

Biologische Bundesanstalt für Land- und Forstwirtschaft, Institut für Vorratsschutz, Berlin-Dahlem

Über die im Vorratsschutz eingesetzten Mengen von Phosphorwasserstoff, Methylbromid und Blausäure in der Bundesrepublik Deutschland in den Jahren 1975–1977*)

In stored products protection used quantities of phosphine, methyl bromide and hydrocyanic acid in the Federal Republic of Germany from 1975 until 1977

Von S. Noack und Ch. Reichmuth

Zusammenfassung

Für die Bundesrepublik Deutschland einschließlich Berlin (West) wurden die im Rahmen des Vorratsschutzes in den Jahren 1975–1977 eingesetzten Mengen Phosphorwasserstoff, Methylbromid und Blausäure ermittelt und statistisch ausgewertet.

Die Gebiete, in denen die größten Mengen Vorratsschutzgase eingesetzt wurden, sind mit den Zentren dichter Bevölkerung bzw. den industriellen Ballungszentren identisch.

Während der PH_3 -Einsatz von 1975 bis 1977 wegen der verstärkten Anwendung von DDVP-Strips von 37 000 kg auf ca. 10 000 kg pro Jahr abnahm, schwankte der Methylbromid-Einsatz zwischen 20 000 kg und 40 000 kg pro Jahr. In dem untersuchten Zeitraum wurden dagegen nur zwischen 2600 und 4000 kg Blausäure jährlich ausgebracht. Wegen der besonders hohen Populationsdichte bei Mottenbefall in Getreide-Schüttbodenlagern im Frühherbst ist die monatlich eingesetzte Menge Phosphin im September und Oktober am größten. Methylbromid wird dagegen am häufigsten im Mai/Juni angewendet.

Abstract

The amounts of phosphine, methyl bromide and hydrocyanic acid applied in stored product protection in the Federal Republic of Germany and Berlin (West) during 1975 and 1977 have been determined and statistically analyzed.

The highest amounts of fumigants are used in districts with high density of population and industry.

Whereas the used amounts of phosphine decreased from 37,000 kg in 1975 to 10,000 kg in 1977 because of the application of DDVP-strips the application of methyl bromide varies between 20,000 kg and 40,000 kg and the use of hydrocyanic acid between 2,600 kg and 4,000 kg.

The monthly applied amounts of phosphine are very high in September/October because of the high density of population of moths in granaries in the case of infestation. Methylbromide is mostly used in May/June.

1. Einleitung

Zur Bekämpfung von Vorratsschädlingen in lebensmittelverarbeitenden Betrieben (z. B. Mühlen), Lägern, Silozellen und Transportmitteln (z. B. Schiffen, Eisenbahnwaggons) usw. werden hochgiftige Gase wie Phosphorwasserstoff = Phosphin (PH_3), Methylbromid (CH_3Br) und Blausäure (HCN) eingesetzt [1]. Selbst durch ein sorgfältiges Abdichten kann nicht verhindert werden, daß bereits während der Begasung aus den entsprechenden Objekten die Gase in die umgebende Atmosphäre abgegeben werden [2, 3]. Eine weitere Emission wird durch die anschließende Lüftung sowie durch Desorption hervorgerufen, da die Begasungsmittel an sog. aktiven Oberflächen wie z. B. porösen Wänden oder feingemahlenem Gut zunächst sorbiert werden können (Physisorption) [4]. In all diesen Fällen werden die Gase chemisch unverändert freigesetzt.

Ein Gasverlust im Innern der begasten Objekte ist daneben auch durch Chemisorption oder Oxidation (z. B. bei PH_3) möglich. Schließlich kann in der freien Atmosphäre ein chemischer Abbau (Oxidation, Photoreaktion) stattfinden. Die Toxizität [5, 6] der Reaktions- bzw. Abbauprodukte kann dabei grundsätzlich geringer aber auch wesentlich stärker als die Begasungsmittel selbst sein. Es ist noch nicht geklärt, welcher Anteil der Gasverluste durch Undichtigkeit, Physisorption, Chemisorption bzw. Abbaureaktionen bedingt ist.

