1.05	1.3	< 1.5 µg/kg
		Tolyfluanid	Detected qualitatively		
		DICHLOBENIL	3.25	4.1	
		DIPHENYL	7.25	9.1	
		PHthalimide (metabolite of folpet)	1.31	1.6	< 1.5 µg/kg
		PHENYLPHENOL-2	1.16	1.4	< 1.5 µg/kg
		CHLORPROPHAM	0.80	1.0	< 1.5 µg/kg
		METHABENZTHIAZURON	0.80	1.0	< 1.5 µg/kg
		VINCHLOZOLIN	0.80	1.0	< 1.5 µg/kg
		ALDRIN	1.59	2.0	
		ANTHRAQUINONE	85.28	107.0	
		PYRIFENOX	1.59	2.0	
		PROCYMIDON	9.88	12.4	
		o.p'-DDE	3.99	5.0	
		FLUDIOXONIL	5.58	7.0	
		p.p'-DDE	329.96	414.0	
		DIELDRIN	196.06	246.0	
		MYCLOBUTANIL	19.13	24.0	
		o.p'-DDD	17.53	22.0	
		BETA-ENDOSULFAN	0.80	1.0	< 1.5 µg/kg
		p.p'-DDD + o.p'-DDT	140.84	176.7	
		QUINOXYFEN	16.74	21.0	
		ENDOSULFAN-SULPHATE	3.99	5.0	
		p.p'-DDT	4366.11	5478.2	
		DICOFOL	10.36	13.0	
		TEBUCONAZOLE	20.72	26.0	
		IPRODION	2.47	3.1	
		TETRADIFON	0.80	1.0	< 1.5 µg/kg
		LAMBDA-CYHALOTHRIN	0.56	0.7	< 1.5 µg/kg
		FENARIMOL	2.39	3.0	
		METRAFENONE	11.72	14.7	

		<i>FLUQUINCONAZOLE</i>	<i>1.91</i>	<i>2.4</i>	
			<i>Total</i>	<i>6695.3</i>	

Soil PM2			
	$\mu\text{g}/\text{kg}$		
Glyphosate	3.0700		LOQ Glyphosate method
AMPA	43.7100		0.50
Glufosinate	0.0000	< 0.5 $\mu\text{g}/\text{kg}$	$\mu\text{g}/\text{kg}$

PM2-20/11/19-WILD BRAMBLE (RUBUS FRUTICOSUS)

Lab code	Sample	Compound	$\mu\text{g}/\text{kg}$	$\mu\text{g}/\text{kg}$ DM	Remark
<i>19CO275P</i>	<i>Leaves and stalks</i>	<i>DIPHENYL</i>	<i>5.18</i>	<i>12.5</i>	
Dry matter %		<i>PHthalimide</i>	<i>2.48</i>	<i>6.0</i>	
41.4%		<i>CHLORPROPHAM</i>	<i>0.83</i>	<i>2.0</i>	< 1.5 $\mu\text{g}/\text{kg}$
		<i>ANTHRAQUINONE</i>	<i>0.83</i>	<i>2.0</i>	< 1.5 $\mu\text{g}/\text{kg}$
LOQ		<i>CYPRODINIL</i>	<i>2.48</i>	<i>6.0</i>	
1.5		<i>PENDIMETHALIN</i>	<i>1.24</i>	<i>3.0</i>	< 1.5 $\mu\text{g}/\text{kg}$
$\mu\text{g}/\text{kg}$		<i>PROCYMIDON</i>	<i>2.07</i>	<i>5.0</i>	
		<i>FLUDIOXONIL</i>	<i>1.24</i>	<i>3.0</i>	< 1.5 $\mu\text{g}/\text{kg}$
		<i>p,p'-DDE</i>	<i>0.84</i>	<i>2.0</i>	< 1.5 $\mu\text{g}/\text{kg}$
		<i>ETOXENPROX</i>	<i>1.24</i>	<i>3.0</i>	< 1.5 $\mu\text{g}/\text{kg}$
			<i>Total</i>	<i>44.5</i>	

PM2-20/11/19-MUSHROOM

Lab code	Sample	Compound	µg/kg	µg/kg DM	Remark
19CO276P	whole mushroom	Boscalid	Detected qualitatively		
Dry matter %		Dimethomorph	Detected qualitatively		
4.0%		Myclobutanil	Detected qualitatively		
		DIELDRIN	Detected qualitatively		
LOQ		ENDOSULFAN SULPHATE	Detected qualitatively		
0.2		<i>o.p'</i> -DDD	Detected qualitatively		
µg/kg		<i>p.p'</i> -DDD DDT	Detected qualitatively		
		<i>p.p'</i> -DDE	Detected qualitatively		
		<i>p.p'</i> -DDT	Detected qualitatively		
		DICOFOL	Detected qualitatively		
<i>Of this sample the quantity was not sufficient to conduct quantitative analyses</i>					

NATUREPARK NASSAU (KOPPELSTEIN); UP-HILL

NN-20/11/19-SOIL

Lab code	Sample	Compound	µg/kg	µg/kg DM	Remark
19CO277P	Soil	Boscalid	16.28	20.0	
Dry matter %		Epoxiconazole	9.85	12.1	
81.4%		Fluxapyroxad	12.45	15.3	
		DIPHENYL	3.07	3.8	
LOQ		ANTHRAQUINONE	1.63	2.0	
1.5		<i>p.p'</i> -DDE	0.81	1.0	< 1.5 µg/kg
µg/kg		<i>p.p'</i> -DDT	0.53	0.6	< 1.5 µg/kg
		DIFLUFENICAN	0.81	1.0	< 1.5 µg/kg
		FLUQUINCONAZOLE	0.81	1.0	< 1.5 µg/kg
			Total	56.8	

NN-20/11/19-GRASSES AND HERBS

Lab code	Sample	Compound	µg/kg	µg/kg DM	Remark
19CO278P	whole plant	DIPHENYL	4.41	17.1	
Dry matter %		PTHALIMIDE (metabolite of folpet)	0.77	3.0	< 1 µg/kg
25.7%		HEPTENOPHOS	0.26	1.0	< 1 µg/kg
		CHLORPROPHAM	0.51	2.0	< 1 µg/kg
LOQ		PROSULFOCARB	0.40	1.6	< 1 µg/kg
1.0		ANTHRAQUINONE	1.29	5.0	
µg/kg		PENDIMETHALIN	0.84	3.3	< 1 µg/kg
		Total		33.0	

NATUREPARK NASSAU (KOPPELSTEIN); DOWN-HILL

NN-20/11/19-SOIL

Lab code	Sample	Compound	µg/kg	µg/kg DM	Remark
19CO279P	Soil	DICHOLOBENIL	1.38	1.8	< 1.4 µg/kg
Dry matter %		DIPHENYL	2.92	3.8	
77.5%		ANTHRAQUINONE	0.78	1.0	< 1.4 µg/kg
		PROTHIOCONAZOLEDESTHIO	0.78	1.0	< 1.4 µg/kg
LOQ		Total		7.6	
1.4					
µg/kg					

NN-20/11/19-GRASSES AND HERBS

Lab code	Sample	Compound	µg/kg	µg/kg DM	Remark
19CO280P	whole plant	DIPHENYL	5.53	14.3	
Dry matter %		PTHALIMIDE (metabolite of folpet)	1.55	4.0	< 1.8 µg/kg
38.7%		PHENYLPHENOL-2	0.55	1.4	< 1.8 µg/kg
		DIPHENYLAMINE	1.11	2.9	< 1.8 µg/kg
LOQ		CHLORPROPHAM	1.55	4.0	< 1.8 µg/kg
1.8		PROSULFOCARB	1.21	3.1	< 1.8 µg/kg
µg/kg		ANTHRAQUINONE	2.32	6.0	
		PENDIMETHALIN	1.90	4.9	
		Total		40.6	

20-nov NN-20/11/19-GREAT BURNET (SANGUISORBA MINOR)

Lab code	Sample	Compound	µg/kg	µg/kg DM	Remark
19CO281P	whole plant	DIPHENYL	3.16	14.6	
Dry matter %		PHthalimide (metabolite of folpet)	0.65	3.0	< 1 µg/kg
21.7%		DIPHENYLAMINE	1.09	5.0	
		CHLORPROPHAM	0.43	2.0	< 1 µg/kg
LOQ		PROSULFOCARB	0.22	1.0	< 1 µg/kg
1.0		ANTHRAQUINONE	0.43	2.0	< 1 µg/kg
µg/kg		PENDIMETHALIN	0.32	1.5	< 1 µg/kg
			Total	29.1	

NN-20/11/19-DROPPINGS ROE DEER

Lab code	Sample	Compound	µg/kg	µg/kg DM	Remark
19CO282P	Manure roe dee	DIPHENYL	3.00	10.9	
Dry matter %		DIPHENYLAMINE	0.55	2.0	< 1 µg/kg
27.5%		CHLORPROPHAM	0.28	1.0	< 1 µg/kg
		PROSULFOCARB	0.28	1.0	< 1 µg/kg
LOQ		ANTHRAQUINONE	1.10	4.0	
1.0			Total	18.9	
µg/kg					

LATROP (HOCH SAUERLAND)

LT-21/11/19-SOIL

Lab code	Sample	Compound	µg/kg	µg/kg DM	Remark
19CO283P	Soil	DIPHENYL	4.02	5.7	
Dry matter %		CHLORPROPHAM	0.71	1.0	< 1.3 µg/kg
71.0%		ANTHRAQUINONE	3.55	5.0	
			Total	11.7	
LOQ					
1.3					
µg/kg					

LT-21/11/19-GRASSES

Lab code	Sample	Compound	µg/kg	µg/kg DM	Remark
19CO284P	Whole plant	DIPHENYL	2.66	17.1	
Dry matter %		DIPHENYLAMINE	0.22	1.4	< 0.71 µg/kg
15.5%		CHLORPROPHAM	0.31	2.0	< 0.71 µg/kg
		ANTHRAQUINONE	0.47	3.0	< 0.71 µg/kg
LOQ		PENDIMETHALIN	0.76	4.9	
0.7		ETOFENPROX	0.48	3.1	< 0.71 µg/kg
µg/kg			Total	31.6	

LT-21/11/19-ROE DEER

Lab code	Sample	Compound	µg/kg	µg/kg DM	Remark
19CO285P	Manure roe deer	Indoxacarb	0.28	1.8	< 0.58 µg/kg
Dry matter %		DIPHENYL	1.43	9.1	
15.7%		DIPHENYLAMINE	0.31	2.0	< 0.58 µg/kg
		CHLORPROPHAM	0.16	1.0	< 0.58 µg/kg
LOQ		PROSULFOCARB	0.16	1.0	< 0.58 µg/kg
0.6		ANTHRAQUINONE	0.31	2.0	< 0.58 µg/kg
µg/kg		PENDIMETHALIN	0.16	1.0	< 0.58 µg/kg
			Total	17.9	

ARNSBERG

AB-21/11/19-FOREST SOIL

Lab code	Sample	Compound	µg/kg	µg/kg DM	Remark
19CO287P	Soil	DIPHENYL	5.37	7.5	
Dry matter %		CHLORPROPHAM	0.71	1.0	< 1.3 µg/kg
71.1%		ANTHRAQUINONE	6.40	9.0	
		p,p'-DDE	0.71	1.0	< 1.3 µg/kg
LOQ			Total	18.5	
1.3					
µg/kg					

AB-21/11/19-FOREST SOIL (0-5 CM)

Lab code	Sample	Compound	µg/kg	µg/kg DM	Remark
19CO289P	Soil	DIPHENYL	4.24	7.5	
Dry matter %		CHLORPROPHAM	0.56	1.0	< 1 µg/kg
56.2%		ANTHRAQUINONE	17.42	31.0	
		p.p'-DDE	1.69	3.0	
LOQ		p.p'-DDD + o.p'-DDT	0.56	1.0	< 1 µg/kg
1.0			Total	43.5	
µg/kg					

AB-21/11/19-LEAVES OF EUROPEAN BEECH (FAGUS SYLVATICA)

Lab code	Sample	Compound	µg/kg	µg/kg DM	Remark
19CO288P	leaves	Imazalil	Detected qualitatively		
Dry matter %		DIPHENYL	3.16	12.2	
25.9%		DIPHENYLAMINE	0.52	2.0	< 1.2 µg/kg
		PENDIMETHALIN	1.06	4.1	< 1.2 µg/kg
LOQ			Total	18.3	
1.2					
µg/kg					

WEHEBACHTALSPERRE

WS-22/11/19-SOIL

Lab code	Sample	Compound	µg/kg	µg/kg DM	Remark
19CO290P	Soil	DIPHENYL	3.52	5.7	
Dry matter %		DIPHENYLAMINE	3.36	5.4	
62.2%		CHLORPROPHAM	0.62	1.0	< 1.2 µg/kg
		ANTHRAQUINONE	8.71	14.0	
LOQ		p.p'-DDE	0.62	1.0	< 1.2 µg/kg
1.2		p.p'-DDD + o.p'-DDT	1.24	2.0	
µg/kg			Total	29.1	

WS-22/11/19-ROE DEER DROPPINGS

Lab code	Sample	Compound	µg/kg	µg/kg DM	Remark
19CO292P	Manure roe deer	DIPHENYL	2.54	9.1	
Dry matter %		PENDIMETHALIN	0.28	1.0	< 1 µg/kg
27.9%			Total	10.1	
LOQ					
1.0					
µg/kg					

WS-22/11/19-GRASSES

Lab code	Sample	Compound	µg/kg	µg/Kg DM	Remark
19CO291P	whole plant	Prosulfocarb	0.78	2.6	< 1.4 µg/kg
Dry matter %		DIPHENYL	4.23	14.3	
29.6%		DIPHENYLAMINE	2.54	8.6	
		CHLORPROPHAM	1.78	6.0	
LOQ			Total	31.5	
1.4					
µg/kg					

ORBROICH

OB-22/11/19-SOIL

Lab code	Sample	Compound	µg/kg	µg/Kg DM	Remark
19CO293P	Soil	DIPHENYL	2.69	3.8	
Dry matter %			Total	3.8	
71.2%					
LOQ					
1.3					
µg/kg					

OB-22/11/19-STINGING NETTLES (URTICA DIOICA)

Lab code	Sample	Compound	µg/kg	µg/Kg DM	Remark
19CO294P	Stalks and leaves	DIPHENYL	2.91	12.2	
Dry matter %		DIPHENYLAMINE	0.48	2.0	< 1.1 µg/kg
23.9%		CHLORPROPHAM	0.72	3.0	< 1.1 µg/kg
		PENDIMETHALIN	0.49	2.0	< 1.1 µg/kg
LOQ			Total	19.2	
1.1					
µg/kg					

WISSEL (UP-HILL)

WI-22/11/19-SOIL

Lab code	Sample	Compound	µg/kg	µg/Kg DM	Remark
19CO295P	Soil	DIPHENYL	2.88	3.2	
Dry matter %			Total	3.2	
89.3%					
LOQ					
1.6					
µg/kg					

WI-22/11/19-RED SORREL (DEAD PLANTS OF RUMEX ACETOSELLA)

Lab code	Sample	Compound	µg/kg	µg/Kg DM	Remark
19CO296P	dead stalks and leaves	Boscalid	1.84	2.8	< 3 µg/kg
Dry matter %		CHLOROTOLURON	2.95	4.5	< 3 µg/kg
65.8%		Flufenacet	2.90	4.4	< 3 µg/kg
		Imidacloprid	4.18	6.4	
LOQ		Prosulfocarb	3.21	4.9	
3.0		DIPHENYL	8.23	12.5	
µg/kg		DIPHENYLAMINE	1.32	2.0	< 3 µg/kg
		CHLORPROPHAM	4.61	7.0	
		ANTHRAQUINONE	20.40	31.0	
		PENDIMETHALIN	7.86	11.9	
		DIFLUFENICAN	2.09	3.2	< 3 µg/kg
		PERMETHRIN-CIS	12.70	19.3	
		PERMETHRIN-TRANS	16.73	25.4	
		DIFENOCONAZOLE	1.32	2.0	< 3 µg/kg
		Total		137.3	

WI-22/11/19-RABBIT PALLETS

Lab code	Sample	Compound	µg/kg	µg/Kg DM	Remark
19CO297P	Manure rabbit	DIPHENYL	2.30	10.9	
Dry matter %		DIPHENYLAMINE	0.42	2.0	< 0.78 µg/kg
21.1%		PROSULFOCARB	0.42	2.0	< 0.78 µg/kg
		Total		14.9	
LOQ					
0.8					
µg/kg					

WISSEL (DOWN-HILL)

WI-22/11/19-SOIL

Lab code	Sample	Compound	$\mu\text{g}/\text{kg}$	$\mu\text{g}/\text{kg}$ DM	Remark
19CO298P	Soil	Bixafen	3.26	3.8	
Dry matter %		Epoxiconazole	2.39	2.8	
86.6%		Fluxapyroxad	2.80	3.2	
		Prochloraz desimidazoleamino	1.76	2.0	
LOQ		Tembotrione	0.87	1.0	< 1.6 $\mu\text{g}/\text{kg}$
1.6		DIPHENYL	4.19	4.8	
$\mu\text{g}/\text{kg}$		CHLORPROPHAM	0.87	1.0	< 1.6 $\mu\text{g}/\text{kg}$
		TEBUCONAZOLE	0.87	1.0	< 1.6 $\mu\text{g}/\text{kg}$
		Total		19.6	

WI-22/11/19-GRASSES

Lab code	Sample	Compound	$\mu\text{g}/\text{kg}$	$\mu\text{g}/\text{kg}$ DM	Remark
19CO299P	Whole plant	DIPHENYL	3.26	14.3	
Dry matter %		DIPHENYLAMINE	1.30	5.7	
22.8%		PROSULFOCARB	0.36	1.6	< 0.91 $\mu\text{g}/\text{kg}$
		ANTHRAQUINONE	0.68	3.0	< 0.91 $\mu\text{g}/\text{kg}$
LOQ		Total		24.6	
0.9					
$\mu\text{g}/\text{kg}$					

REICHSWALD (KREIS KLEVE)

RW-4/12/19-BODEM

Lab code	Sample	Compound	$\mu\text{g}/\text{kg}$	$\mu\text{g}/\text{kg}$ DM	Remark
19CS946P	Bodem	DIPHENYL	3.23	3.9	
Dry matter %		Total		3.9	
82.3%					
LOQ					
1.5					
$\mu\text{g}/\text{kg}$					

RW-4/12/10-BEECH LEAVES

Lab code	Sample	Compound	$\mu\text{g}/\text{kg}$	$\mu\text{g}/\text{kg}$ DM	Remark
19CS945P	Leaves	Fluopyram	0.45	1.4	< 1.5 $\mu\text{g}/\text{kg}$
Dry matter %		Propyzamide	0.44	1.4	< 1.5 $\mu\text{g}/\text{kg}$
31.5%		DIPHENYL	3.60	11.4	
		DIPHENYLAMINE	0.95	3.0	< 1.5 $\mu\text{g}/\text{kg}$
LOQ		CHLORPROPHAM	0.63	2.0	< 1.5 $\mu\text{g}/\text{kg}$
1.5		PROSULFOCARB	0.95	3.0	< 1.5 $\mu\text{g}/\text{kg}$
$\mu\text{g}/\text{kg}$		PENDIMETHALIN	1.69	5.4	
			Total	27.6	