Bei einer Risiko-Betrachtung für die Umwelt ist somit zunächst davon auszugehen, daß die Gesamtmenge der eingesetzten Gase chemisch unverändert in die Umgebung der begasten Objekte abgegeben wird. Um abschätzen zu können, welche Mengen Phosphorwasserstoff, Methylbromid und Blausäure in die Atmosphäre gelangen, ist daher die Kenntnis der im Vorratsschutz überhaupt eingesetzten Mengen an Begasungsmitteln wichtig.

In der vorliegenden Arbeit wurden für das gesamte Bundesgebiet einschließlich Berlin (West) die in den Jahren 1975–77

*) Die vorliegende Arbeit wurde im Rahmen eines vom Umweltbundesamt geförderten Forschungsvorhabens über die „Wirkung von hochtoxischen, gasförmigen Insektenbekämpfungsmitteln auf die Umgebung von Vorratslagern in Großstädten“ durchgeführt.

¹⁾ Wir danken den für die Überwachung der „Verordnung über Anwendungsverbote und -beschränkungen für Pflanzenschutzmittel“ nach Landesrecht zuständigen Behörden, der Bundesanstalt für landwirtschaftliche Marktordnung (BALM) sowie der Firma Dr. Werner Freyberg, Laudenbach, für ihre Mitarbeit.

Tab. 1. Zusammengefaßte Postleitzahlbereiche zur Auswertung der ausgebrachten Mengen an Begasungsmitteln in der Bundesrepublik Deutschland einschl. Berlin (West).

Nr.	Ort	Leit-zahl	Nr.	Ort	Leit-zahl	Nr.	Ort	Leit-zahl	Nr.	Ort	Leit-zahl
1	Hamburg, Cuxhaven und Umgebung	2000–2199	10	Münster	4400–4499	16	Wuppertal, Hagen	5600–5899	23	Karlsruhe	7500
2	Elmshorn, Kiel, Flensburg, Westerland	2200–2399		Dortmund	4600–4799	17	Frankfurt, Mainz, Wiesbaden und Umgebung	6000–6200	24	Offenburg	7600
3	Lübeck	2400	11	Osnabrück, Bielefeld, Herford	4500–4599	18	Gießen, Fulda	6300–6499	25	Freiburg i. Br.	7800
4	Bremen	2800			4800–4999	19	Saarbrücken	6600	26	München, Garmisch-Partenkirchen, Rosenheim	8000–8299
5	Oldenburg, Wilhelmshaven	2900–2999	12	Aachen	5100	20	Mannheim, Ludwigshafen, Heidelberg u. Umgebung	6700–6999	27	Landshut, Regensburg	8300–8499
6	Hannover, Hildesheim, Celle	3000–3299	13	Köln, Bonn, Siegen	5000–5099	21	Stuttgart, Tübingen, Heilbronn	7000–7499	28	Nürnberg, Ansbach, Bamberg	8500–8800
7	Braunschweig	3300			5200–5399	22	Singen, Tuttlingen	7700	29	Würzburg	8700
8	Kassel, Holzminden	3400–3599	14	Koblenz	5400		Ulm/Donau	7900	30	Augsburg	8900
9	Düsseldorf, Essen	4000–4399	15	Trier	5500				31	Berlin (West)	1000

bei Begasungen angewendeten Mengen an Phosphorwasserstoff, Methylbromid und Blausäure ermittelt¹⁾ und statistisch ausgewertet. Da die Anmeldepflicht von Vorratsschutz-Begasungen in den einzelnen Bundesländern unterschiedlich gehandhabt wird und nicht in allen Fällen sowohl die Menge des behandelten Gutes als auch die Menge des angewendeten Begasungsmittels vom Anwender angegeben wird, konnte nicht sichergestellt werden, daß die angegebenen Daten vollständig sind. Es sind also mindestens die angegebenen Mengen eingesetzt worden. Die tatsächlichen Werte dürften noch darüber liegen.

2. Datenauswertung

Die von den zuständigen Stellen der Länder erhaltenen Angaben über Art und Menge der eingesetzten Vorratsschutzgase wurden mit Hilfe eines EDV-Programms (BASIC/Rechner: Wang 2200 S) ausgewertet. Für jede durchgeführte Begasung wurde zunächst die Postleitzahl des entsprechenden Ortes zusammen mit der Datumsangabe der Begasung sowie Art und Menge des Begasungsmittels auf Magnetband gespeichert. Die Auswerte-Programme erlaubten es – getrennt für jedes Begasungsmittel – die eingesetzten Mengen sowohl für bestimmte Zeiträume als auch für bestimmte durch die Postleitzahl oder den Postleitzahlbereich charakterisierte Orte bzw. Regionen innerhalb der Bundesrepublik zu ermitteln (Beispiele: PH₃-Einsatz im September 1975 in Bremen – Postleitzahl 2800; CH₃Br-Einsatz in den Monaten Juni–August 1977 im Raum Bayern – Postleitzahlbereich 8000–8999 u. a. m.).

In den Abbildungen 1–3 sind die in den Jahren 1975–77 in der Bundesrepublik Deutschland ausgebrachten Mengen Phosphorwasserstoff, in den Abbildungen 4–6 die Mengen Methylbromid dargestellt. Zu einer besseren Übersichtlichkeit der Abbildungen wurden kleine, räumlich eng beieinander liegende Postleitzahlbereiche so zusammengefaßt, daß sich die in Tabelle 1 genannten 30 Zonen (+ Berlin-West) ergaben.

Die Fläche der in den Abbildungen dargestellten schraffierten Kreise ist ein Maß für die in den entsprechenden Teilgebieten (s. Tab. 1) ausgebrachten Mengen an Phosphorwasserstoff (Abb. 1–3) bzw. Methylbromid (Abb. 4–6). Die Fläche

des schraffierten Quadrats neben der Abbildungsüberschrift entspricht dabei einer Menge von 1000 kg. Die durchgehend schwarz gezeichneten Kreise geben Mengen zwischen 50 und 200 kg an. Die Zentren der Kreise fallen mit den kursiv gedruckten Orten der jeweiligen Auswertungszonen in Tabelle 1 zusammen.

3. Ergebnisse und Diskussion

Die Gebiete, in denen die größten Mengen Vorratsschutzgase eingesetzt werden, sind mit den Zentren dichter Bevölkerung bzw. den industriellen Ballungszentren identisch:

- Raum Düsseldorf, Essen, Duisburg, Köln (Ruhrgebiet)
- Raum Frankfurt/Main – Mannheim
- Raum München
- Raum Hamburg
- Raum Bremen
- Raum Berlin (West).

Während Phosphorwasserstoff sowohl in Gegenden mit dichter als auch geringer Bevölkerung eingesetzt wird, ist die Anwendung von Methylbromid zum größten Teil auf die Ballungszentren Ruhrgebiet, Hamburg, Frankfurt/Main–Mannheim, Hannover sowie München beschränkt. Dies liegt daran, daß Methylbromid überwiegend zur Begasung von Lebensmittelbetrieben (z. B. Mühlen) eingesetzt wird, während man Phosphin vorwiegend zur Begasung von Schüttbodenlagern und Siloanlagen verwendet. Diese befinden sich außer in Großstädten sehr häufig auch in ländlichen Gegenden.

In den Hafentädten Bremen und Hamburg ist der Einsatz sowohl von Phosphorwasserstoff als auch von Methylbromid in den Jahren 1975–77 etwa konstant geblieben. Hier handelt es sich zum großen Teil um Quarantäne-Begasungen.