RW-4/12/19-GRASSES AND HERBS

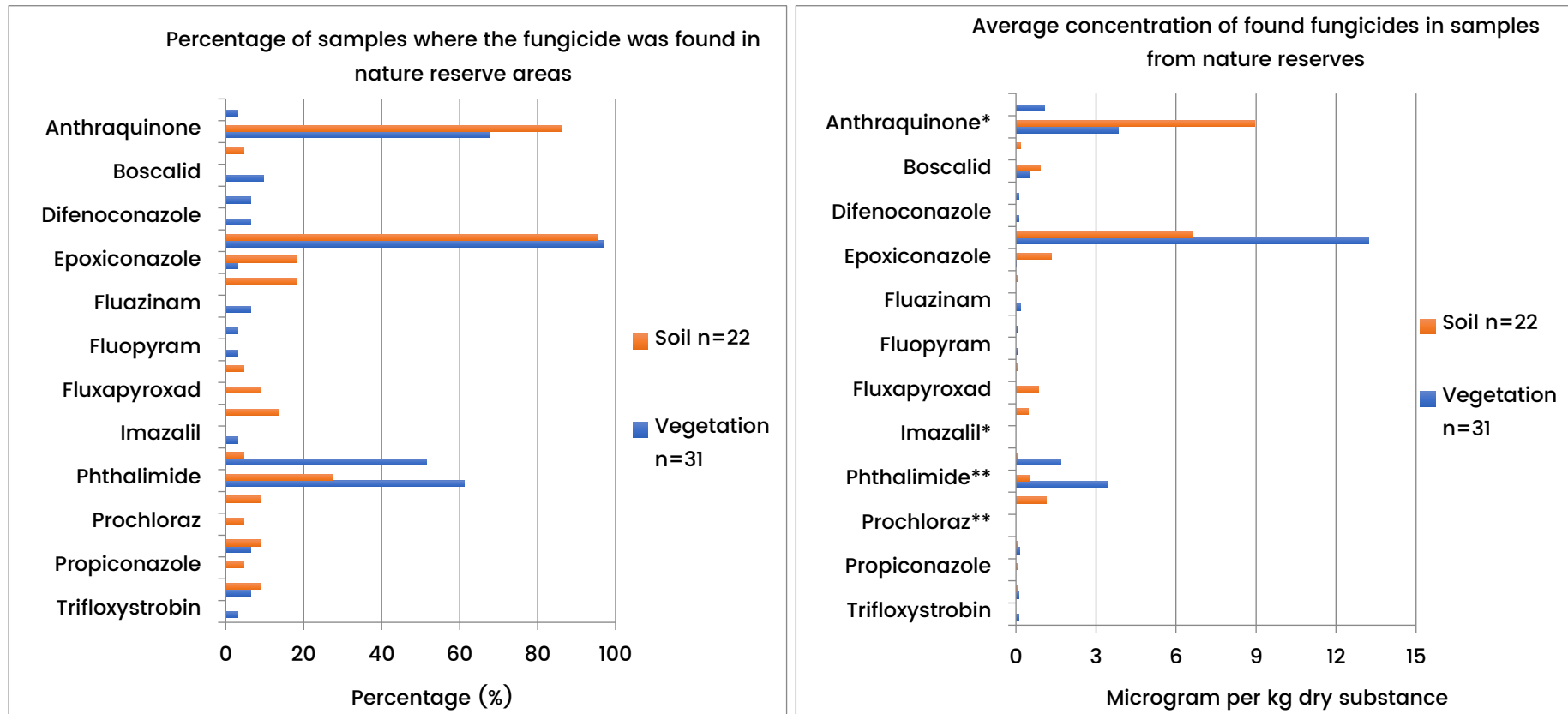
Lab code	Sample	Compound	$\mu\text{g}/\text{kg}$	$\mu\text{g}/\text{kg}$ DM	Remark
19CS947P	Whole plant	PHENYLPHENOL-2	0.61	3.4	< 0.71 $\mu\text{g}/\text{kg}$
Dry matter %		DIPHENYLAMINE	4.45	25.0	
17.8%		CHLORPROPHAM	0.53	3.0	< 0.71 $\mu\text{g}/\text{kg}$
			Total	31.4	
LOQ					
0.7					
$\mu\text{g}/\text{kg}$					

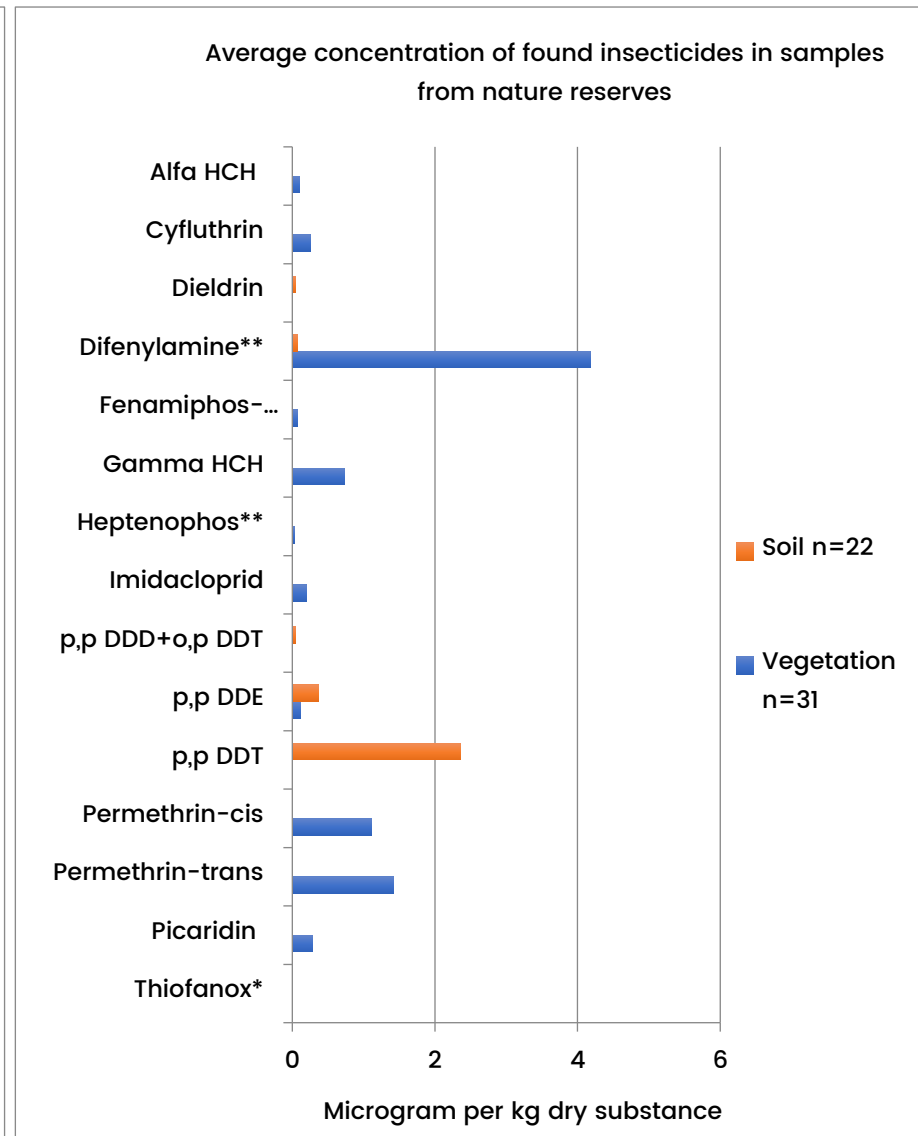
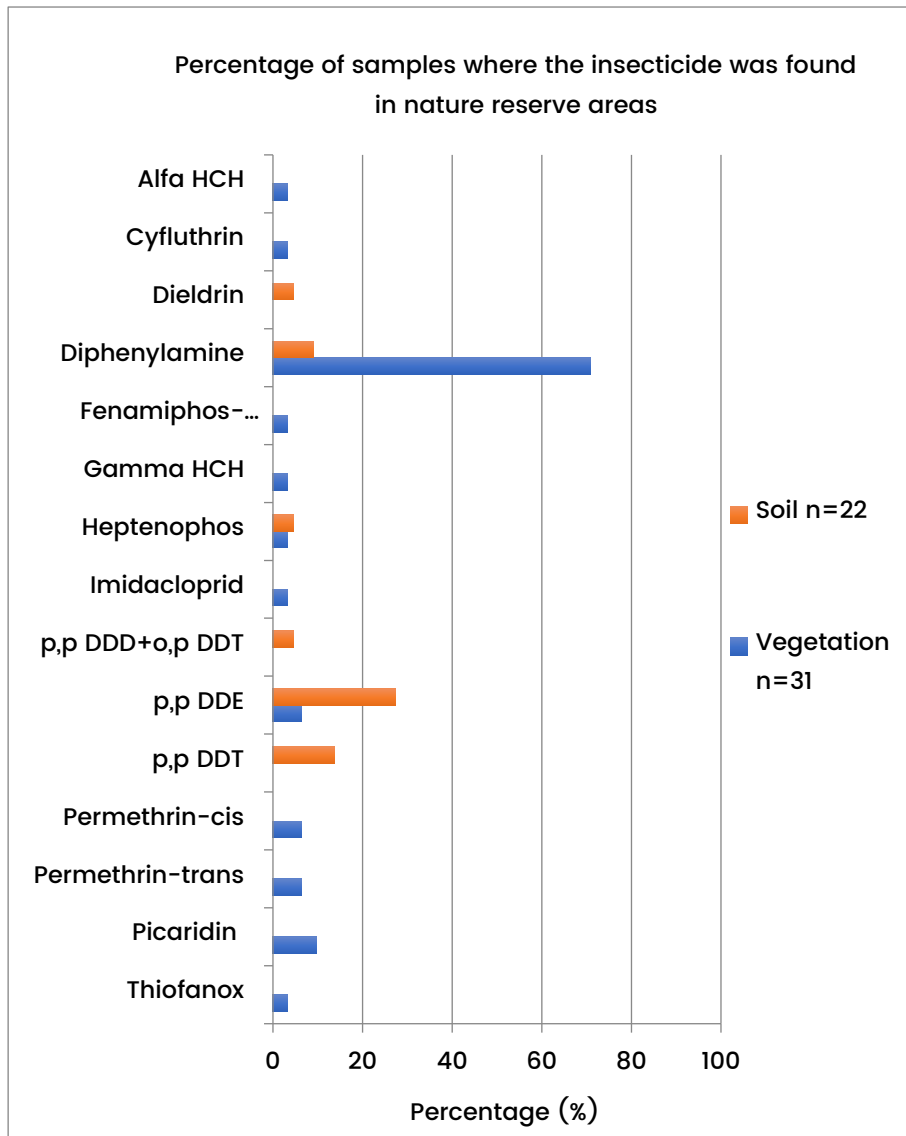
Anhang 6. Vorhandensein und Konzentrationen von Pestiziden in Naturschutzgebieten mit MF, in Pufferzonen und Referenzgebieten in Grafiken

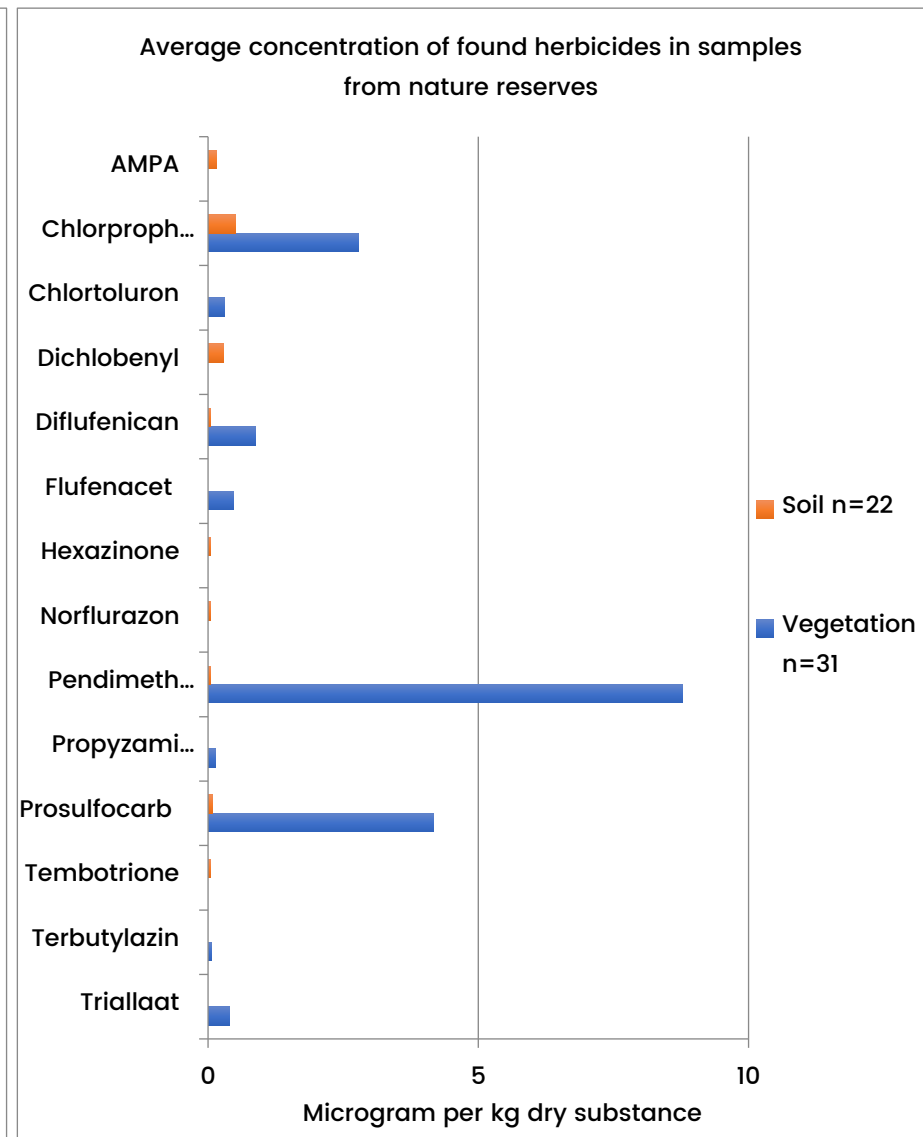
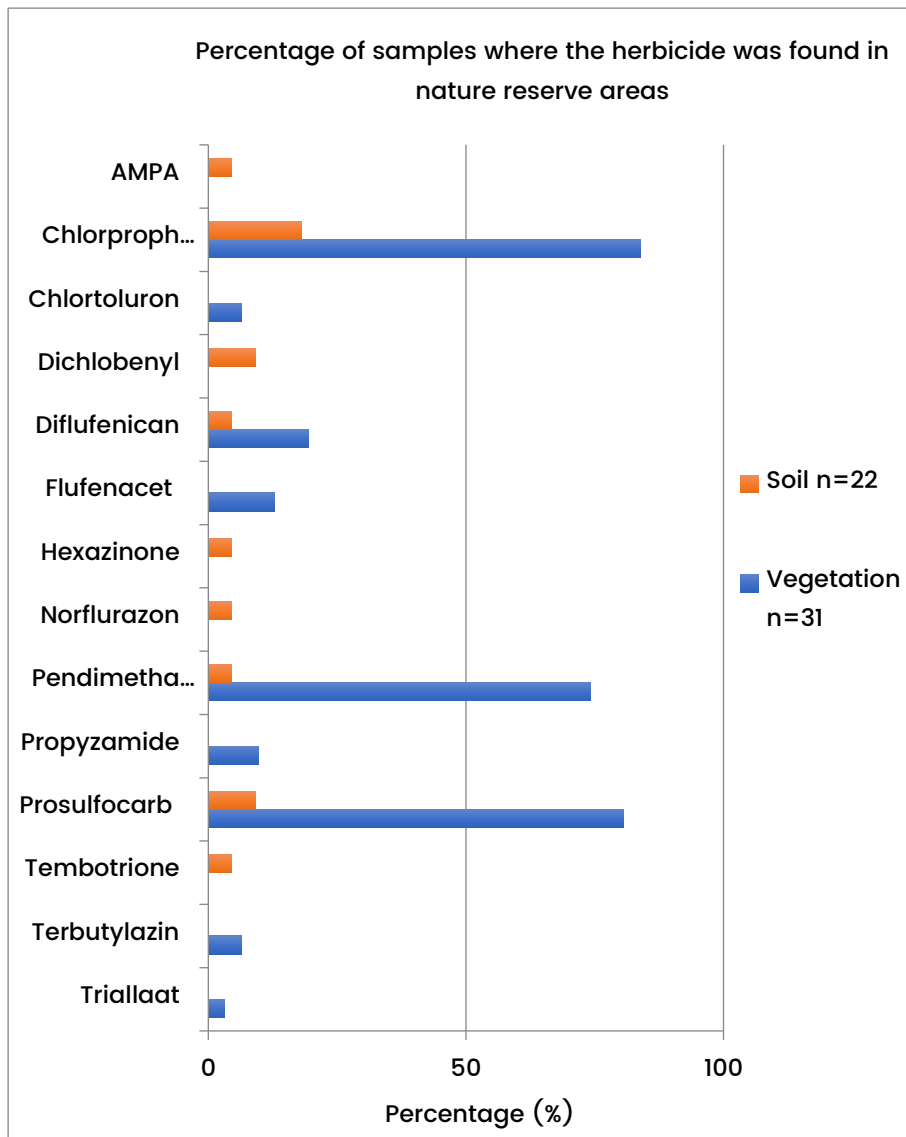
Additional information about compounds found (as indicated in tables):