Vergleicht man die Abbildungen 1–3, so zeigt sich, daß der Gesamt-Einsatz von PH₃ in der Bundesrepublik in den Jahren 1975–77 rückläufig ist (1975: 37 016 kg PH₃; 1976: 33 135 kg; 1977: 9982 kg). Dies ist vermutlich auf den verstärkten Einsatz von DDVP-abgebenden Strips zur Mottenbekämpfung in Getreideschüttbodenlagern anstelle von Begasungen zurückzuführen. Die insgesamt eingesetzten Mengen Methylbromid schwanken dagegen zwischen ca. 20 000 kg im

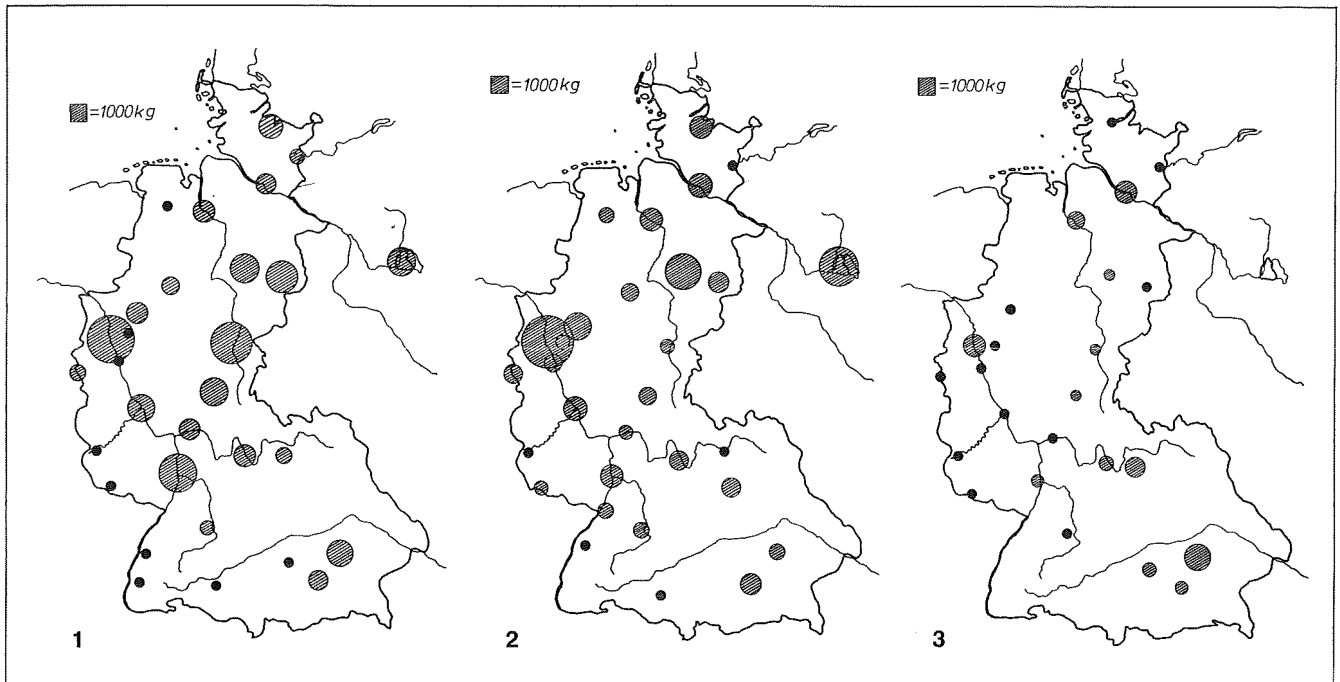


Abb. 1–6. Eingesetzte Mengen an Vorratsschutzgasen in der Bundesrepublik Deutschland einschließlich Berlin (West) in den Jahren 1975–1977

(1–3 Phosphorwasserstoff, 4–6 Methylbromid).
 ● Mengen zwischen 50 und 200 kg.