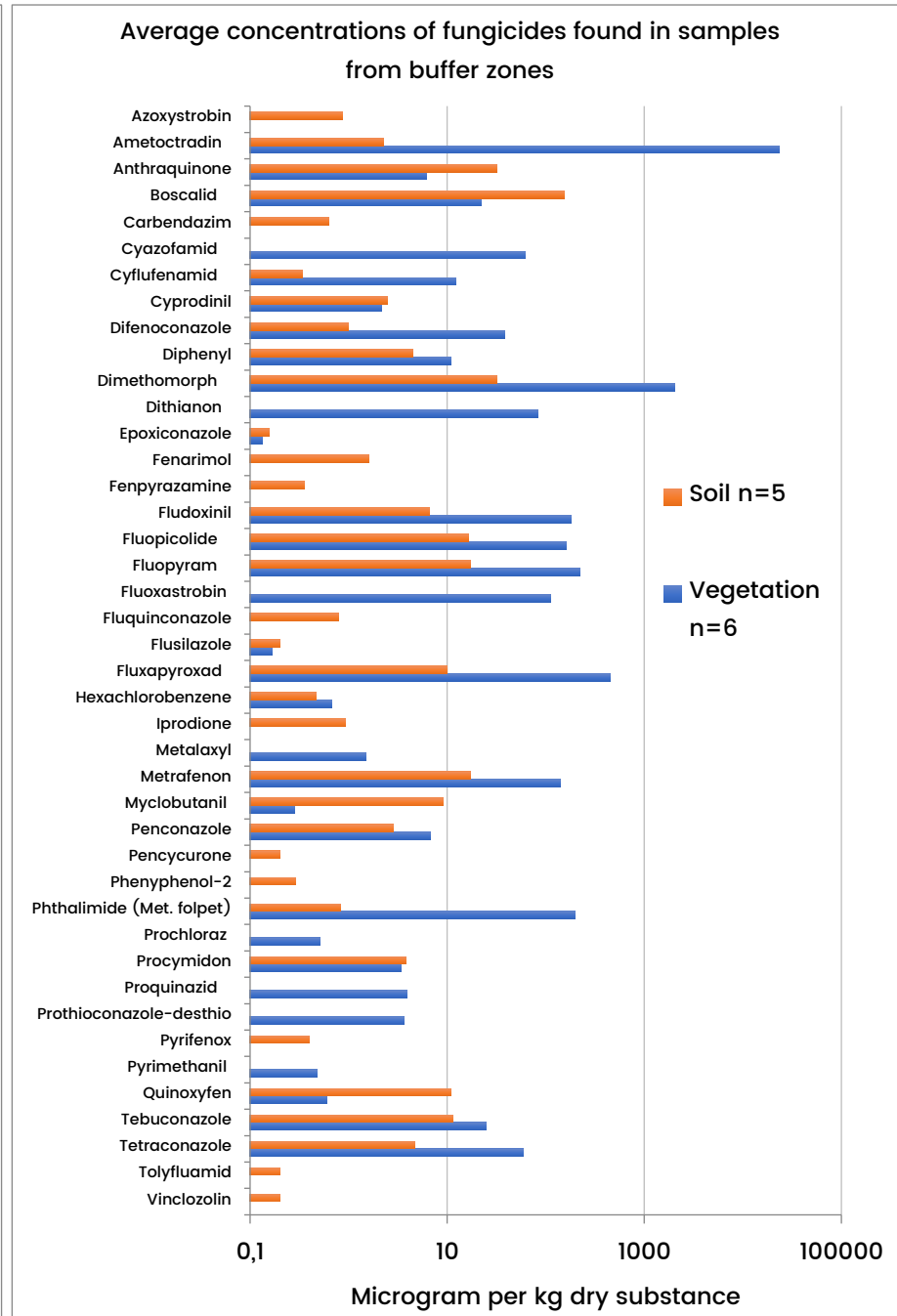
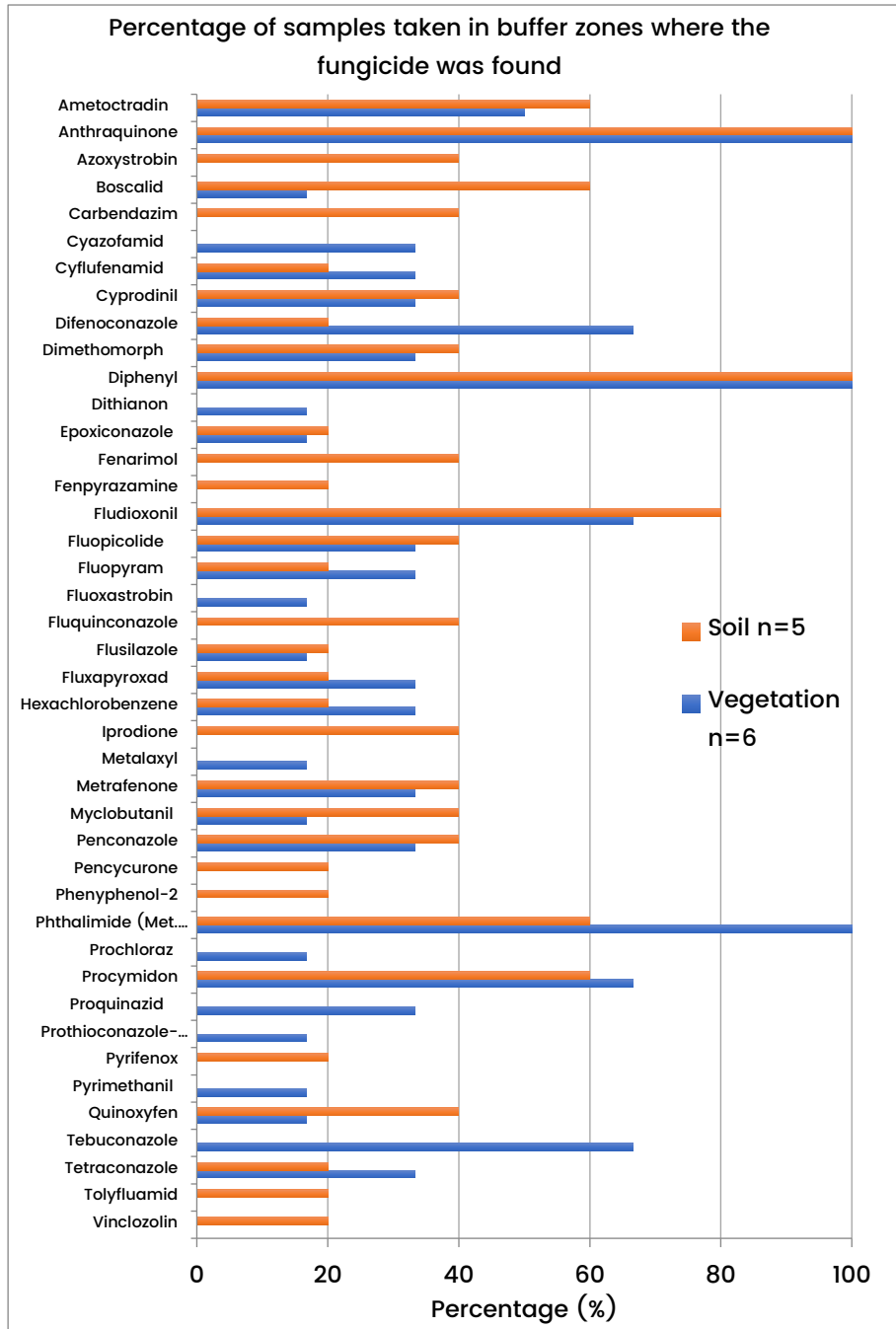
* Additional vegetation sample(s) in which the compound was detected but due to interfering compounds not quantifiable

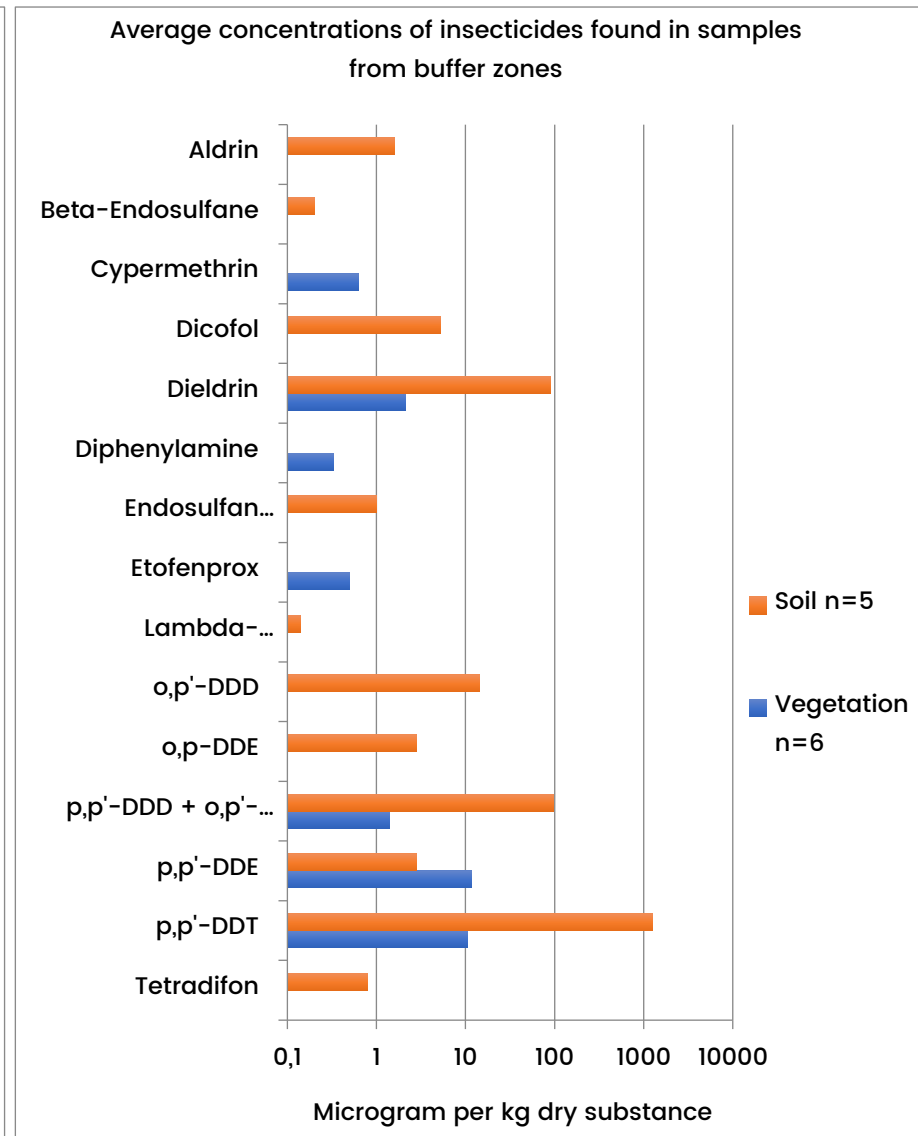
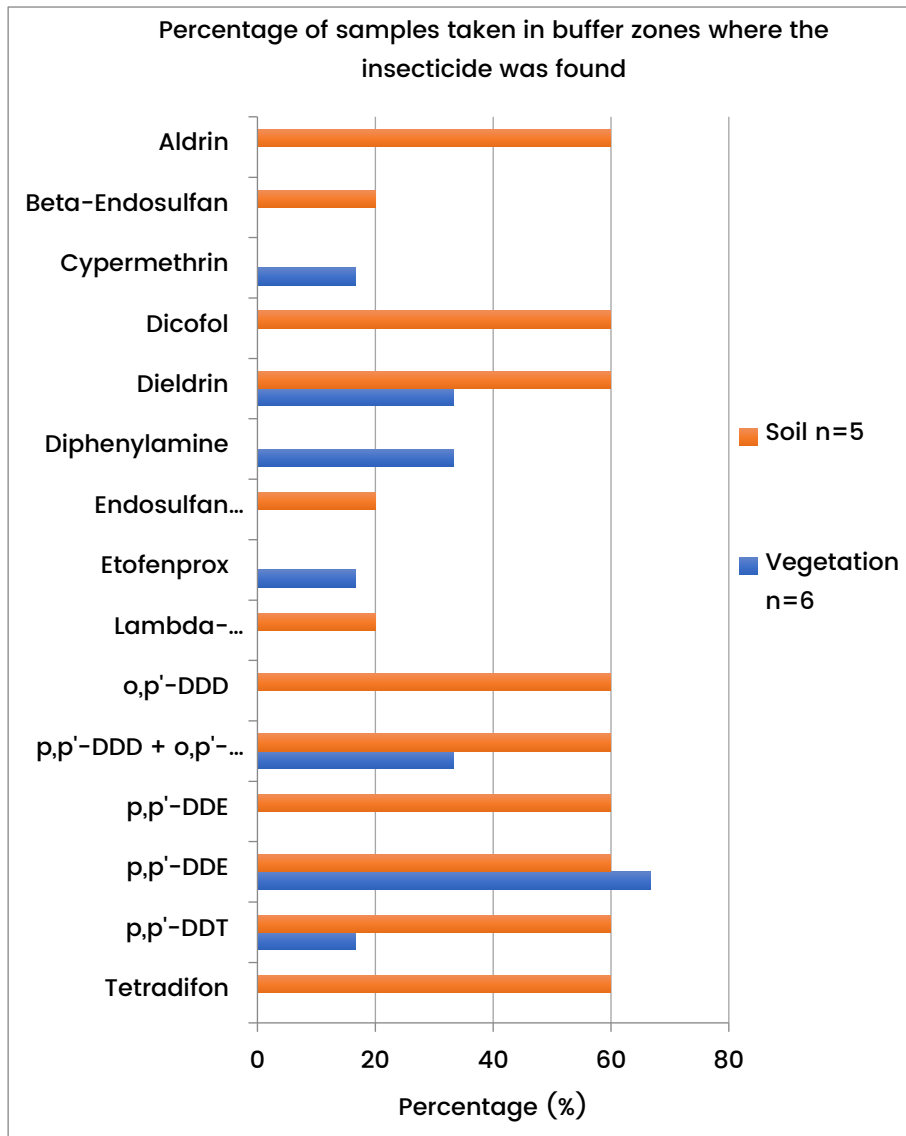
** Additional soil sample(s) in which the compound was detected but due to interfering compounds not quantifiable

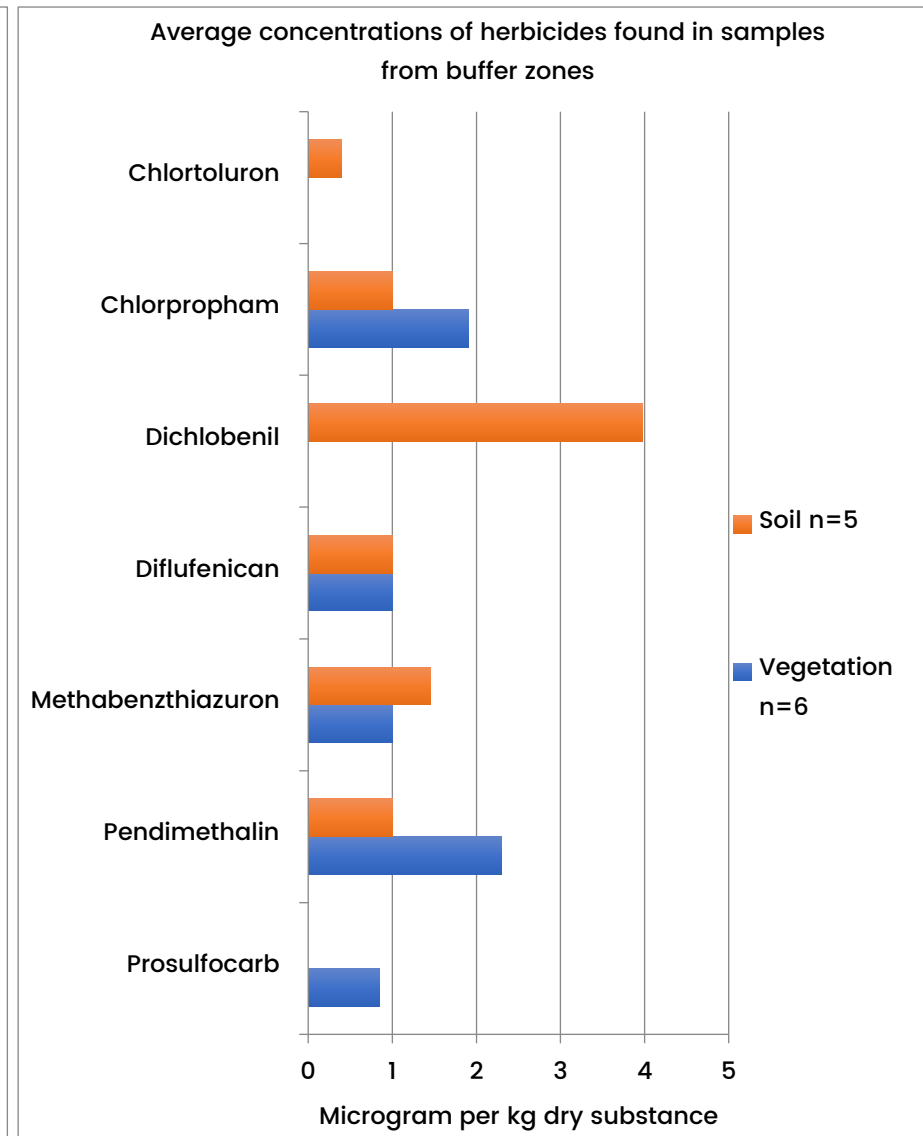
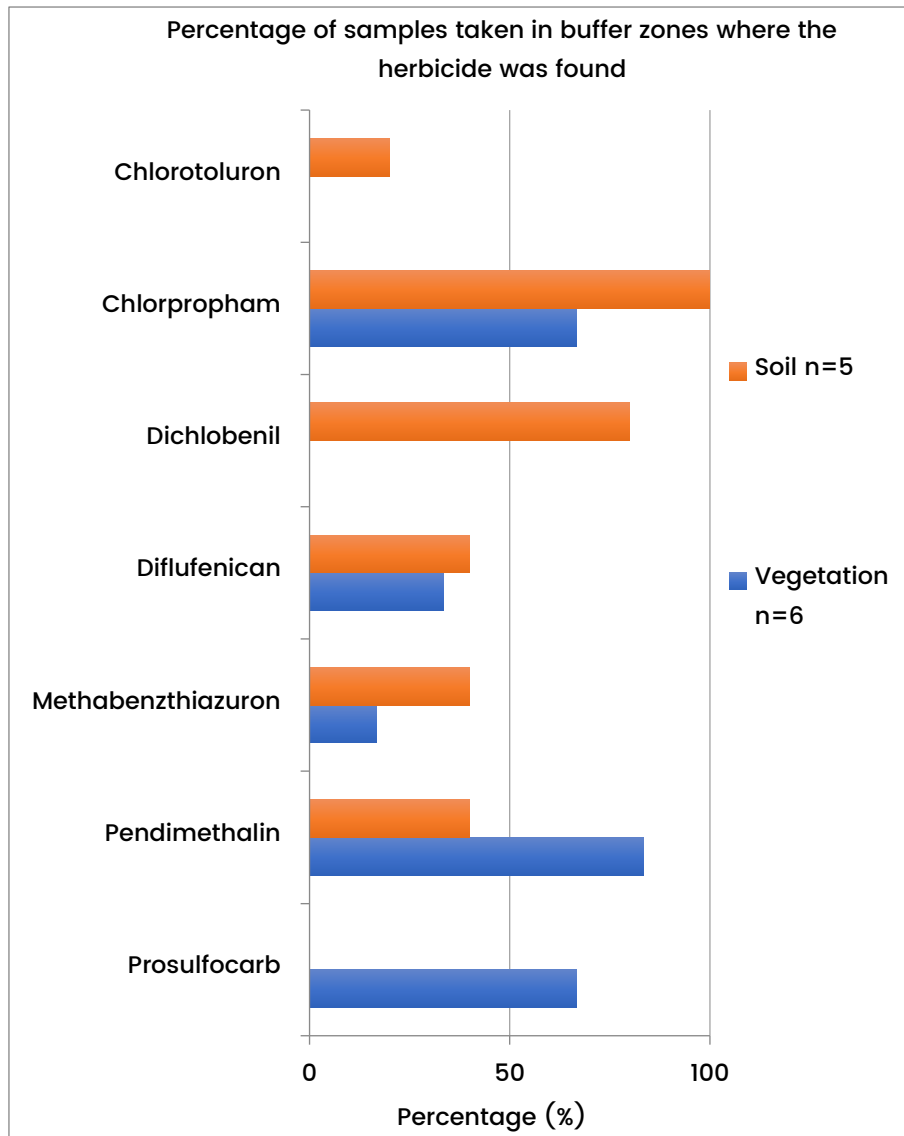


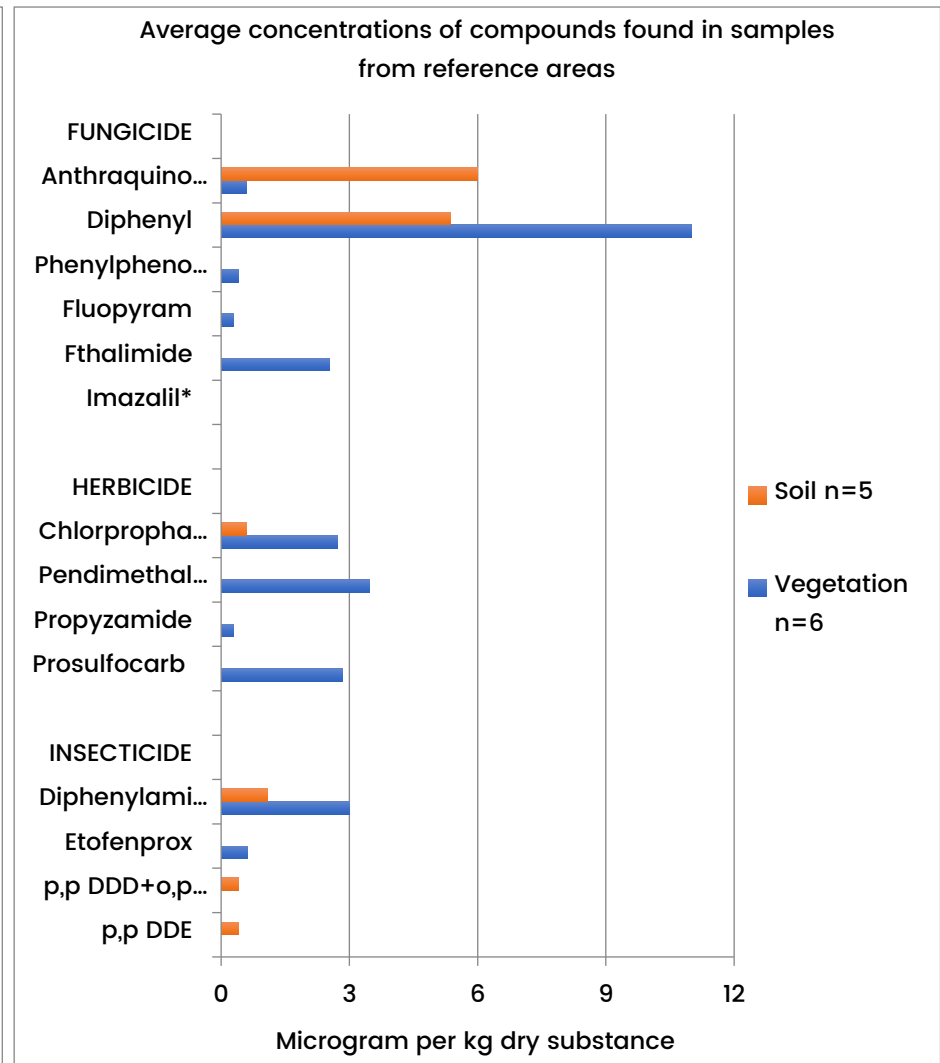
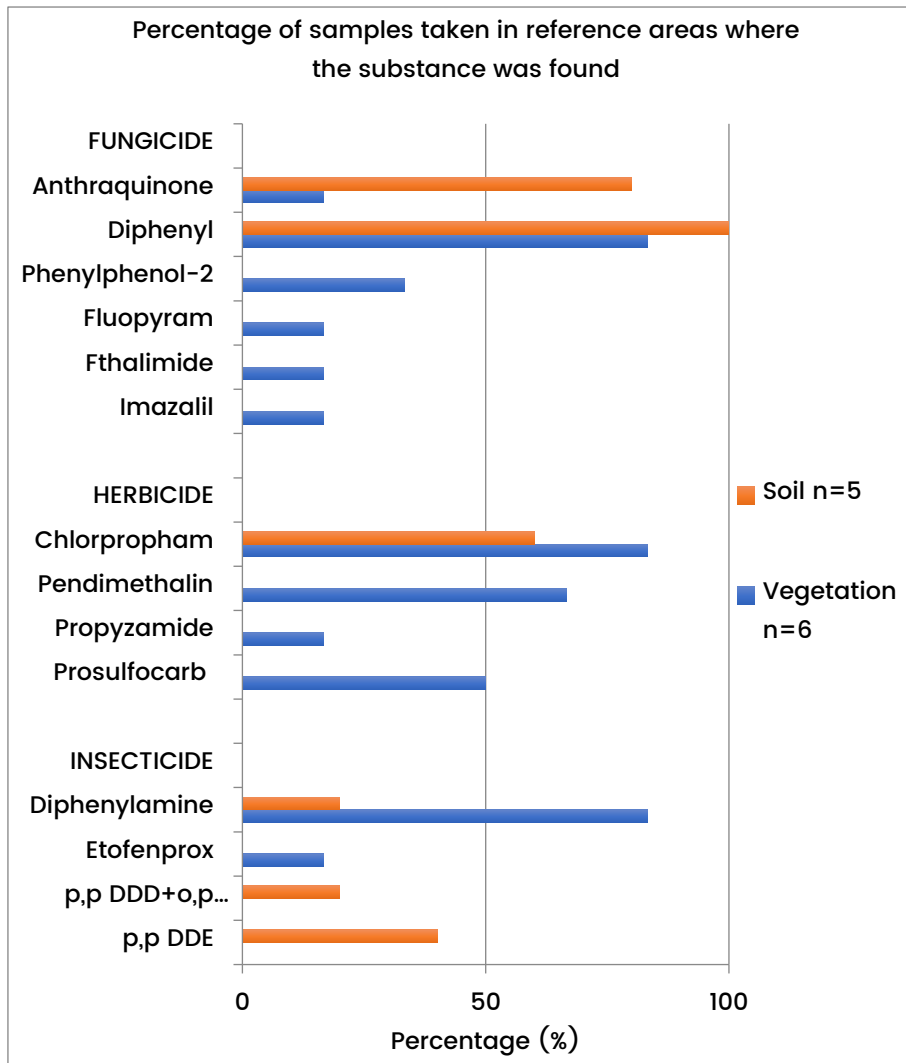


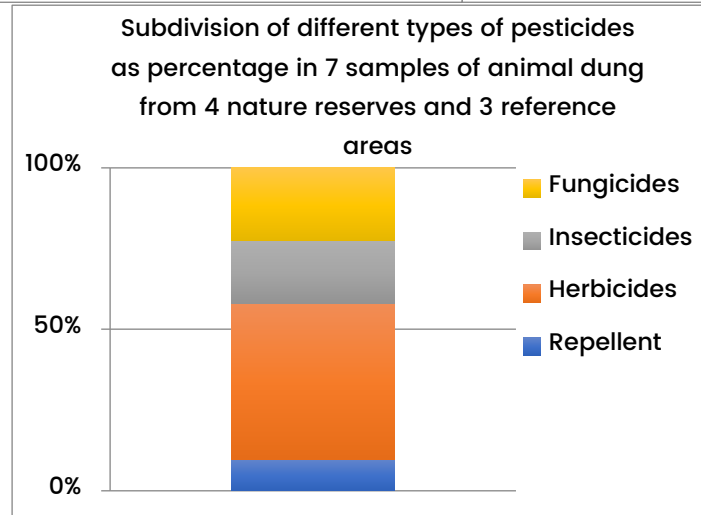
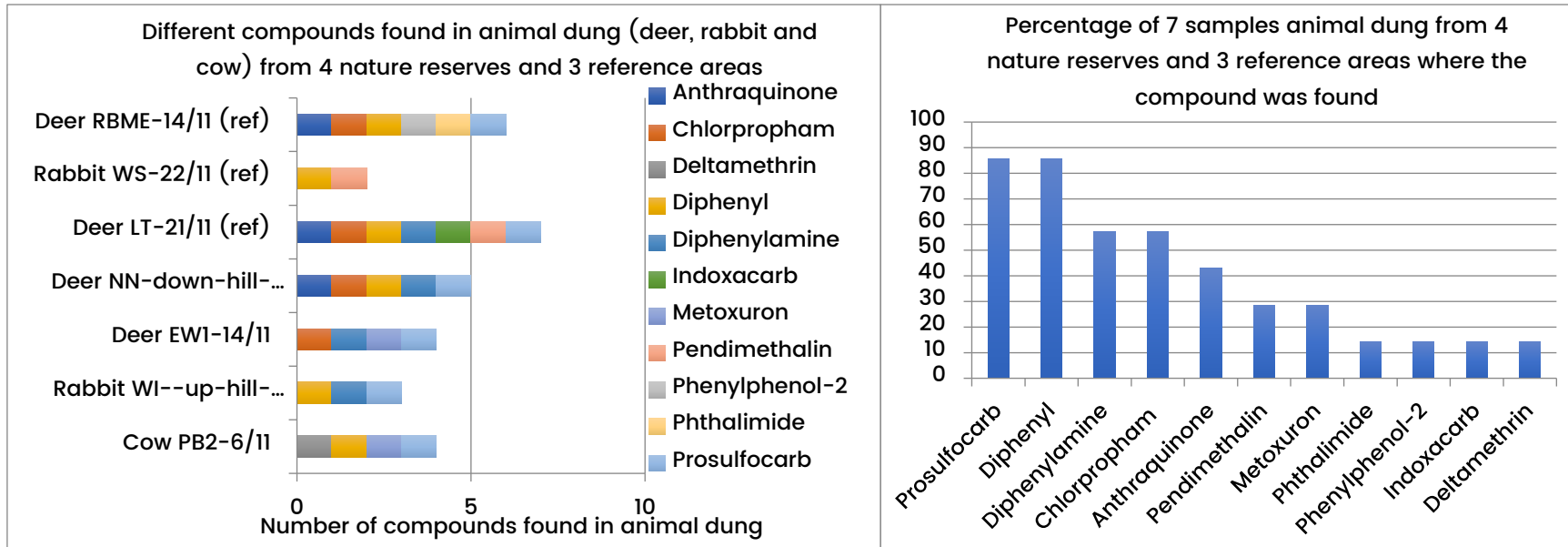












*deltamethrin was only detected qualitatively

For codes of areas: see Appendix 5

Anhang 7. Diskussion aller untersuchter Standorte

NOTE 1: All original chemical measurements can be found in Appendix 5

NOTE 2: in some areas the total biomass catches are mentioned of the MF traps. In this appendix the total measured biomass has been used, and not the corrected biomass for the standard period of May 1st- August 31st. In reality, the MF were operational from different dates and they were taken away also at different dates.

RESULTS AND DISCUSSION OF MEASUREMENTS IN INDIVIDUAL NATURE RESERVES

Die Spey, Krefeld, NRW

Coordinates: W 51.335.317 L 6.703.692

Code of location: KS-5/11/19

Die Spey is a floodplain, embedded between the river Rhine and industrial factories. In former times the floodplain was a botanical rich and diverse area.

The sampled location is partly used for hay production and is mown sometimes. The main vegetation is grass, separated from the river itself by willow trees with stinging nettles under the trees. On the access road knotweed (*Polygonum aviculare*) grows, which at the moment of sampling was dead. The distance to the most nearby agricultural field is 470m.

Type of soil: clay with sand.

The area is accessible to public, dogs, horses, and sheep

Samples were taken from soil, stinging nettle, and knotweed. The latter was selected because the dead plants draw our attention.

Results

As the table below shows, the most remarkable finding of this location are analyses results of the knotweed. A high number (11) of different pesticides and high concentrations of the very toxic insecticides alfa & gamma Hexachlorocyclohexane and (cis & trans) permethrin were found. In the soil traces of the very persistent insecticide DDT and its metabolites were detected. In comparison with the overall average concentration of anthraquinone in other soil samples, the found concentration in the soil sample is with 20 µg/kg DS rather high.

Die Spey, Krefeld, NRW	Polygonum aviculare	Stinging nettle	Soil
	µg/kg DM	µg/kg DM	µg/kg DM
<i>Total pesticides µg/kg DM</i>	83.9	13.6	37.5
<i>Insecticides µg/kg DM</i>	59.45	0	2.40
<i>Fungicides µg/kg DM</i>	12.80	8.31	15.08
<i>Herbicides µg/kg DM</i>	14.91	5.26	0
<i>Repellent µg/kg DM</i>	detected	0	20
<i>Number of different pesticides</i>	11	5	7

It was observed that three identical compounds were found in knotweed and in stinging nettle, but that the other compounds are very different in both plants. Only diphenyl has been found in the 2 samples of the plants and in the soil.

Overall contamination

It is remarkable that knotweed is much more contaminated than stinging nettle, which was growing nearby on the sand ridge along the river. The soil is contaminated with old pesticides (DDT and hexachlorocyclohexane) and with the more recently introduced heptenophos. The overall impression is that the soil concentrations of pesticides at this location are not very high, but they may have a serious impact on the food chain. The MF biomass catch in 2016 amounted to 455.6 g, which was around the average for that year. The concentrations of insecticides in the knotweed were very high. Permethrin might originate from treated sheep or dogs that graze or walk in this area.

Latumer Bruch 2b, NRW

Coordinates: W 51.319.761 L 6.674.659

Code of location: LB-5/11/19

Latumer Bruch is located southeast from Krefeld and belongs to the Nature protection project Buersbach. The size of this area is exceptionally small with approximately 120 m² and the distance to agricultural fields is 10 m only. The aim of this nature reserve is to protect the butterfly Phengaris nausithous which reproduction depends on the plant Great burnet (*Sanguisorba officinalis*). Because nature conservationists observed that the number of Great burnet plants was low, they have placed purchased Great burnet plants in the nature reserve. These plants have been grown on potting soil. The dominant vegetation was grass. Also present were thistles, stinging nettle, willow trees, black berries and the great burnet. The area is not

accessible to the public and no insect traps were installed. Samples were taken from the soil, the plant great burnet and from potting soil.

Results

In comparison with the overall average number and concentration of the found pesticides in other nature reserve areas, the found pesticides in soil and great burnet are rather low. Besides diphenyl, different compounds were found in the plant and in the soil. In the purchased potting soil 11 different pesticides with a total concentration of 63.3 µg/kg DM were found. The majority of the compounds consisted of fungicides. The highest concentration showed the fungicide boscalid with 32.9 µg/kg DM. It is known that this compound has in tests a time dependent toxic effect on bees. This means that the negative effects on bees increase with time.

Latumer Bruch 2b, NRW	Great burnet	Soil	Potting soil
	µg/kg DM	µg/kg DM	µg/kg DM
<i>Total pesticides µg/kg DM</i>	11.43	9.1	63.3
<i>Insecticides µg/kg DM</i>	3.45	0	3.9
<i>Fungicides µg/kg DM</i>	4.76	4.1	48.3
<i>Herbicides µg/kg DM</i>	3.22	0	6
<i>Repellent µg/kg DM</i>	0	5	5
<i>Number of different pesticides</i>	4	2	11

Overall contamination

The overall contamination of the soil and the plant Great burnet can be considered as rather low. Nevertheless, it should be stated, that the effects of the pesticides found in the Great burnet on the life cycle of the butterfly *Phengaris nausithous* are fully unknown. On basis of the total pesticides content, the potting soil can be considered as moderately polluted and may cause contamination of the Great burnet plants, for instance with boscalid. The sampled Great burnet plants were predominantly wild plants, so the low contamination of the sampled plants does not say anything about the composition of the purchased plants. It is evident that the pesticides (especially boscalid) in purchased potting soil may pose a risk for the protection of insects that are supposed to live on great burnet.

Latumer Bruch 1, NRW

Coordinates: W 51.32673 L 6.63307

Code of location: LBS-5/11/19

In this nature reserve the samples were taken in a swampy area. Accordingly, the vegetation is dominated by reed, grass, stinging nettle and

willow trees. The moisty soil consisted of a mixture of peat and sand. The location is audibly close to a highway and the distance to the closest agricultural field is 10 m. Samples were taken from soil, stinging nettle and a mix of leaves and twigs from willow trees.

Results

In this location the found compounds indicated an influence of agricultural activities. In particular herbicides and fungicides and which are prone to evaporation and thus to spreading into the environment, are found in the vegetation samples. In the sample of the willow tree a total pesticide concentration of 47.0 µg/kg DM was found, to which mainly the herbicides prosulfocarb and pendimethalin contribute. The herbicides chlorpropham and prosulfocarb were found in both vegetation samples. Unfortunately, in the sample of the willow tree the insecticide picardin and in stinging nettle the insecticide thiofanox were found. In the soil out of the 3 found compounds anthraquinone showed with 10 µg/kg DM the highest concentration.

Overall contamination

In comparison with the overall average pesticide concentrations and the number of compounds found in other nature reserves, the contamination of the soil and the willow tree sample can be considered as moderate. The found concentrations in stinging nettle are rather low, but therefore 6 different compounds were found of which two with insecticide properties (diphenylamine and thiofanox). It is possible, that the found insecticides and other compounds will impact the insect fauna. In this location it seems that the willow trees collect higher quantities of pesticides than stinging nettles.

Latumer Bruch 1, NRW	Willow tree, leaves and twigs	Stinging nettle	Soil
	µg/kg DM	µg/kg DM	µg/kg DM
<i>Total pesticides µg/kg DM</i>	47.03	14.47	18.16
<i>Insecticides µg/kg DM</i>	2.24	3.45	0
<i>Fungicides µg/kg DM</i>	8.34	6.35	8.16
<i>Herbicides µg/kg DM</i>	31.19	4.68	0
<i>Repellent µg/kg DM</i>	5.26	0	10
<i>Number of different pesticides</i>	4	6	3

In the table it can also be seen that willow trees absorbed predominantly herbicides and stinging nettle fungicides.

Pliesterberg 2, NRW

Coordinates: W51.648454 L 6.700733

Code of location: PB2-6/11/19

The nature reserve Pliesterberg is located in the region of Wesel, nearby the river Lippe. The sampled area belongs to a sandy area with some heather and dry grassland. The main vegetation of the sampled location was sheep's sorrel (*Rumex acetosella*), moss, some oak trees and black cherry (*Prunus serotina*). The soil is sandy with a thin layer of humus.

A meadow with grazing Scottish Highlander borders the area. Agricultural fields are at 200 m distance from the location. Samples were taken from the very poor sandy soil, oat leaves and twigs, and manure from the nearby meadow. For counting the number of beetles in the manure an additional sample was taken.

Results

The total concentration (25.16 µg/kg DM) found in the soil sample is equal to the average concentration of soils in the other nature reserves. Anthraquinone was the main compound.

In the oak sample the total pesticide concentration was 75.2 µg/kg DM and the number of different pesticides found (8) was higher than the average values from other sampled nature reserves. The compound diphenylamine which has insecticide properties, showed with 41.36 µg/kg DM the highest concentration of the vegetation samples in NRW. Pesticides originated from agricultural activities such as phthalimide, pendimethalin or prosulfocarb were found as well. In the cattle manure two herbicides, metoxuron and prosulfocarb were quantitative detected. However, three pesticides were detectable but could not be quantified. Among them the insecticide deltamethrin, being extremely toxic for insects, even in much lower concentrations than the LOQ of this research.