Abb. 1. PH_3 , 1975.

Abb. 2. PH_3 , 1976.

Abb. 3. PH_3 , 1977.

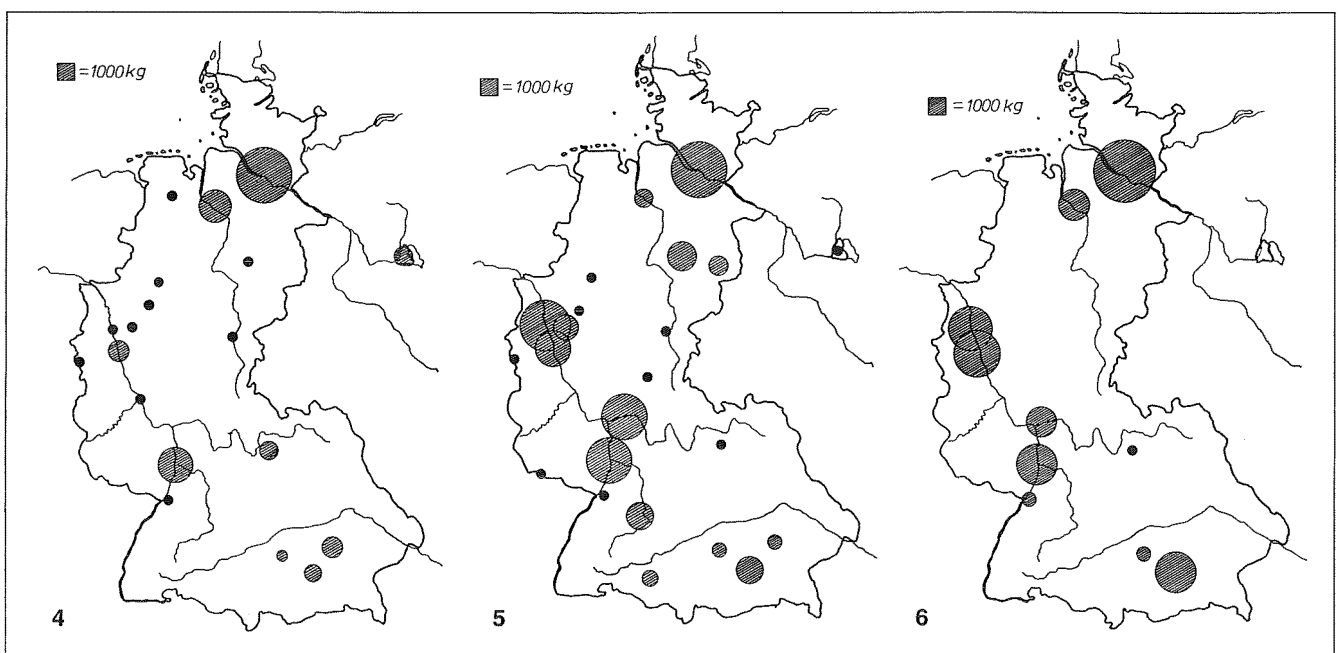
Abb. 4. CH_3Br , 1975.

Abb. 5. CH_3Br , 1976.

Abb. 6. CH_3Br , 1977.

Jahre 1975, etwa 42 000 kg 1976 und 33 000 kg im Jahre 1977 (s. Tab. 2).

Die Zahl der Methylbromid-Begasungen pro Jahr ist geringer als die Zahl der Phosphorwasserstoff-Begasungen. Andererseits ist die eingesetzte Methylbromidmenge pro Einzelbegasung im allgemeinen größer als bei Phosphorwasserstoff. Hierfür gibt es mehrere Ursachen. Zum einen liegt die eingesetzte Menge Begasungsmittel pro m^3 bei Phosphorwasserstoff zwischen 1 und 30 g PH_3 je nach Indikation (s. Pflanzenschutzmittel-Verzeichnis, 1980, Teil 5 Vorratsschutz). Bei den sehr häufig stattfindenden Begasungen von Schüttbodenlagern werden ca. 20 g PH_3/m^3 eingesetzt. Die Aufwandmengen bei Methylbromid hingegen liegen – je nach Indikation – zwischen 16 und 96 g $\text{CH}_3\text{Br}/\text{m}^3$. Weiterhin ist zu berücksichtigen, daß häufig Großobjekte (wie z. B. Mühlen bis ca. 100 000 m^3) mit



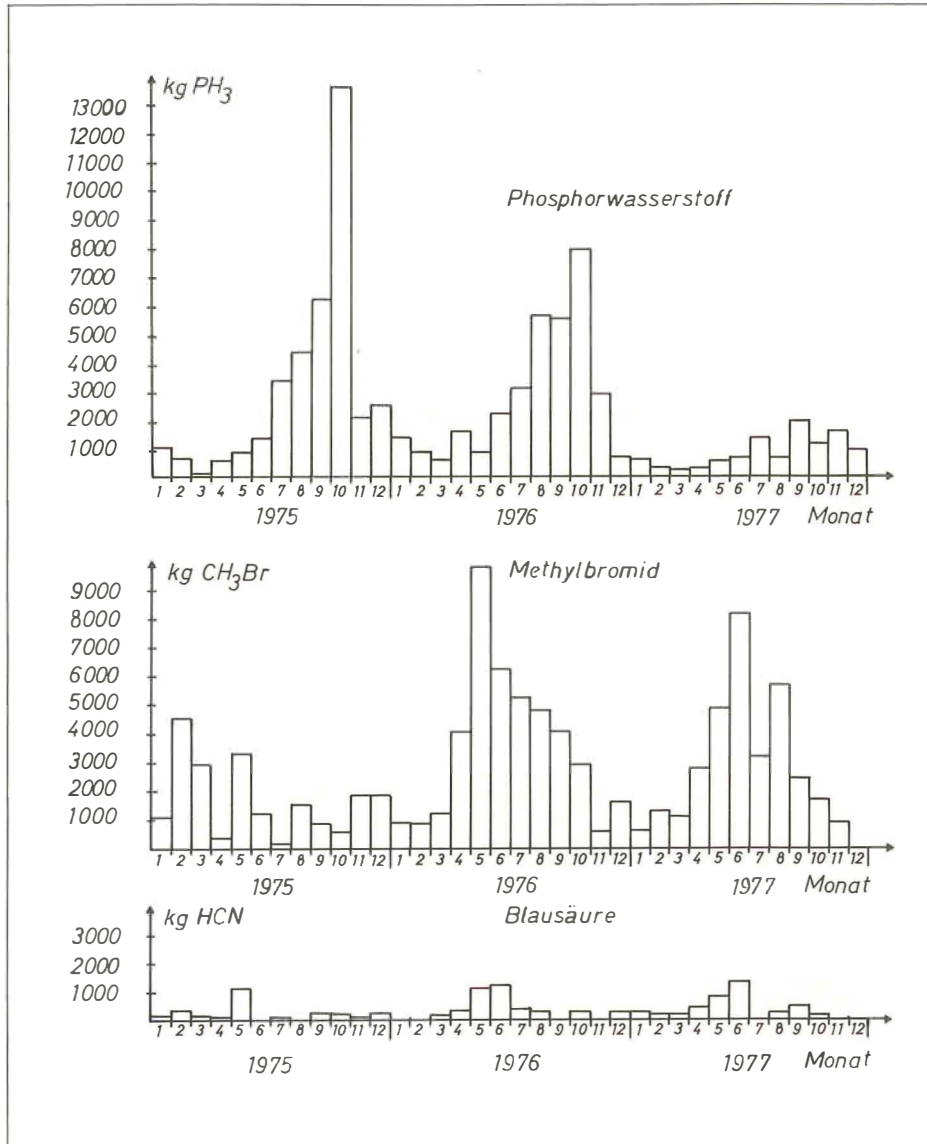


Abb. 7. Jahreszeitliche Verteilung der eingesetzten Mengen an Vorratsschutzgasen in der Bundesrepublik Deutschland einschließlich Berlin (West) in den Jahren 1975–1977.