Overall contamination

The soil could be considered as rather clean, perhaps due to the lack of pesticide-binding humus or clay in the soil. Nevertheless, taking the contamination of the oak sample in consideration, this location is rather strong affected by the deposition of pesticides. The compound diphenylamine has no authorisation for agricultural use but is widely used as an industrial antioxidant. Approximately 900 m south of Pliesterberg2 the industrial complex Bucholtwelm is located. This complex might be the source of the found diphenylamine. A negative impact of this pollution on insects seems to be plausible: the investigation of the EVK shows very low

levels of insect masses in this area. Given the low number of counted beetles in the manure (only 5 beetles were found in one kg manure), the impact of the found pesticides (a.o. deltamethrin) in the manure becomes clear. Deltamethrin is used by many (conventional and also organic) farmers as veterinary medicine, or against flies and ticks.

Pliesterberg 2, NRW	Oak tree, leaves and twigs	Soil	Manure Scottish Highlander
	$\mu\text{g}/\text{kg DM}$	$\mu\text{g}/\text{kg DM}$	$\mu\text{g}/\text{kg DM}$
<i>Total pesticides $\mu\text{g}/\text{kg DM}$</i>	75.22	25.16	13
<i>Insecticides $\mu\text{g}/\text{kg DM}$</i>	41.38	0	qualitative detected
<i>Fungicides $\mu\text{g}/\text{kg DM}$</i>	9.93	8.16	qualitative detected
<i>Herbicides $\mu\text{g}/\text{kg DM}$</i>	19.65	0	13
<i>Repellent $\mu\text{g}/\text{kg DM}$</i>	5.26	17	qualitative detected
<i>Number of different pesticides</i>	8	2	5

Pliesterberg 1, NRW

Coordinates: W51.65098 L 6.69863

Code of location: PB1-6/11/19

Similar to the location Pliesterberg 2, also this location has a sandy and a poor soil. On the sampled location no humus layer was visible. The vegetation consisted of some herbs, sheep's sorrel (*Rumex acetosella*), grass (*Nardus sticta*), common broom (*Cytisus scoparius*), black cherry (*Prunus serotina*), oak and birch trees. Agricultural fields are at 130 m distance from the sampled location and the area is accessible to people, dogs and horses. Samples were taken from poor sandy soil, leaves and twigs from oak and black cherry trees.

Results

In the black berry and oak samples the found concentrations and the number of pesticides did not differ much. In both samples diphenyl showed with $9.8 \mu\text{g}/\text{kg DM}$ the highest concentration. In both samples the herbicides pendimethalin, prosulfocarb, chlorpropham were found, as well as the fungicide phenylphenol-2. Diphenylamine, acting as an insecticide, was present in both samples,

In addition, the insecticide picardin was found in the black berry sample. The total concentration of pesticides in the soil sample was with $6 \mu\text{g}/\text{kg DM}$ rather low. Nevertheless, 4 different compounds in low concentrations were

detected. Compared with Pliesterberg 1, in the samples of this location much less anthraquinone was found in the soil.

Overall contamination

The soil can be considered as rather clean, possibly due to the lack of pesticide-binding humus. Taking the contamination of the samples taken from oak and black cherry trees into consideration, the contamination of this location is partly similar to Pliesterberg 2. However, in the oak sample from Pliesterberg 1 a much lower concentration of diphenylamine was found than in the sample from Pliesterberg 2. May be the trees in between the two locations reduce the influx of diphenylamine.

Pliesterberg 1, NRW	Black cherry tree, leaves and twigs	Oak tree, leaves and twigs	Soil
	µg/kg DM	µg/kg DM	µg/kg DM
<i>Total pesticides µg/kg DM</i>	42.53	31.50	5.96
<i>Insecticides µg/kg DM</i>	6.44	1.56	0
<i>Fungicides µg/kg DM</i>	15.39	14.75	3.96
<i>Herbicides µg/kg DM</i>	12.76	12.00	1
<i>Repellent µg/kg DM</i>	7.94	3.17	1

Tote Rahm 1, NRW

Coordinates: W51.40213 L 6.46813

Code of location: TR1-6/11/19

The Nature reserve Tote Rahm is characterized by moist forests and belongs to the district Viersen. The sampled location was down hills, in a bowl with a swampy soil. Normally it contains water. The vegetation is dominated by water mint (*Mentha aquatica*), ferns and alder trees (*Alnus glutinosa*). Agricultural fields are at 260 m distance from the sampled location and the area is accessible to people and dogs. Samples were taken from the soil, water mint and leaves of the alder trees.

Results

As the table shows, the total concentration and the number of found pesticides was in all samples rather high. In the soil 15 pesticides were found, in the water mint 8 and in the alder trees 13. In water mint and soil samples fungicides dominated. In the alder leaves the total concentrations of herbicides and fungicides were similar (34.88 and 29.45 µg/kg DM respectively). The pesticides phthalimide, pendimethalin, prosulfocarb, diphenyl and anthraquinone were found in all samples. In the water mint the fungicide diphenyl showed the highest concentration (12.2 µg/kg DM), in the

alder leaves the herbicide pendimethalin (20.0 µg/kg DM) and in soil the compound anthraquinone (29 µg/kg DM). In the water mint the insecticide cyfluthrin, in the soil the insecticides dieldrin, diphenylamine, p,p DDE were found. Dieldrin and DDE (metabolite of DDT) are very persistent and since 1973 their use has been banned. Therefore, the residues of these insecticides must result from applications long ago (>47 years). Where the cyfluthrin might come from is impossible to say. It is not particularly volatile, and it is also poorly soluble in water.

Overall contamination

The sampled location of this nature reserve is contaminated with many different pesticides and exceeded up to three times the average concentrations and number of pesticides found in other nature reserve areas. The majority of the found pesticides are still used in agriculture, however partly they stem from earlier use and partly the source of the compound is not clear, for example diphenyl, diphenylamine and anthraquinone. Out of the 15 pesticides found in the soil sample, 10 of them are authorised for application in agriculture. The overall conclusion can only be that this location is affected by mixtures of pesticides, which poses a serious risk for the protection of insect diversity.

Tote Rahm 1, NRW	Water mint	Alder leaves	Soil
	µg/kg DM	µg/kg DM	µg/kg DM
<i>Total pesticides µg/kg DM</i>	37.70	74.11	69.89
<i>Insecticides µg/kg DM</i>	8.06	3.43	5.64
<i>Fungicides µg/kg DM</i>	19.19	29.45	20.71
<i>Herbicides µg/kg DM</i>	8.85	34.88	14.55
<i>Repellent µg/kg DM</i>	1.59	6.35	29
<i>Number of different pesticides</i>	8	13	15

Tote Rahm 2, NRW

Coordinates: W51.40305 L 6.48013

Code of location: TR2-6/11/19

In the sampled location Tote Rahm2 the dominating vegetation was reed (*Phragmites australis*), stinging nettle (*Urtica dioica*) and blackberries (*Rubus fruticosus*). The location has a boggy soil, which is normally under water. During sampling the soil was just moist, because of a dry spell. Agricultural fields are at 110 m distance from the sampled location. The area is accessible to people and dogs.

Samples were taken from, soil, reed (*Phragmites australis*) and creeping thistle (*Cirsium arvense*)

Results

The total found pesticide concentrations in the soil and vegetation samples don't deviate much from the average concentrations found in the other nature reserves. Remarkable is the fact that a high number of different pesticides were detected. In the two vegetation samples the concentrations of the fungicides phthalimide, diphenyl, the herbicides pendimethalin and prosulfocarb, the insecticide diphenylamine, were similar or did not differ much from each other. In reed the fungicide ametrocradin was found in high concentration of 33.09 µg/kg DM. This compound was neither detected in creeping thistle, nor in the soil. In soil anthraquinone showed the highest concentration (8 µg/kg DM), followed by diphenyl with 6 µg/kg DM. A trace of the metabolite of DDT was detectable.

Overall contamination

The types of pesticides found in the nature reserves indicate clearly a supply of compounds from the agriculture. Through this area there is a small river that may contaminate this nature reserve with all those compounds. More than half of the found pesticides are used either as fungicide: Phtalimide, a metabolite folpet, phenylphenol-2, ametrocradin, or as herbicide such as chlorpropham, pendimethalin, prosulfocarb and propyzamide. The overall conclusion is that also the location Tote Rahm 2 is probably too much affected by a mixture of pesticides for the effective conservation of insects.

Tote Rahm 2, NRW	Creeping thistle	Reed	Soil
	µg/kg DM	µg/kg DM	µg/kg DM
<i>Total pesticides µg/kg DM</i>	35.28	60.53	22.92
<i>Insecticides µg/kg DM</i>	1.56	1.56	1
<i>Fungicides µg/kg DM</i>	18.61	47.70	9.92
<i>Herbicides µg/kg DM</i>	15.93	10.09	4
<i>Repellent µg/kg DM</i>	1.59	1.59	8
<i>Number of different pesticides</i>	10	9	6

Egelsberg3, NRW

Coordinates: W51.38712 L 6.58626

Code of location: EBK3-7/11/19

The nature reserve area Egelsberg belongs to the district Krefeld. The sampled location with the code EBK3 is situated on the top of a hilly area. The soil is sandy with gravel. The variety of vegetation is rather poor. Some sheep's sorrel (*Rumex acetosella*), moss and heather (*Calluna vulgaris*) are growing in the reserve, but significant sections with bare soil are also

present. Possibly wild animals, like hares and rabbits are responsible for digging and in addition dogs that walk there often. The distance of this location to agricultural fields amounts to 190 m. Samples were taken from heather and soil.

Results

The sample of the heather shows a very high total content of pesticides. In total 19 different pesticides were found with a total concentration of 109.2 µg/kg dry matter. The herbicides showed the highest concentrations of respectively 16.69 and 14.29 µg/kg DM

The fungicide boscalid with an accumulative toxicity to bees was present with a concentration of

8.15 µg/kg DM. The other compounds found with insecticide properties were diphenylamine and p,p DDE. In contrary to the heather, the soil was much less contaminated; only 2 different compounds were found. Out of the total found pesticides of 21 µg/kg DM, anthraquinone contributed with 17.0 µg/kg DM. The sample of the heather shows a very high total content of pesticides of 109.2 µg/kg dry matter. With this content the Egelsberg3 heather belongs to the most contaminated vegetation samples that were met in this research.

Egelsberg 3, NRW	Heather	Soil
	µg/kg DM	µg/kg DM
<i>Total pesticides µg/kg DM</i>	109.2	21
<i>Insecticides µg/kg DM</i>	14.22	0
<i>Fungicides µg/kg DM</i>	35.66	4
<i>Herbicides µg/kg DM</i>	51.20	0
<i>Repellent µg/kg DM</i>	7.94	17
<i>Number of different pesticides</i>	19	2

In the heather 14.2 µg of insecticides were found, 35.66 µg of fungicides and 51.2 µg of herbicides. It seems very unlikely that insects can flourish in such an environment on the long run. The soil contains relatively few pesticides. It is likely that this soil (pure sand with gravel) cannot bind pesticides and they may fast move to the groundwater as a result.

Overall contamination

The soil can be considered as rather clean, possibly due to the lack of pesticide-binding humus. However, with the content of found pesticides the Egelsberg3 heather belongs to the most contaminated samples that were met in this research. The type of the found pesticides indicates that this nature reserve is heavily affected by agricultural activities. Out of the 19

found compounds 15 of them stem with a high probability from agricultural use.

The sampled area is located more or less on a hill and possible sensitive to the deposition of pesticides spread by the wind. May be heather has the property to accumulate pesticides.

The overall conclusion is that also the nature reserve Ebersberg³ is probably too much affected by a mixture of pesticides for the effective conservation of insects.

Bislich, NRW

Coordinates: W51.65176 L 6.48530

Code of location: BL-12/11/19

The nature reserve Bislich near Xanten on the Lower Rhine, belongs to the district Wesel. Nearby the sampled location several small ditches and tributaries can be found.

The soil consists of heavy clay with a thin layer of humus. Probably the area is sometimes flooded with Rhine water. The dominant vegetation was reed (*Phragmites australis*) and stinging nettle (*Urtica dioica*). For people the area is difficult to access. The distance of this location to agricultural fields amounts to 130 m.

Samples were taken from soil, reed and stinging nettle.

Results

The total concentration of the found pesticides in the vegetation exceeded slightly the average concentration from other investigated nature reserves. Nevertheless, remarkable were the many different compounds (10) found in the stinging nettle. In reed less compounds (4) were found. Possibly reed accumulates less pesticides than stinging nettles. Out of the 10 compounds found in stinging nettle were 3 fungicides (phenylphenol-2, fludioxonil, phthalimide a metabolite of folpet), 3 herbicides (chlorpropham, pendimethalin and prosulfocarb) and a metabolite of the insecticide fenamiphos, of which we can assume that they originate from agricultural activities. The concentrations of the in nature reserves almost ubiquitously found compounds anthraquinone, diphenyl, diphenylamine and prosulfocarb were in the reed and stinging nettle sample comparable.

The analyse results of the soil showed a high contamination. The total amount of the found pesticides was 121.8 µg/kg DM and 6 different compounds were detected. The since 1973 banned insecticide DDT showed a remarkable high concentration of 51 µg/kg DM. DDT is an extremely persistent insecticide with an undefined conversion time. It was banned

almost 50 years ago. Furthermore, rather high concentrations of the fungicide diphenyl (24.1 µg/kg DM) and the compound anthraquinone of 40 µg/kg DM were found in the soil.

Bislich, NRW	Reed	Stinging nettle	Soil
	µg/kg DM	µg/kg DM	µg/kg DM
<i>Total pesticides µg/kg DM</i>	31.21	38.78	121.83
<i>Insecticides µg/kg DM</i>	3.45	3.67	51.94
<i>Fungicides µg/kg DM</i>	20.69	26.08	29.88
<i>Herbicides µg/kg DM</i>	3.23	5.86	0
<i>Repellent µg/kg DM</i>	3.85	3.17	40
<i>Number of different pesticides</i>	4	10	6

Overall contamination

The location Bislich seems to be contaminated by agricultural and industrial activities, and by flooding by the Rhine. The soil could be considered as very polluted by the persistent insecticide DDT and by the compounds anthraquinone and diphenyl. The DDT residues in soil result possibly by from flooding by polluted water from the river. It is very likely that the insect fauna and soil organisms will be affected by this contamination. Taking the found pesticides in the stinging nettle into consideration, this location is also affected by pesticides from agriculture. The overall conclusion is that this location is too much affected by a mixture of pesticides for an effective conservation of insects. The low catches of insects with MF from this location in recent years seems to confirm that context.

Loosenberge, NRW

Coordinates: W51.66938 L 6.77983

Code of location: LB-12/11/19

The nature reserve Loosenberge, belongs to the community Schermbech, district Wesel

It's a well-wooded area. According to the information boards, to obtain nutrient-poor soil the upper layer of the soil of the sampled location was removed. In the location grow different types of moss. The soil is sandy with a thin layer of humus.

The dominant vegetation was heather (*Calluna vulgaris*), moss, juniper (*Juniperus communis*) and holly (*Ilex aquifolium*). In the areas are hiking trails for people and horsemen.

The distance of this location to agricultural fields amounts to 160 m.

Samples were taken from heather and soil

Results

As the table shows, the total concentration and the number of found pesticides was in the heather sample rather high and in the soil sample low.

In the heather the fungicide diphenyl showed with 51.7 µg/kg DM the highest concentration, followed by the herbicides prosulfocarb and pendimethalin with respectively 21.0 µg/kg DM and 18.6 µg/kg DM. The concentration of the found compound diphenylamine, with insecticide properties, was 10.3 µg/kg DM. In the soil sample only the compound anthraquinone was found.

Loosenberge, NRW	Heather	Soil
	µg/kg DM	µg/kg DM
<i>Total pesticides µg/kg DM</i>	134.06	13.0
<i>Insecticides µg/kg DM</i>	10.34	0
<i>Fungicides µg/kg DM</i>	63.18	0
<i>Herbicides µg/kg DM</i>	45.23	0
<i>Repellent µg/kg DM</i>	15.38	13
<i>Number of different pesticides</i>	8	1

Overall contamination

The types of pesticides found in the heather from this nature reserve indicate clearly a supply of compounds from agriculture. More than half of the found pesticides are used either as fungicide or as herbicide. From the analysed vegetation samples from other nature reserves, this heather sample was the most contaminated with pesticides. The soil sample was however approximately 50% less contaminated than the average soils from other nature reserves. An indication of this observation could be the fact that the upper soil layer of the sampled location had been removed. In addition, it is a very sandy humus-poor soil, with a low capacity to bind pesticides. The overall conclusion is, that the location Pliesterberg is probably too much affected by a mixture of pesticides for the effective conservation of insect diversity.

Urdenbacher Kämpe, NRW

Coordinates: W51.13979 L 6.87993

Code of location: UK-13/11/19

The nature reserve Urdenbacher Kämpe is located in the south of Düsseldorf. The area is an old Lower Rhine cultural landscape. The sampled location consisted partly of a mown meadow with pollard willows and partly

of a herb-rich meadow. The dominant vegetation in the mown meadow was blackberries (*Rubus fruticosus*), stinging nettle (*Urtica Dioica*), reed (*Phragmites australis*) and pollard willows (*Salix alba*). The dominant vegetation of the meadow was grass, ribwort plantain (*Plantago lanceolata*), Small burnet (*Sanguisorba minor*), Great burnet (*Sanguisorba officinalis*) and meadow buttercup (*Ranunculus acris*). Agricultural fields are at 80 m distance from the sampled location. The area is accessible to people and dogs.

Samples were taken from Stinging nettle, Great burnet and soil.

Results

As the table shows, the sample of stinging nettle is less contaminated than the Great burnet sample. In the stinging nettle only the pesticide diphenyl was found and in the Great burnet 6 different pesticides were detected with a total concentration of 45.0 $\mu\text{g}/\text{kg DM}$. This concentration exceeded the average concentrations found the other nature reserves. Diphenyl had the highest concentration (37.0 $\mu\text{g}/\text{kg DM}$), followed by phthalimide (6.0 $\mu\text{g}/\text{kg DM}$), a metabolite of the fungicide folpet. Besides the phthalimide other found compounds originating from agriculture were the fungicide Phenylphenol-2 and the herbicide pendimethalin. In the soil sample the banned compounds diphenyl, anthraquinone and the very persistent fungicide hexachlorobenzene were found.

Urdenbacher Kämpe, NRW	Stinging nettle	Great Burnet	Soil
	$\mu\text{g}/\text{kg DM}$	$\mu\text{g}/\text{kg DM}$	$\mu\text{g}/\text{kg DM}$
<i>Total pesticides $\mu\text{g}/\text{kg DM}$</i>	13.79	49.74	30.61
<i>Insecticides $\mu\text{g}/\text{kg DM}$</i>	0	2	0
<i>Fungicides $\mu\text{g}/\text{kg DM}$</i>	13.79	43.96	18.61
<i>Herbicides $\mu\text{g}/\text{kg DM}$</i>	0	2.79	0
<i>Repellent $\mu\text{g}/\text{kg DM}$</i>	0	1	12
<i>Number of different pesticides</i>	1	6	3

Overall contamination

The types of pesticides found in this nature reserve indicate a supply of compounds from the agriculture. The source of the dominant found fungicide diphenyl in the vegetation samples is unclear, as well as the in soil found anthraquinone and diphenyl. The very persistent fungicide hexachlorobenzene may be a rest of past use.

In the literature no data are available about the impact of a mixture of anthraquinone, diphenyl and other compounds on insects. The Great burnet (*Sanguisorba officinalis*) is a key component in the nutritional cycle of

Phengaris nausithous, a target species of nature conservation in the context of reintroduction programs.

Zons, NRW

Coordinates: W51.14193 L 6.84330

Code of location: ZO-13/11/19

The sampled location is situated in the north of the city Zons on the west bank of the river Lower Rhine, district Neuss. The location, a herb-rich meadow, is not accessible to people or dogs. The dominant vegetation was grass with Small burnet (*Sanguisorba minor*), Primula, Yarrows (*Achillea millefolium*), and the soil was sandy with humus. Agricultural fields are at 290 m distance from the sampled location.

Samples were taken from the Small burnet and soil.

Results

The total concentration (60.1 µg/kg DM) and the number of different compounds (7) found in the Small burnet sample is almost equal to the average concentration of vegetation in other nature reserves. The fungicide diphenyl showed with 34.8 µg/kg DM the highest concentration, followed by pendimethalin with 5.4 µg/kg DM. Out of the 7 found compounds 5 (chlorpropham, phenylphenol-2, phthalimide, pendimethalin and prosulfocarb) originate from the use in agriculture. The compound with official insecticide status had a concentration of 5 µg/kg DM. As the table shows, the total concentration of the pesticides found in soil is rather low. The found compounds diphenyl and anthraquinone were almost ubiquitous in other investigated nature reserves.

Zons, NRW	Small Burnet	Soil
	µg/kg DM	µg/kg DM
<i>Total pesticides µg/kg DM</i>	60.14	8.70
<i>Insecticides µg/kg DM</i>	5	0
<i>Fungicides µg/kg DM</i>	42.78	3.70
<i>Herbicides µg/kg DM</i>	12.36	0
<i>Repellent µg/kg DM</i>	0	5
<i>Number of different pesticides</i>	7	2

Overall contamination

The nature reserve Zons is affected by pesticides used in the agricultural. However, the found concentrations of the individual pesticides are not high compared to other locations, but the effects of the mixture of the 7 identified

compounds on the insect fauna is up to now unknown. The same can be said of the compounds found in soil, diphenyl and anthraquinone.

Soller-Vettweiß, NRW

Coordinates: W 50.72563 L 6.62577

Code of location: SV-13/11/19

The nature reserve Soller-Vetweiß belongs to the district Euskirchen. The location was surrounded by agricultural fields, where corn, cereals, canola (rape) and sugar beets are cultivated. In the nature reserve were fields with feed for wild animals (and high seats), bushes and trees. The dominant vegetation was grass, blackberries (*Rubus fruticosus*), stinging nettle (*Urtica Dioica*) and rainfarn (*Tanacetum vulgare*). The soil consists of sandy loam.

Agricultural fields are at 100 m distance from the sampled location in all directions. The area is accessible to people and dogs.

Samples were taken from Stinging nettle, mixed grass and soil.

Results

As the table shows, the total concentration and the number of found pesticides was in the two vegetation samples rather high and in the soil sample low. In the vegetation samples the concentrations were double of the average concentrations found the other nature reserves. The herbicide pendimethalin showed in both vegetation samples the highest concentration; in stinging nettle 53.5 µg/kg DM and in grass 61.0 µg/kg DM, followed by diphenyl with respectively 27.6 µg/kg DM and 15.8 µg/kg DM. Out of the 6 found compounds in the stinging nettle originated 4 pesticides from agricultural use and out of the 10 found compounds in grass 7 pesticides (chlorpropham, chlortoluron, diflufenican, epoxyconazole, flufenacet, pendimethalin, and prosulfocarb).

In contrast with the vegetation, the (sandy-loam) soil seems to have accumulated less pesticides than the vegetation. The three identified compounds anthraquinone, diphenyl, and DDT had rather low concentrations. DDT was found in five other nature reserves with MF just above the LOQ.

Soller –Vettweiß, NRW	Stinging nettle	Grass	Soil
	µg/kg DM	µg/kg DM	µg/kg DM
<i>Total pesticides µg/kg DM</i>	101.85	102.73	12.41
<i>Insecticides µg/kg DM</i>	6.90	2.00	1
<i>Fungicides µg/kg DM</i>	27.81	16.40	7.41
<i>Herbicides µg/kg DM</i>	61.14	81.33	0
<i>Repellent µg/kg DM</i>	3.0	3.0	4.0
<i>Number of different pesticides</i>	6	10	3

Overall contamination

This nature reserve is clearly affected by the surrounding agricultural fields. The found number of pesticides and the concentration of pendimethalin is in comparison with other investigated nature areas high. The soil contains relatively few pesticides. It is likely that this soil (sandy loam) cannot bind pesticides and they may move to the groundwater instead. The overall conclusion is, that the location Soller Vettweiß is probably too much affected by a mixture of pesticides for the effective conservation of insect diversity.

Eschweiler1, NRW

Coordinates: W50.57668 L 6.73039

Code of location: EW1-14/11/19

This sampled location belongs to the nature reserve Eschweiler Tal, in the area of the city Bad Münstereifel, district Euskirchen. It is an area with forests, meadows and agricultural fields.

In the sampled location the dominant vegetation was grass, Small burnet (*Sanguisorba minor*), clover (*Trifolium*), hazelnut (*Corylus avellana*), beech (*Fagus sylvatica*), hawthorn (*Crataegus laevigata*). In between of Eschweiler1 and the following Eschweiler2 is an agricultural field, the distance between the two locations is 57 m. The area is accessible to people, dogs and horses.

The soil is very gritty. A cereal field was at 10 m distance from the sampled location.

Samples were taken from the hazel tree (leaves and twigs), the soil and deer droppings.

Results

The total concentration (49.35 µg/kg DM) of the found pesticides in the sample of the hazel was similar to the average concentration from other investigated nature reserves. The total concentration (35.44 µg/kg DM) of the soil sample exceeded slightly the average concentration from other

nature reserves. Out of the 9 different found compounds in the hazel 6 (3 fungicides and 3 herbicides) originated from agricultural applications of which the herbicide pendimethalin with 11.6 µg/kg DM showed the highest concentration. In the soil sample the metabolite of the fungicide prochloraz was found with the highest concentration of 22.8 µg/kg DM. In the hazel the compound diphenylamine with insecticide properties was found.

In the droppings of the deer 5 compounds (3 herbicides, 1 insecticide and 1 fungicide) were identified with a total concentration of 71 µg/kg DM. The herbicide metoxuron showed the highest concentration 63 µg/kg DM. This compound was not found in the soil or in the vegetation of this location, so the roe deer might have eaten contamination elsewhere.

Eschweiler 1, NRW	Leaves and twigs from hazel	Soil	Roe deer droppings
	µg/kg DM	µg/kg DM	µg/kg DM
<i>Total pesticides µg/kg DM</i>	49.35	35.44	71
<i>Insecticides µg/kg DM</i>	3.45	0	2
<i>Fungicides µg/kg DM</i>	27.24	34.44	0
<i>Herbicides µg/kg DM</i>	18.66	0	67
<i>Repellent µg/kg DM</i>	0	1	2
<i>Number of different pesticides</i>	9	5	5

Overall contamination

Taking the only 10 m distance between the agricultural field and the sampled location in consideration may be the found compounds are not surprising. The fungicide prochloraz is used in growing cereals. However, partly the influx of pesticides can be from applications many km far away. Surprisingly is the high concentration of the found herbicide metoxuron in the droppings of the roe deer. Since 1989 was in Germany the use of this herbicide in crop production banned, which is 31 years ago. Overall, the conclusion is, that a mix of several pesticides enter these nature reserves, of which the overall effects on the insect fauna are still unknown. The cereal fields nearby had been sprayed with an herbicide less than a few days before the sampling date. That could have been pendimethalin, because this herbicide has been found in the vegetation of both nearby locations. This is an herbicide which is widely used in cereals. However, metoxuron used to be applied also to cereal crops before 1989.

Eschweiler2, NRW

Coordinates: W50.57625 L6.73079

Code of location: EW2-14/11/19

Eschweiler2 was located approximately 16 m from the agricultural field and 57 m southeast from Eschweiler1

The dominant vegetation was grass eaten short by wild animals, hazel (*Corylus avellana*), hawthorn (*Crataegus laevigata*) and beech (*Fagus sylvatica*). The adjacent field was sown with coated (pesticide dressed) winter barley. Further due to the tire tracks and the yellow discoloured vegetation, it looked like field was treated with pesticides. The nature reserve was accessible to people, dogs and horses. Soil was loam with gravel. The cereal field was at 20 m distance from the sampled location.

Samples were taken from hazel and soil

Results

As the table shows, in the vegetation and soil were respectively 5 and 3 different compounds found with a moderate total concentration. In the hazel 3 herbicides diflufenican, pendimethalin and prosulfocarb, and the two compounds diphenyl and the metabolite of the fungicide folpet were found. In the soil only fungicides were found, of which epoxiconazole showed the highest concentration (9 µg/kg DM). The fungicide prochloraz was present, but could not be quantified. So, the total concentration of the fungicides in soil is underestimated.

Eschweiler2, NRW	Hazel, leaves and twigs	Soil
	µg/kg DM	µg/kg DM
<i>Total pesticides µg/kg DM</i>	26.34	16.56
<i>Insecticides µg/kg DM</i>	0	0
<i>Fungicides µg/kg DM</i>	7.94	14.56
<i>Herbicides µg/kg DM</i>	18.40	0
<i>Repellent µg/kg DM</i>	0	2
<i>Number of different pesticides</i>	5	4

In the next table the composition of the samples of the samples from Eschweiler1 (EW-1) and Eschweiler2 (EW-2) is compared.

Compound	Hazel, leaves and twigs		Soil	
	EW-1	EW-2	EW-1	EW-2
	µg/kg DM	µg/kg DM	µg/kg DM	µg/kg DM
<i>ANTHRAQUINONE</i>			1.0	2
<i>DIPHENYL</i>	20.7	detected	5.6	5.6
<i>PHENYLPHENOL-2</i>	3.2			
<i>EPOXICONAZOLE</i>			5.1	9
<i>DIFLUFENICAN</i>		6.5		
<i>DIPHENYLAMINE</i>	3.4			
<i>CHLORPROPHAM</i>	1.9			
<i>PROCHLORAZ</i>				detected
<i>PROCHLORAZ desimidazole-amino</i>			22.8	
<i>PROPICONAZOLE</i>				
<i>PROSULFOCARB</i>	3.2	2.9	1	
<i>PENDIMETHALIN</i>	11.6	9.1		
<i>TEBUCONAZOOL</i>	1.8			
<i>DIFLUFENICAN</i>	1.9			
<i>PHTHALIMIDE</i>		7.9		
<i>PROTHIOCONAZOLE-DESTHIO</i>	1.5			
<i>Total pesticides µg/kg DM</i>	49.2	26.4	35.5	16.6
<i>Number of different pesticides</i>	9	5	5	4

Overall contamination

The total found pesticide concentrations in the soil and vegetation samples from Eschweiler2 are around the average found in the other nature reserves. As visible in the joint tables of EW-1 and EW-2, in the two sampled locations the concentrations of some compounds are in soil similar, except for the prochloraz desimidazole-amino fungicide metabolite. The compounds detected in the hazelnut on both locations are partly identical (prosulfocarb and pendimethalin) and partly different (diflufenican and phthalimide). Diflufenican and pendimethalin are omnipresent in most locations. It seems pesticides are absorbed from the air by the vegetation, and once they reach the soil become diluted, or bound to other soil components and invisible. The overall conclusion is, that the nature reserve Eschweiler is affected by pesticides, originating mainly from agricultural activities. Negative effects on the protection of insect diversity should be clarified including the influence of the pollution of perennial plants and woody plants in a risk analysis.

Wahnbachtal 2, NRW

Coordinates: W50.84714 L 7.31862

Code of location: WBT2-14/11/19

Wahnbachtal 3, NRW

Coordinates: W50.87403 L 7.34734

Code of location: WBT5-14/11/19

The EVK had in the year 6 insect traps installed the nature reserve Wahnbachtal. For this investigation we sampled the location number 2 and because number 5 was not accessible the sample was taken 200 up to 240 m distance from the insect trap nr. 5. The site of Wahnbachtal belongs to the district Rhein-Sieg. The sampled location 2 was 900 m west of the city Neunkirchen. Between location 2 and 5 is the distance 3.5 km. Location 5 is northeast of location 2. The sampled location of Wahnbachtal 2 (WBT2) was rather swampy and so the dominant vegetation was grass, bog plants and dandelions.

The location Wahnbachtal 5 (WBT5) had a loamy soil with grass and dandelions. The area is sand witched between a busy traffic road and an uphill slope; no agricultural fields were visible. An arable field was at 310 m distance from the location WBT2 and at 130 m from location WBT5.

From both locations samples were taken from grass and soil. The grass sample of location number 5 contained a few dandelions.

Results

As the table shows, in all samples the fungicide diphenyl and phthalimide, a metabolite of the fungicide folpet, were found. In all samples the numbers and the concentrations of the found compounds were lower than the averages from other investigated nature reserves.

Not all compounds were quantifiable but were present. So, the concentrations of those compounds are unknown and they are listed in the table as “detected”.

Overall contamination

About the compounds phthalimide, phenyphenol, chlorpropham can be said, that they originate from agricultural activities. Chlorpropham is an anti-sprouting agent, used for the storage of potatoes and used as herbicide as well. The compounds diphenyl, diphenylamine, anthraquinone may stem from industry and/or traffic. Once these compounds were used as pesticides and/or biocides. Diphenylamine has insecticide properties. The overall impact of the mixtures of the found compounds on insects is unknown.

	WBT2		WBT5	
	Grass	Soil	Grass, dandelions	Soil
Compound	µg/kg DM	µg/kg DM	µg/kg DM	µg/kg DM
<i>Diphenyl</i>	detected	4.1	detected	10.2
<i>Phthalimide (Met. Folpet)</i>	12.7	1	14.3	detected
<i>Phenylphenol-2</i>	4.2		2.1	
<i>Diphenylamine</i>	10.3			detected
<i>Chlorpropham</i>	7.3		3.6	
<i>Anthraquinone</i>	2.6	3		2
<i>Total pesticides µg/kg DM</i>	37.1	8.1	20	12.2
<i>Insecticides µg/kg DM</i>	10.3	0	0	detected
<i>Fungicides µg/kg DM</i>	16.9	5.1	16.37	10.20
<i>Herbicides µg/kg DM</i>	7.27	0	3.64	0
<i>Repellent µg/kg DM</i>	2.6	3	0	2
<i>Number of different pesticides</i>	6	3	4	4

Naturpark Nassau, Koppelstein – Helmestäl, Rheinland-Pfalz

In this nature reserve two locations of the 4 in transect insect traps (MF) were sampled: one uphill and one downhill.

Coordinates: W50.29305 L 7.63071

Code of location: NN-20/11/19- hoch (uphill)

Coordinates: W50.29263 L 7.63149

Code of location: NN-20/11/19 – niedrig (downhill)

Within the Naturpark Nassau of the district Rheinland Pfalz there are several nature reserves. One of them the Koppelstein-Helmestäl was sampled. The area is located approximately one km from the river Rhine. The distance between the two sampled locations is 80 m. The soil of both locations is loamy. The vegetation of the up-hill location is dominated by sown production grass and clover with some rainfarn (*Tanacetum vulgare*). The vegetation downhill is rich: Mainly grass with small burnet (*Sanguisorba minor*), oregano vulgare, milk thistle (*Silybum marianum*), rainfarn (*Tanacetum vulgare*) and gallium. An arable field was directly bordering the uphill location and at a distance of 80 m from the downhill location. The nature reserve is accessible to people, dogs and horses.

Samples were taken from grass (down- and uphill), small burnet (uphill), from soil and droppings from roe deer (down-hill).

Results

As the tables show in all samples from the two locations the compounds diphenyl and anthraquinone were found in comparable quantities. In all vegetation the herbicides chlorpropham, prosulfocarb, pendimethalin and a metabolite of the fungicide folpet were found, and partly in the roe deer droppings as well. The number and the concentrations of the found pesticides in the three vegetation samples from the two locations did not differ much, and the total concentration was lower than the average concentration found in the other nature reserves,

In contrary in the soil sample from the location uphill considerably more pesticides and higher concentrations were found than in the sample from downhill. The number of different found pesticides was respectively 9 and 4 with total concentrations of 56.8 µg/kg DM and 7.6 µg/kg DM. In the soil sample from the location NN-hoch were fungicides the dominant compounds. It is evident that this location was treated with boscalid, epoxiconazole and fluxapyroxad, or that at this field organic manure has been applied with those fungicides.

Overall contamination

The most remarkable finding in this nature reserve is the fact that apparently pesticides of which at least 3 different fungicides are applied on a field for growing grass. Further three herbicides (chlorpropham, pendimethalin, prosulfocarb) originate from agricultural activities, either on this field or on other fields. These herbicides contaminate the vegetation and are found in the roe deer droppings. In all samples traces of insecticides were found. The overall conclusion is that the location Nassau is probably too much affected by a mixture of pesticides for an effective conservation of insect diversity. MF have been placed on these locations for the first time in 2019, but very late in the season. The first reliable MF biomass catch (from a whole season) will become only available of 2020. In the next table the composition of the vegetation is compared on the low location and on the lower location.

Naturpark Nassau, Koppelstein – Helmestäl, RP	Grass	Grass	Small burnet	Deer droppings
	NN-uphill	NN-downhill	NN-downhill	NN-downhill
Compound	$\mu\text{g}/\text{kg DM}$	$\mu\text{g}/\text{kg DM}$	$\mu\text{g}/\text{kg DM}$	$\mu\text{g}/\text{kg DM}$
<i>Diphenyl</i>	17.1	14.3	14.6	10.9
<i>Phthalimide (Met. Folpet)</i>	3.0	4.0	3.0	
<i>Fenylfenol-2</i>		1.4		
<i>Diphenylamine</i>		2.9	5	2.0
<i>Heptenophos</i>	1.0			
<i>Chlorpropham</i>	2.0	4.0	2.0	1.0
<i>Prosulfocarb</i>	1.6	3.1	1.0	1.0
<i>Anthraquinone</i>	5.0	6.0	2.0	4.0
<i>Pendimethalin</i>	3.3	4.9	1.5	
<i>Total pesticides $\mu\text{g}/\text{kg DM}$</i>	33.0	40.6	29.08	18.9
<i>Insecticides $\mu\text{g}/\text{kg DM}$</i>	1.0	2.86	5.0	2.0
<i>Fungicides $\mu\text{g}/\text{kg DM}$</i>	20.14	17.71	12.58	8.9
<i>Herbicides $\mu\text{g}/\text{kg DM}$</i>	6.84	12.04	4.49	2.0
<i>Repellent $\mu\text{g}/\text{kg DM}$</i>	5.0	6.0	2.0	4.0
<i>Number of different pesticides</i>	7	8	7	6

In the table below such a comparison has also been made of the soil analyses of the locations NNup-hill and NN-down-hill.