Tab. 2. Begasungen im Gebiet der Bundesrepublik Deutschland einschl. Berlin (West)

Jahr	Begasungsmittel	Gesamtmenge (kg)	Durchschnittl. Menge pro Einzelbegasung (kg)	Höchstmenge pro Einzelbegasung (kg)	Anzahl der Begasungen
1975	Phosphorwasserstoff	37 016	19	1217	1987
1976	Phosphorwasserstoff	33 135	22	1122	1528
1977	Phosphorwasserstoff	9 982	14	402	702
1975	Methylbromid	20 111	48	1867	423
1976	Methylbromid	42 490	76	1975	562
1977	Methylbromid	32 904	67	3297	489**
1975	Blausäure	2 627	66	666	40
1976	Blausäure	4 321	72	778	60
1977	Blausäure	4 217	108	882	39
1975	Acrylnitril*	467	—	—	—
1976	Acrylnitril*	195	—	—	—
1977	Acrylnitril*	94	—	—	—
1975	Äthylenoxid*	3 296	—	—	—
1976	Äthylenoxid*	4 033	—	—	—
1977	Äthylenoxid*	149	—	—	—

* = Die Zulassung für die Anwendung dieser beiden Wirkstoffe ist inzwischen abgelaufen.

** = Von 489 Me-Begasungen: 356 in Hamburg, 95 in Bremen.

Methylbromid begast werden und hier allein wegen der Größe des Begasungsobjektes pro Begasung mehr Wirkstoff eingesetzt wird als bei Phosphorwasserstoffbegasungen. Da im Gegensatz zu Methylbromidbegasungen, die nur von streng konzessionierten Firmen durchgeführt werden dürfen, PH_3 -Begasungen auch von den geschulten Lagerhaltern vorgenommen werden können, ist die Zahl der PH_3 -begasteten Objekte entsprechend groß.

Einen geringen Anteil gegenüber PH_3 und CH_3Br haben Blausäurebegasungen. Während in den Jahren 1975–77 zwischen 10 000 und 37 000 kg PH_3 bzw. zwischen 20 000 und 40 000 kg Methylbromid in der gesamten Bundesrepublik Deutschland eingesetzt wurden, sind nur ca. 2600–4000 kg HCN zu Begasungszwecken ausgebracht worden.

Neben der Untersuchung der geographischen Verteilung der eingesetzten Begasungsmittel innerhalb der Bundesrepublik Deutschland wurde zusätzlich geprüft, wie der Einsatz der Mittel zeitlich über ein Jahr verteilt ist. In Abbildung 7 sind die Verhältnisse für die Bundesrepublik Deutschland einschließlich Berlin (West) wiedergegeben. Danach ergibt sich folgendes Bild:

Die innerhalb eines Jahres eingesetzte Gesamtmenge an PH_3 nimmt – wie bereits erwähnt – von ca. 37 000 kg im Jahr 1975 bis auf etwa 10 000 kg im Jahr 1977 ab. Der Grund dafür ist der verstärkte Einsatz von DDVP-Strips. Innerhalb eines Jahres ist die monatlich eingesetzte Menge Phosphin im September und Oktober am größten, da sich – bei starkem Schädlingsbefall – die Mottenpopulation in den Schüttbodenlagern bis zu diesem Zeitpunkt soweit vergrößert hat, daß eine Begasung erforderlich ist. Aus klimatischen Gründen ist nach Abbildung 7 in den Monaten März/April der Einsatz von PH_3 am geringsten.