Naturpark Nassau, Koppelstein-Helmstal, RP		
Compound	Soil	Soil
	NN-uphill	NN-downhill
	µg/kg DM	µg/kg DM
<i>Boscalid</i>	20.0	
<i>Epoxiconazole</i>	12.1	
<i>Fluxapyroxad</i>	15.3	
<i>Diphenyl</i>	3.8	3.8
<i>Anthraquinon</i>	2.0	1.0
<i>P,P'-DDE</i>	1.0	
<i>P,P'-DDT</i>	0.6	
<i>Diflufenican</i>	1.0	
<i>Dichlobenil</i>		1.8
<i>Fluquinconazole</i>	1.0	
<i>Prothioconazole-Desthio</i>		1.0
<i>Total pesticides µg/kg DM</i>	56.8	7.6
<i>Insecticides µg/kg DM</i>	1.65	0
<i>Fungicides µg/kg DM</i>	52.17	4.77
<i>Herbicides µg/kg DM</i>	1	1.79
<i>Repellent µg/kg DM</i>	2.0	1.0
<i>Number of different pesticides</i>	9	4

The identical values for diphenyl indicate that this compound is airborne. The same is likely for the other compounds that were not found in the soil of the uphill location.

Orbroich, NRW

Coordinates: W51.39709 L 6.50641 Code of location: OB-22/11/19

The nature reserve Orbroich belongs to the district Krefeld. The sampled location was a pasture with sown and mown grass. Several herbs were growing: ground-ivy (*Glechoma hederacea*), common Dandelion (*Taraxacum officinale*), sorrel (*Rumex acetosa*), Wisley Blue (*Symphytum officinale*), gypsywort (*Lycopus europaeus*), Mentha, yellowcress (*Nasturtium officinale*), stinging nettle (*Urtica Dioica*) and blackberry (*Rubus*). The soil was loam and an agricultural field was at 20 m distance from the sampled location.

Samples were taken from soil and stinging nettle.

Results

As the table shows the total number and concentrations of pesticides found in the two samples were modest and below the averages of the other investigated nature reserves.

In the stinging nettle the highest concentration was found of the fungicide diphenyl (12.2 µg/kg DM). In the soil only the compound anthraquinone was detected.

Orbroich, NRW	Stinging nettle	Soil
	µg/kg DM	µg/kg DM
<i>Total pesticides µg/kg DM</i>	19.24	3.77
<i>Insecticides µg/kg DM</i>	2	0
<i>Fungicides µg/kg DM</i>	12.20	3.77
<i>Herbicides µg/kg DM</i>	5.04	0
<i>Repellent µg/kg DM</i>	0	0
<i>Number of different pesticides</i>	4	1

Overall contamination

The vegetation was slightly contaminated by two herbicides (pendimethalin and chlorpropham) originating from agriculture. The other found compounds such as diphenyl, anthraquinone, diphenylamine are in the EU and in Germany banned as pesticides and biocides and are likely to be released into the environment by the industry and/or traffic.

The effects of the mix of those compounds on the insect fauna is not investigated and thus unknown. In 2014 an insect MF biomass catch was registered of 377 g. Before the year 2000 this would have been at least 1000 g.

Wissels, NRW

In the nature reserve Wissel in three locations insect traps had been installed by the EVK. For this research 2 locations were sampled.

Wissels-hoch (up-hill)

Coordinates: W51.76924 L 6.30493

Code of location: WI-22/11/19-hoch (up-hill)

Samples were taken from soil, sorrel (*Rumex acetosella*) and rabbit droppings

Wissels -unten (down-hill)

Coordinates: W51.76932 L 6.30564

Code of location: WI-22/11/19-unten (down-hill)

Samples were taken from soil and grass

The sampled location Wissels up-hill includes a last remnant of river dunes from the Rhine, so the area had a poor sandy soil with mainly moss

and sorrel. There were many rabbit holes and rabbit droppings. The vegetation of Wissels down-hill differed fairly from the location Wissels up-hill. The sampled location of Wissels down-hill was culture grass for half and nature grass for the other half, since the MF was located exactly on the border of those two fields. Herbs were lacking. Also in this area there were many rabbit holes and droppings. The two areas are at 245 m distance from agricultural fields and are accessible to people and dogs; occasional sheep grazing is practiced here, and along the Wissels up-hill was a walking path.

Results

As the table shows, the contamination of the two sampled locations differ significantly. In the soil of Wissels-up-hill only one compound was found, In Wissels-down-hill in total 8 different compounds. On the other hand, in Wissels-up-hill in the sorrel sample 15 different compounds were found, in contrast with the grass sample from Wissels-down-hill 4 compounds. In all samples the fungicide diphenyl was detected, further the compounds differed substantially between the two locations.

Remarkable are the found high concentrations of insecticides imidacloprid and Permethrin-cis and trans in sorrel. These insecticides have a high toxicity for all insects. Including the compound diphenylamine the total concentration of insecticides in sorrel was 53 µg/kg DM, which was except for one vegetation sample (*Polygonum aviculare*) in Krefeld Spey, the highest concentration found in any wild plant in a nature reserve. In the sorrel sample are out of the 15 compounds are 4 insecticides, 3 fungicides, the repellent anthraquinone and 6 herbicides.

In the soil sample out of the 8 found compounds are 6 fungicides and two herbicides.

In the rabbit droppings 3 compounds were found with diphenyl the highest concentration.

Wissels, NRW	Wissels-Hoch (up-hill)			Wissels-niedrig (downhill)	
	Sorrel	Soil	Rabbit droppings	Grass	Soil
Compound	µg/kg DM	µg/kg DM	µg/kg DM	µg/kg DM	µg/kg DM
<i>Bixafen</i>					3.8
<i>Epoxiconazole</i>					2.8
<i>Fluxapyroxad</i>					3.2
<i>Prochloraz desimidazole-amino</i>					2.0
<i>Tembotrione</i>					1.0
<i>Boscalid</i>	2.8				
<i>Chlortoluron</i>	4.5				

Wissels, NRW	Wissels-Hoch (up-hill)			Wissels-niedrig (downhill)	
	Sorrel	Soil	Rabbit droppings	Grass	Soil
Compound	µg/kg DM	µg/kg DM	µg/kg DM	µg/kg DM	µg/kg DM
<i>Flufenacet</i>	4.4				
<i>Imidacloprid</i>	6.4				
<i>Prosulfocarb</i>	4.9		2		
<i>Diphenyl</i>	12.5	3.23	10.9	14.3	4.8
<i>Diphenylamine</i>	2.0		2	5.7	
<i>Chlorpropham</i>	7.0				1
<i>Anthraquinone</i>	31.0			3	
<i>Pendimethalin</i>	11.9				
<i>Prosulfocarb</i>				1.6	
<i>Diflufenican</i>	3.2				
<i>Permethrin-Cis</i>	19.3				
<i>Permethrin-Trans</i>	25.4				
<i>Difenoconazole</i>	2.0				
<i>Tebuconazole</i>					1
<i>Total pesticides µg/kg DM</i>	137.3	3.23	14.9	24.6	19.63
<i>Insecticides µg/kg DM</i>	53.07	0	2	5.7	0
<i>Fungicides µg/kg DM</i>	17.3	3.23	10.9	14.3	17.63
<i>Herbicides µg/kg DM</i>	35.89	0	2	1.56	2.01
<i>Repellent µg/kg DM</i>	31.0	0	0	3	0
<i>Number of different pesticides</i>	14	1	3	4	8

Overall contamination

The two locations are affected by too many pesticides. In particular the type and the concentrations of the found pesticides in Wissels-up-hill are very worrying and a very negative factor for the conservation of the insect diversity. It will be important to find out the sources of the insecticides.

The source could be dogs and /or sheep, which are treated against fleas and ticks with insecticides (veterinary compounds) based on imidacloprid or permethrin.

But also the found fungicides and herbicides mainly from agriculture are probably too many and in too high concentrations for an effective insect conservation.

RESULTS AND DISCUSSION OF MEASUREMENTS IN REFERENCE AREAS

Reference Bad Münstereifel, NRW

Code of location: RBME-14/11/19

Coordinates: W 50.56176 L 6.82089

The sampled location is 4 km east of the town Bad Münstereifel, district Euskirchen. The distance to the nearest arable field was 2900 m. The size of the area was approximately 1500 ha and used for hunting. The sampled location was a small open meadow in the middle of the forest with sown grass, and a loamy soil with some gravel. The meadow was used as feeding place for wild animals like red deer and wild boar. There were many droppings in the meadow. The animals were fed with organic hay and conventional grown cereals. The dominant vegetation was grass, moss, clover and dandelion.

Samples are taken from soil, red deer droppings and grass with some herbs (approx. 1%) An extra sample of the red deer droppings was reserved for counting dung beetles.

Results

As the table shows, in the vegetation 6 different compounds were found with a total concentration of 30.0 µg/kg DM. Because the fungicide diphenyl was not quantifiable, the total concentration was underestimated. Half of the compounds were herbicides and the other half fungicides. The found herbicides chlorpropham, pendimethalin and prosulfocarb, and the fungicide diphenyl were found in the vegetation of many other protected nature reserves and are present almost everywhere. The soil sample was rather clean. Only two compounds (diphenyl and anthraquinone) in relative low concentrations were found. In the droppings of the red deer 6 compounds with a total concentration of 35 µg/kg DM were found. Diphenyl showed the highest concentration of 25 µg/kg DM. The pesticides diphenyl, chlorpropham, phenylphenol-2, prosulfocarb and the metabolite phthalimide found in the vegetation, were also present in the droppings. In the droppings 8 beetles (*Aphodius sphaelatus*) per kg were counted.

Reference area Bad Münstereifel, NRW	Grass and herbs	Soil	Red deer droppings
	$\mu\text{g}/\text{kg DM}$	$\mu\text{g}/\text{kg DM}$	$\mu\text{g}/\text{kg DM}$
<i>Total pesticides $\mu\text{g}/\text{kg DM}$</i>	30.02	6.08	35
<i>Insecticides $\mu\text{g}/\text{kg DM}$</i>	0	0	0
<i>Fungicides $\mu\text{g}/\text{kg DM}$</i>	14.78	4.08	28
<i>Herbicides $\mu\text{g}/\text{kg DM}$</i>	15.24	0	1
<i>Repellent $\mu\text{g}/\text{kg DM}$</i>	0	2	3
<i>Number of different pesticides</i>	6	2	6

Overall contamination

The vegetation was mainly contaminated with pesticides used in arable farming. Many of those pesticides evaporate easily and are spread into the environment. So, the sources of those pesticides were not traceable. The detected compounds anthraquinone and diphenyl stem probably from industry and traffic. The conclusion is that even though arable farming fields are almost 3 km away, this reserve is not protected against the influx of pesticides. But, the overall contamination is lower than in the average found contamination in the other Nature Reserves of this study. However, the dose effect relations of many compounds are logarithmic, and the fact that the concentrations of pesticides in this reference area are a bit lower, might not have much meaning for insect populations. The dropping sample of the red deer shows that animals take in via the vegetation and excrete pesticide residues. The effects of such pesticides mixtures on the health of the animals and the biodiversity have so far not exactly been determined.

Reference Rotharkamm (Latrop), NRW

Code of location: LT 21/11/19

Coordinates: W 51.09962 L 8.37191

The reference area Rotharkamm (und Wiesenthaler) belongs to the district Siegen-Wittgenstein and has the size of 1100 ha. The small city Bad Berleburg was 4.5 km south of the sampled location. The sampled location was in a production forestry, 50 m away from an unpaved forest road and at 3350 m distance from agricultural fields. The dominant trees were spruce and some larch. The vegetation was grass, foxglove (*Digitalis purpurea*) and plants of the family geraniaceae. The soil is loamy.

Samples were taken from the soil, grass, and a mix of boar and deer droppings.

An extra sample of the droppings was reserved for counting dung beetles.

Results

The number of different found compounds in the three samples varied from 3 up to 7 and the total concentrations from 11.66 µg/kg DM up to 31.61 µg/kg DM. The most remarkable of the found compounds were the presence of 2 different insecticides in the grass and in the animal droppings. In grass the insecticides diphenylamine and the for insects extremely toxic etofenprox were detected, and in the droppings the insecticide diphenylamine and the for insects very toxic indoxacarb. The compound diphenylamine act besides as insecticide also as fungicide, herbicide and growth regulator. In all samples the compound anthraquinone, the fungicide diphenyl and the herbicide chlorpropham were found. In the droppings 17 beetles (*Aphodius larve*, and *Aphodius sphacelatus*) per kg were counted.

Reference area Rothaarkamm (Latrop), NRW	Grass	Soil	Red deer /boar droppings
	µg/kg DM	µg/kg DM	µg/kg DM
<i>Total pesticides µg/kg DM</i>	31.61	11.66	17.86
<i>Insecticides µg/kg DM</i>	4.55	0	3.77
<i>Fungicides µg/kg DM</i>	17.14	5.7	11.09
<i>Herbicides µg/kg DM</i>	6.92	1	3
<i>Repellent µg/kg DM</i>	3	5	2
<i>Number of different pesticides</i>	6	3	7

Overall contamination

The overall contamination is lower than the average found contamination in the other selected nature Reserves with MF of this study. But also this reference area is not protected against the contamination with pesticides. The concentrations found are not high. Nevertheless, effects on the insect fauna are certainly not to be excluded. In particular the presence of various insecticides is worrying, which may be a result of insect control in forestry.

Similar as the frequently found compounds diphenyl and anthraquinone, diphenylamine is not currently used in agriculture. So, the source of these compounds may be the industry and/or traffic. The source of the other found pesticides such as pendimethalin, prosulfocarb and chlorpropham, is doubtlessly agriculture.

Reference Arnsberger Wald, NRW

Code of location: AB 21/11/19

Coordinates: W 51.27705 L 8.12504

The Arnsberger Wald is a nature park and belongs to the district Soest. At the sampled location mainly spruce and some beech are growing. Forestry

was carried out. The town Warstein is 13 km east of the sampled location and the town Arnsbach 7 km southwest. The sampled location was at a distance of 4770 m of arable fields. On the humus, rich soil little vegetation was growing:

Some grass, foxglove (*Digitalis purpurea*) and stinging nettle (*Urtica dioica*). Samples were taken from soil and beech leaves.

Results

As the table shows, the found number of different pesticides and the total concentrations were in comparison with other sampled nature areas fairly low. In the beech leaves diphenyl showed the highest concentration, followed by pendimethalin and diphenylamine. In the leaves was the fungicide imazalil present but not quantifiable. In the soil sample the compound anthraquinone showed with 9 µg/kg DM the highest concentration. In the soil traces of chlorpropham and DDT were found as well.

Reference area Arnsberger Wald, NRW	Beech leaves	Soil
	µg/kg DM	µg/kg DM
<i>Total pesticides µg/kg DM</i>	18.28	18.55
<i>Insecticides µg/kg DM</i>	2	1
<i>Fungicides µg/kg DM</i>	12.2	7.55
<i>Herbicides µg/kg DM</i>	4.08	1
<i>Repellent µg/kg DM</i>	0	9
<i>Number of different pesticides</i>	4	4

Overall contamination

The reference area Arnsberger Wald belongs to the cleaner nature reserves but is not completely free of pesticides. The sources of the compounds are partly agriculture and partly industry and/or traffic.

Wehenbachtalsperre, Reference Gressenich, NRW

Code of location: WS 22/11/19

Coordinates: W 50.73766 L 6.30851

The area of Wehenbachtalsperre is allocated as a water protection area and production forestry takes place. The area belongs to the Naturpark Nordeifel, district Euskirchen. The sampled location was 3.7 km southeast of the town Gressenich and at 2500 m distance of the nearest arable field. The dominant trees were spruce, beech, Norway spruce and larch. Further observed species of vegetation were holly, blueberry, hulk, grass and foxglove (*Digitalis purpurea*). The soil was humus rich.

Samples were taken from grass, soil and animal droppings

An extra sample of the droppings was reserved for counting the beetles.

Results

The total found concentration and compounds in the soil of this reference area exceeds the averages of the other investigated nature reserves and reference areas. The compound anthraquinone showed with 14 µg/kg DM the highest concentration, followed by the fungicide diphenyl and the insecticide diphenylamine with respectively 5.67 µg/kg DM and 5.41 µg/kg DM. Furthermore, in the soil traces of DDT and two metabolites of DDT were found. Also in the vegetation and dropping sample diphenyl had the highest concentration of the found compounds. In this area there was a clear influx of the in agriculture used herbicides chlorpropham and prosulfocarb.

Wehenbachtalsperre, Reference area Gressenich, NRW	Grass	Soil	Red deer /boar droppings
	µg/kg DM	µg/kg DM	µg/kg DM
<i>Total pesticides µg/kg DM</i>	31.5	29.07	10.09
<i>Insecticides µg/kg DM</i>	8.57	8.41	0
<i>Fungicides µg/kg DM</i>	14.29	5.66	9.09
<i>Herbicides µg/kg DM</i>	8.64	1	1
<i>Repellent µg/kg DM</i>	0	14	0
<i>Number of different pesticides</i>	4	6	2

Overall contamination

The fairly contaminated soil may be correlated with the large amount of humus in the soil. It is known, that humus has the capacity to bind pesticides and other chemical compounds. The physical properties of the in the vegetation herbicides (chlorpropham and prosulfocarb) cause a widespread distribution in the environment. It is not known what the effects of the found cocktails of pesticides on the insect fauna are. Nevertheless, it is assumable that the effects don't contribute to a positive insect conservation.

Reference Klever Reichswald, NRW

Code of location: RW 4/12/19

Coordinates: W 51.74532 L 6.055452

The forest Klever Reischswald of 5100 ha and belongs to the district Kleve. The dominant trees are beech (*Fagus sylvatica*), larch and firs. The soil is loamy sand almost without gravel.

Grass and herbs were growing, such as clover, plantain (*Plantago lanceolata*), sorrel (*Rumex acetosa*), Stinking willie (*Jacobaea vulgaris*),

foxglove (*Digitalis purpurea*), yarrow (*Achillea millefolium*). The sampled location was at 1635 m distance of the nearest agricultural field.

Samples were taken from soil, beech leaves and a sample of 90% grass and 10% herbs.

Results

As shown in the table, in the beech leaves and in the grass/herbs samples were found respectively 7 and 3 different compounds with a total concentration of 27.63 µg/kg DM and 31.45 µg/kg DM. In the soil only the fungicide diphenyl was found with a rather low concentration of 3.9 µg/kg DM. In the sample of grass with herbs diphenylamine was found in a relative high concentration of 25 µg/kg DM. Among the pesticides found in the vegetation samples and used in agriculture, we can mention the herbicides chlorpropham, pendimethalin, propyzamide and prosulfocarb, furthermore the fungicide phenylphenol-2 and fluopyram. The other found compounds diphenylamine, diphenyl and anthraquinone may be released by the industry and /or traffic.

Reference area Klever Reichswald, NRW	Beech leaves	Grass and herbs	Soil
	µg/kg DM	µg/kg DM	µg/kg DM
<i>Total pesticides µg/kg DM</i>	27.63	31.45	3.92
Insecticides µg/kg DM	3	25	0
Fungicides µg/kg DM	14.87	3.45	3.92
Herbicides µg/kg DM	8.36	3	0
Repellent µg/kg DM	0	0	0
Number of different pesticides	7	3	1

Overall contamination

Although the soil is rather clean, the leaves are clearly contaminated with pesticides originating from agricultural and industrial activities. The found pesticides must be released into the environment from treated fields at larger distances. The found concentration of diphenylamine in grass and herbs is remarkable since the compound is banned as pesticide and biocide. Until 2012 diphenylamine was employed in the EU as insecticide, fungicide, antihelmintic and grow regulator. The compound is currently still used in the industry.

RESULTS AND DISCUSSION OF MEASUREMENTS IN BUFFER AREAS

Buffer area: Egelsberg1 and Egelberg2, NRW

In the nature reserve Egelsberg five insect traps were installed by EVK in transect. For this research 3 locations were sampled, but the analyses results are presented in different sections of this report, because locations where pesticides are applied cannot be compared with locations where they aren't applied. The location Egelsberg3, is situated in a protected area and those analyses results are presented in the section protected nature reserves (earlier in this appendix). Because the locations Egelsberg1 and 2 were sown with coated winter wheat, those two locations were considered as buffer areas of the protected nature reserves.

Egelsberg1

Code of location: EBK1-7/11/19

Coordinates: W 51.38735 L 6.58819

Egelsberg2

Code of location: EBK2-7/11/19

Coordinates: W 51.38729 L 6.58734

The soil of these two locations was sandy. Winter wheat and some germinating herbs were growing. The adjacent field of EBK1 was under fallow. It was visible that rabbits and/or hares consume the young wheat.

Samples were taken from EBK1 parallel to the field edge, from soil and from the entire wheat plant (approximately 10 cm in the third leave stage, inclusive seed and roots).

Samples were taken from EBK2 from soil, from the entire wheat plant (approximately 10 cm in the third leave stage, inclusive seed and roots) and from rabbit droppings.

An extra sample of the droppings was taken for counting the beetles.

Results

In the wheat samples from the two sampled locations many pesticides and high concentrations were found: in EBK1 and EBK2 respectively 18 and 24 different compounds with a total concentration of 1079 µg/kg DM and 825 µg/kg DM. As the table shows, the majority of the pesticides found are fungicides. In EBK1 two insecticides and 3 herbicides, in EBK2 one insecticide and 2 herbicides were detected. In EBK1 the highest concentration of the fungicide in the wheat sample was fluoxastrobin (673 µg/kg DM) and in the wheat sample from EBK2 fludioxonil (791 µg/kg DM).

In the soil sample of the two locations many compounds (resp. 8 and 12) were detected, but with a concentration slightly above the average

concentration of the soils from the protected nature reserves. In the rabbit droppings 8 compounds with a total concentration of 41.6 µg/kg DM were found. Except chlorpropham all compounds were also present in the wheat. Diphenyl, anthraquinone and prosulfocarb showed the highest concentrations. Anthraquinone, diphenyl, diflufenican and fludioxonil were detected in all samples. In the rabbit droppings 39 beetles were counted (*Aphodius sphaecelatus* (50%), *Aphodius prodromus* (33%) and *Aphodius distinctus* (17%).

Overall contamination

The wheat seed of the two locations showed a bright red colour, indicating that the seeds were coated with pesticides.

The fungicides with the found high concentrations, such as fluoxastrobin, fludioxonil, Prothioconazole, difenaconazole, metalaxyl, are also applied for seed coating. In order to avoid resistance development of plant parasitic fungi, the seeds are often coated with several fungicides. The two locations had been sown by two different farmers and therefore it might explain the fact that in the two vegetation samples of wheat two different fungicides were discovered. The herbicide methabenzthiazuron, found in the wheat and soil of EBK1, is in the EU not approved. Possibly the farmers of these locations don't spray pesticides, however by using coated seed several pesticides enter the soil. The roots and plants take up the fungicides; hence also the wheat above the ground will be contaminated. It can be assumed that crops with these high amounts and number of different pesticides will not contribute to effective nature conservation. It can also be assumed that seeds coated with high concentrations of several fungicides will have very negative impact on the health of the soil and of the wild animals living there. Despite the exposure of many pesticides to rabbits and hares, moderate concentrations of fungicides and beetles were found in the droppings. The long-term effects of the found compounds on the health, the reproductive capacity and development of rabbits and insects are not known.

Egelsberg, NRW Compound	EBK1	EBK1	EBK2	EBK2	EBK2
	Winter wheat	Soil	Winter wheat	Soil	Rabbit droppings
	µg/kg DM	µg/kg DM	µg/kg DM	µg/kg DM	µg/kg DM
Anthraquinone	13.0	10.0	10.0	8.0	6.5
Chlorpropham		1.0		1.0	2.8
Chlortoluron				2.0	
Cypermethrin	3.8				
Dichlobenil				1.5	
Difenoconazole	57.8		1.0		
Diphenyl	6.7	4.0	8.9	4.0	17.5
Diphenylamine	1.0		1.0		
Diflufenican	2.0	2.0	4.0	3.0	1.6
Epoxiconazole			0.8	0.8	
Fludioxonil	288.0	1.0	791.0	1.0	3.4
Fluoxastrobin	673.0				3.8
Flusilazole			1.0	1.0	
Hexachlorobenzene	2.0		2.0	2.3	
Metalaxyl			9.0		
Methabenzthiazuron	6.0	6.3			
Pencycuron				1.0	
Pendimethalin	3.0	2.0	3.0	3.0	
Phthalimide (Met. Folpet)	detected	2.0	detected		1.6
Prochloraz	3.1				
Prosulfocarb	1.0				4.3
Prothioconazole-Desthio	22.1				
Pyrimethanil	2.9				
Tebuconazole	1.0		1.0		
Total pesticides µg/kg DM	1086.22	28.21	832.7	28.58	41.6
Insecticides µg/kg DM	4.79	0	1	0	0
Fungicides µg/kg DM	1056.43	8.96	810.70	6.10	23.3
Herbicides µg/kg DM	12	11.25	7	10.48	10.6
Repellent µg/kg DM	13.0	10.0	10.0	8.0	6.5
Number of different pesticides	18	8	14	12	8

Buffer area Brauselay, Rheinland-Pfalz

Brauselay is a nature reserve in a slope area, on the right side of the river Mosel, district Cond in Cochem. In 2019 three insect traps (MF) at different heights of the slope in a wine growing area were installed by EVK. Out of the three MF locations the lowest and the highest locations were sampled, because the middle one with MF was not accessible.

Due to the conventional wine cultivation, in this study the two sampled locations were considered as buffer areas. The soil of the locations was very rocky and only a depth up to 12 cm was permeable.

Brauselay1 (downhill, altitude 97 m)

Code of location: BL1-20/11/19

Coordinates: W 50.14185 L 7.18753

The sampled location Brauselay1 was at the border of the wine yard, at 65 m distance of the river Mosel. The following herbs and bushes were growing: old mans beard (*Clematis vitalba*), blackberry (*Rubus fruticosus*), raspberry (*Rubus idaeus*), dog rose (*Rosa canina*), wild strawberry (*Fragaria vesca*), *oregano* (*Origanum vulgare*). A walking route crossed the area. Samples were taken from blackberry (stalk with leaves), fallen grape leaves (that were blown in by the wind) and soil.

Brauselay3 (uphill, altitude 131 m)

Code of location: BL3-20/11/19

Coordinates: W 50.14217 L 7.18808

The distance between Brauselay1 and 3 is in bird's eye view 50 m. The vegetation and soil of both locations is similar. Samples were taken from blackberry (stalk with leaves) and soil

Results

As shown in the table, there were some remarkable results: in BL1 the two vegetation samples were heavily contaminated with many different fungicides and the soil in BL1 and BL3 was heavily contaminated with DDT and its metabolites. In the grape leaves and in the blackberry from BL1 respectively 29 and 24 different compounds with a total concentration of 160264 µg/kg DM and 1082 µg/kg DM was found. In the soil of BL1 36 different compounds with a total concentration of 2440 µg/kg DM were detected. Among the 22 different fungicides found in the grape leaves the highest concentration had ametoctradin (140 mg/kg DM) and dimethomorph (12.2 mg/kg DM). These two active compounds can be found combined in formulations (products for the market). In the grape leaves several other fungicides were found in concentrations around 1 mg/kg DM. Most of the pesticides in the grape leaves were also detected in the soil and in the blackberry, however with some exceptions. In general, the concentrations in blackberry were much lower. There was one compound dithianon, that was only found (in the high concentration of 504.3 µg/kg) in blackberries and not in the grape leaves or in the soil.

In all samples from BL1 and BL3 the compounds ametoctradin, anthraquinone, chlorpropham, diphenyl and procymidon were found. In the location BL3 less compounds and lower concentrations were found in the vegetation and in soil than in BL1. In the blackberry in 8 different compounds with in total 41.0 µg/kg DM were found and in the soil sample 19 compounds with in total 1415.5 µg/kg DM. In the soil sample from both locations more than one milligram of the extremely persistent insecticides DDT and its metabolites, aldrin and dieldrin were found. Partly these insecticides were found in the vegetation. Since 47 years these insecticides are banned. These compounds are residues from application long ago.

Overall contamination

The mass of fungicides, the high concentration of persistent insecticides mainly results from pesticides application in the wine yards. Out of the 22 different found fungicides in the soil of BL1 20 fungicides stem with a high probability from application in wine yards. The buffer zone is so polluted that there is a risk that it will affect insect conservation in the nearby nature reserve. The wine leaves contain five fungicides in quantities above 1 mg/kg dry matter. Probably the reason for this is that the owner tries to avoid build-up of resistant fungal strains on the grapes.

Brauselay, Rheinland-Pfalz Compound	BL1	BL1	BL1	BL3	BL3
	Blackberry	Grape leaves	Soil	Blackberry	Soil
	µg/kg DM	µg/kg DM	µg/kg DM	µg/kg DM	µg/kg DM
<i>Aldrin</i>			4.0		2.0
<i>Ametoctradin</i>	414.4	140000.0	4.5	10.4	4.8
<i>AMPA</i>			7.2		
<i>Anthraquinone</i>	2.1	7.9	22.0	2.1	12.0
<i>Azoxystrobin</i>			3.0		
<i>Boscalid</i>		132.8	722.0		1.3
<i>Carbendazim</i>					1.6
<i>Chlorpropham</i>	4.5	2.0	1.0	3	1.0
<i>Cyazofamid</i>	5.4	369.6			
<i>Cyflufenamid</i>	4.1	70.1	1.7		
<i>Cyprodinil</i>		7.0	5.0		
<i>Dichlobenil</i>			8.2		6.1
<i>Dicofol</i>			7.0		6.0
<i>Dieldrin</i>	2.2	10.4	133.0		68.0
<i>Difenoconazole</i>	5.5	167	5.0		
<i>Dimethomorph</i>	55	12200.0	131.0		
<i>Diphenyl</i>	14.3	12.2	3.6	11.4	1.8

Brauselay, Rheinland-Pfalz Compound	BL1	BL1	BL1	BL3	BL3
	Blackberry	Grape leaves	Soil	Blackberry	Soil
	µg/kg DM	µg/kg DM	µg/kg DM	µg/kg DM	µg/kg DM
<i>Dithianon</i>	504.3				
<i>Fenarimol</i>			5.0		
<i>Fenpyrazamine</i>			1.8		
<i>Fludioxonil</i>		6.0	24.0		
<i>Fluopicolide</i>	3.6	969.0	80.8		
<i>Fluopyram</i>	3	1330.0	85.4		
<i>Fluquinconazole</i>			1.5		
<i>Fluxapyroxad</i>	7.3	2720.0	49.8		
<i>Glyphosate</i>			0.428		
<i>Iprodion</i>					1.6
<i>Metrafenon</i>	10.9	832.9	72.1		
<i>Myclobutanil</i>		1.7	21.0		
<i>o.p'-DDD</i>			34.0		15.0
<i>o.p'-DDE</i>	10.4		6.0		3.0
<i>p.p'-DDD + o.p'-DDT</i>	1.9	6.5	198.4		112.0
<i>p.p'-DDE</i>		55.2	654.0	2.1	388.0
<i>p.p'-DDT</i>		63	50.4		786.5
<i>Penconazole</i>	1.9	39	12.9		
<i>Pendimethalin</i>	1.9	2.9			
<i>Phthalimide (Met. Folpet)</i>	17.0	757		6	0.5
<i>Procymidon</i>	3.2	7.6	3.3	4.8	3.3
<i>Proquinazid</i>	4.9	18.6			
<i>Prosulfocarb</i>	1.2	1.7		1.2	
<i>Quinoxifen</i>		3.6	34.0		
<i>Tebuconazol</i>	1.4	145.6	31.0		
<i>Tetraconazole</i>	2.0	354.5	23.3		
<i>Tetradifon</i>			2.0		1.0
<i>Total pesticides µg/kg DM</i>	1082.3	160293.8	2449.3	41.0	1415.5
<i>Insecticides µg/kg DM</i>	14.44	124.67	1088.8	2.08	1381.96
<i>Fungicides µg/kg DM</i>	1058.13	160116.0	1307.7	26.79	7.92
<i>Herbicides µg/kg DM</i>	7.57	6.56	16.77	4.19	7.12
<i>Repellent µg/kg DM</i>	2.1	7.9	22.0	2.1	12.0
<i>Number of different pesticides</i>	24	29	36	8	19

The soil of Brauselay was among the samples of this study by far the most contaminated, except for Pommern2 (also located in the Mosel valley). However, it needs to be said that the total pesticide content of 2449.3 µg/kg

is quite normal for arable soils (unpublished data). It is remarkable that the blackberries growing on this location are, compared with the soil, very clean. They seem to be able to take up nutrients from the soil and keep the largest part of the pesticides out of their tissues. Another positive observation of this location is that the AMPA content of the soil is very low (7.2 µg/kg) and of glyphosate even lower. It is clear that this herbicide has seldom been used in the wine yards. Of this location insect MF catches will become only available of the year 2020 in the framework of the DINA project.

Buffer area Pommern2, Rheinland-Pfalz

The sampled location in the nature reserve Pommern is located 150 m from the river Mosel, 10 km west of the city Pommern, and belongs to the district Cond in Cochem. There used to be many wine yards.

In this area the EVK installed 2 MF. For this study only one location was sampled, the other was not accessible.

The vegetation is divers – amongst others, the European spindle (*Euonymus europaeus*) was growing. The soil of the location was very rocky and only a depth up to 10 cm was permeable.

Code of location: PM2-20/11/19

Coordinates: W 50.16995 L 7.24068

Samples were taken from blackberry (whole stem) and soil.

Results

In particular the soil of this sampled location is very contaminated with many pesticides. In the soil 42 different pesticides were found with a total concentration of 6742 µg/kg DM and in the black berry 10 different pesticides with a total concentration of 42.50 µg/kg DM. The pesticide concentration of the black berry is approximately the average of in this study other investigated vegetation samples. Diphenyl showed in the black berry sample the highest concentration.

Despite the total concentration is moderate, the very toxic metabolite of DDT and the very toxic insecticide etofenprox were present in this sample.

In the soil were found a total concentration of 6365 µg/kg DM the very persistent and toxic insecticides: aldrin, dieldrin, beta-endosulfan, dieldrin, DDT and several metabolites (DDE, DDD), lambda cyhalothrin, and the persistent acaricides tetradicfon and dicofol (moderately persistent). Since decennia are most of these insecticides (e.g. DDT, aldrin, dieldrin) banned and therefore these compounds are remains from historical application. The majority of the other found compounds were fungicides; it is likely that they

came by drift (e.g. diphenyl), partly from historical application (e.g. the persistent compounds boscalid, quinoxifen).

From all investigated soil sampled of this study, the soil from Pommern2 was the most contaminated.

Overall contamination

Although the sampled location is assigned as protected area, the soil is very polluted by the use of pesticide in earlier times. Probably it will take more than hundreds of years before the contamination is not measurable anymore. This location is so polluted that the expectation of an effective insect conservation is very low. Nothing is known about the effects of the mixtures and the metabolites of the more than 40 different found compounds on the survival, neither on the reproduction and the development of the insect fauna.

Of this location MF biomass catches will become only available of the year 2020 in the framework of the DINA project. It is remarkable that though the soil of this location is even more polluted than that of Brauselay1, the pesticide content of the blackberries is almost the same (42.5 µg/kg DM) as in Brauselay1 (41 µg/kg DM). The astronomically high content of DDT (5478.2 µg) in the soil might be explained by the fact that this location had been abandoned earlier as wine yard. In the more recently abandoned wine yard (of Brauselay1), the DDT and other pesticide residues might have partially washed away with erosion into the river Mosel. In abandoned wine yards erosion is as a rule very low, so the residues are better conserved. In the soil of this location an exceptionally high content of anthraquinone was found (107.0 µg/kg dry matter). At this moment we have no explanation for this measurement.

Pommern2, Rheinland-Pfalz	Blackberry	Soil
Compound	µg/kg DM	µg/kg DM
<i>Aldrin</i>		2.0
<i>Ametoctradin</i>		2.1
<i>AMPA</i>		43.7
<i>Anthraquinone</i>	2.00	107.0
<i>Azoxystrobin</i>		1.3
<i>Beta-Endosulfan</i>		1.0
<i>Boscalid</i>		44.9
<i>Carbendazim</i>		1.5
<i>Chlorpropham</i>	2.00	1.0
<i>Cyprodinil</i>	6.00	7.0
<i>Dichlobenil</i>		4.1
<i>Dicofol</i>		13.0

Pommern2, Rheinland-Pfalz	Blackberry	Soil
Compound	$\mu\text{g}/\text{kg DM}$	$\mu\text{g}/\text{kg DM}$
<i>Dieldrin</i>		246.0
<i>Diphenyl</i>	12.50	9.1
<i>Dimethomorph</i>		29.6
<i>Endosulfan-Sulfaat</i>		5.0
<i>Etofenprox</i>	3.00	
<i>Fenarimol</i>		3.0
<i>Phenylfenol-2</i>		1.4
<i>Fludioxonil</i>	3.00	
<i>Fludioxonil</i>		7.0
<i>Fluopicolide</i>		1.1
<i>Fluquinconazole</i>		2.4
<i>Phthalimide (Met. Folpet)</i>	6.00	1.6
<i>Glyphosate</i>		3.07
<i>Iprodion</i>		3.1
<i>Lambda-Cyhalothrin</i>		0.7
<i>Methabenzthiazuron</i>		1.0
<i>Metrafenon</i>		14.7
<i>Myclobutanil</i>		24.0
<i>o,p'-DDD</i>		22.0
<i>o,p'-DDE</i>		5.0
<i>p,p'-DDD + o,p'-DDT</i>		176.7
<i>p,p'-DDE</i>	2.00	414.0
<i>p,p'-DDT</i>		5478.2
<i>Penconazole</i>		1.3
<i>Pendimethalin</i>	3.00	
<i>Procymidon</i>	5.00	12.4
<i>Pyrifenox</i>		2.0
<i>Quinoxifen</i>		21.0
<i>Tebuconazole</i>		26.0
<i>Tetradifon</i>		1.0
<i>Tolyfluanid</i>		detected
<i>Vinchlozolin</i>		1.0
<i>Total pesticides $\mu\text{g}/\text{kg DM}$</i>	42.50	6742.1
<i>Insecticides $\mu\text{g}/\text{kg DM}$</i>	5.04	6364.58
<i>Fungicides $\mu\text{g}/\text{kg DM}$</i>	32.5	207.62
<i>Herbicides $\mu\text{g}/\text{kg DM}$</i>	4.99	52.86
<i>Repellent $\mu\text{g}/\text{kg DM}$</i>	2.00	107.0
<i>Number of different pesticides</i>	10	42