Anders sehen die Verhältnisse für Methylbromid aus:

Auf die Schwankungen der Gesamtmenge an eingesetztem Methylbromid von 20 000 kg im Jahre 1975, 42 000 kg im Jahre 1976 und 32 000 kg im Jahre 1977 wurde bereits hingewiesen.

Innerhalb eines Jahres sind die monatlich angewandten Methylbromid-Mengen im Mai/Juni am größten. Die überwiegend mit Methylbromid durchgeführten Mühlenbegasungen können in dieser Zeit besonders kostensparend ablaufen, da an den entsprechenden Feiertagen wie 1. Mai, Himmelfahrt und Pfingsten der Betrieb in den

Mühlen meist ohnehin ruht. Außerdem ist – im Gegensatz zu Phosphorwasserstoff-Begasungen – der Begasungstermin nicht an den Zeitpunkt des intensivsten Auftretens der Schädlinge gebunden.

Bei Blausäure-Begasungen betrug der Gesamteinsatz in den Jahren 1976 und 1977 jeweils ca. 4000 kg, während im Jahre 1975 nur ca. 2500 kg eingesetzt wurden. Dieses Verhalten könnte dadurch erklärt werden, daß Blausäure häufig bei Methylbromid/Blausäure-Mischbegasungen eingesetzt wird (so daß die Begasungstermine für Blausäure und Methylbromid zusammenfallen) und auch für Methylbromid 1975 ein wesentlich geringerer Einsatz festgestellt wurde, als in den Jahren 1976 und 1977.

Der mengenmäßig stärkste Einsatz von Blausäure pro Monat liegt – wie bei Methylbromid – im Zeitraum Mai/Juni. Auch hierfür ist der Grund der Einsatz von HCN bei Blausäure/Methylbromid-Mischbegasungen.

Danksagung

Herrn GEORG MITLEHNER danken wir für die Beschaffung der Daten bei den einzelnen für Begasungen zuständigen Landesbehörden.

Literaturverzeichnis

- (1) Biologische Bundesanstalt für Land- und Forstwirtschaft: Pflanzenschutzmittel-Verzeichnis 1980, Teil 5, Vorratsschutz, 28. Auflage, Januar 1980, ACO Druck, Braunschweig.
- (2) ARENDT, G., W. FARNIK, F. HAAG, G. KAUFMANN, E.-G. KOHL, D. PRUGGMAYER, W. EAGNER, 1979: Umweltaspekte bei der Schädlingsbekämpfung – Begasung von Getreide- und Lebensmittellagern. – Lebensmitteltechnik 5, 1 ff.
- (3) REICHMUTH, CH., S. NOACK, A. WREDE, 1981: Zur Emission von Phosphorwasserstoff im Vorratsschutz. – Nachrichtenbl. Deut. Pflanzenschutzd., im Druck.
- (4) EL-LAKWAH, F., 1978: Sorption von Phosphorwasserstoff sowie eines Gemisches von Phosphorwasserstoff und Methylbromid durch Expeller und Extraktionsschrote. – Nachrichtenbl. Deut. Pflanzenschutzd. 30 (8), 114–117.
- (5) NOACK, S., CH. REICHMUTH, 1981: Bestimmung von Schwellwerten für die Schädigung von tierischen und pflanzlichen Organismen durch Phosphorwasserstoff und Methylbromid. – 1. Untersuchungen an *Drosophila melanogaster*. – Anz. Schädlingskunde, Pflanzen-, Umweltschutz 54, 23–27.
- (6) KLIMMER, O. R., 1969: Beitrag zur Wirkung des Phosphorwasserstoffs. Zur Frage der sog. chronischen Phosphorwasserstoffvergiftung. – Arch. Toxikol. 24 (2/3), 164–187.