

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

Verfahren zur Auswertung von Rückstandsversuchen

Method of evaluation of residue trials

Von Wolfram D. Weinmann und Hans-Gerd Nolting

Zusammenfassung

Es wird ein Verfahren beschrieben zur Verrechnung und Beurteilung von Rückstandsversuchen. Es stellt eine Kombination von graphischer Auswertung und Berechnung dar. Nach Bestimmung der Standardabweichung der mittleren Rückstandswerte werden die maximalen Rückstandswerte berechnet, der relevante Zeitabschnitt der Abbaukurve ermittelt und nach der Gleichung $R = R_0 e^{-\delta t}$ der Rückstand zu einem gegebenen Zeitpunkt, oder umgekehrt, der Zeitpunkt für einen gegebenen Rückstandswert berechnet. Für die Nutzung der Ergebnisse wird ein System von Höchstmengen- und Wartezeitenklassen vorgeschlagen. Wichtige Faktoren der Versuchsanstellung werden angeführt.

Abstract

A combined procedure for calculation and graphic evaluation of residue trials is given. After determination of the standard deviation of the mean residue values, the maximum residue values are calculated, the relevant period of the decomposition curve is determined and with the equation $R = R_0 e^{-\delta t}$ the residue value for a given time or opposite, the time for a given residue value is calculated. A system of classes of the maximum residue limits (tolerances) and the time between last application and harvest (safety period) is proposed. Important factors of the testing plant are mentioned.

Einleitung

Der Einsatz von Pflanzenbehandlungsmitteln kann zur Folge haben, daß mehr oder weniger große Mengen an Rückständen in/auf dem Erntegut auftreten. Zum Schutz der Konsumenten dürfen diese Rückstände gewisse Höchstmengen – die in der Höchstmengenverordnung Pflanzenbehandlungsmittel niedergelegt sind – nicht überschreiten. Die Bestimmung der Rückstände in den pflanzlichen Erzeugnissen ist jedoch so kostenintensiv und zeitraubend, daß eine Untersuchung des jeweiligen Erntegutes vor dem In-den-Verkehr-Bringen durch den Anwender oder Händler nur in Ausnahmefällen erfolgt. In der Regel wird vom Anwender eines Pflanzenbehandlungsmittels unter der Voraussetzung guter landwirtschaftlicher Praxis nur verlangt, daß er eine bestimmte Frist zwischen der Anwendung des Mittels und Nutzung des Gutes – die Wartezeit – einhält, in der die Rückstände sich so stark vermindert haben, daß sie unter dem zulässigen Höchstmengenwert liegen. Diese Wartezeit wird von der Biologischen Bundesanstalt (BBA) aufgrund kontrollierter Feldversuche festgesetzt.

An die Anlage, Durchführung und Auswertung dieser Versuche sind sehr hohe Anforderungen zu stellen, da das Ergeb-

nis in allen Fällen, in denen das Mittel nach der Zulassung in der Praxis angewandt wird – in allen Teilen der Bundesrepublik Deutschland, bei allen Ausbringungs- und Witterungsbedingungen – sicherstellen soll, daß die Rückstandswerte die zulässigen Höchstmengen unterschreiten. Es würde zwar kein Verbraucher durch gelegentliches Auftreten von höheren Rückständen gefährdet, da die Höchstmengenfestsetzung unter der Annahme einer lebenslangen Aufnahme erfolgt. Aber es würde sich um einen Verstoß gegen die Höchstmengenverordnung handeln, der mit Geldbuße und evtl. Vernichtung des Erzeugnisses geahndet wird. Die BBA hat daher für die Anlage und Durchführung der Versuche Richtlinien erstellt (WEINMANN et al. 1977 und WEINMANN et al. 1980), um sicherzustellen, daß die Versuche eine maximale Aussagekraft haben.

Die Kosten derartiger Versuche sind jedoch beträchtlich, so daß innerhalb des Zulassungsverfahrens für Pflanzenbehandlungsmittel die Behörde vom Antragsteller nur eine begrenzte Anzahl von Versuchen fordern kann. Hierdurch erhält die Auswertung der Versuche eine ganz besondere Bedeutung.

GUNTHER und BLINN (1955) vertraten die Auffassung, daß das Abbauverhalten der Pflanzenbehandlungsmittelrückstände in Annäherung als Funktion 1. Ordnung angesehen werden kann. TIMME und FREHSE (1979, 1980) haben auf dieser Basis erfolgreich Auswertungen von Rückstandsversuchen durchgeführt und mit einem Computer verrechnet.

Ähnliche Auswerterversuche der Verfasser, an Hand des umfangreichen Materials bei der BBA, hatten jedoch auch zu unbefriedigenden oder nicht zutreffenden Ergebnissen geführt. Es wurde daher das nachstehend beschriebene Verfahren entwickelt, das als ein Kompromiß anzusehen ist zwischen der Notwendigkeit, ein einheitliches und für die meisten Wirkstoffe ohne großen Rechenaufwand anwendbares Verfahren verfügbar zu machen und der Zulässigkeit der gemachten Voraussetzung, daß dieses Modell den Erfordernissen einer mathematisch-statistischen Auswertung Rechnung trägt.

In diesem Verfahren sind mehrere Auswerteprozessoren kombiniert. Nach einer ersten Schätzung der Wartezeit (oder Höchstmenge) aus der graphischen Darstellung des Abbauverhaltens erfolgt in einem zweiten Schritt eine Berechnung – einschließlich der Standardabweichung und Streuung – in einem stark begrenzten, aber weitgehend linearen Bereich, nach der Funktion 1. Ordnung und anschließend eine Umsetzung des Ergebnisses in eine Zugehörigkeit zu einer Wertklasse, wobei Gesichtspunkte einer praktikablen Wartezeit oder Höchstmenge und internationale Vereinbarungen Berücksichtigung finden.

1. Beurteilung der Rückstandsversuche und Bereinigung der Werte

Versuchsanlage

Vor der Auswertung von Rückstandsdaten ist eine Prüfung der Feldversuchsanstellung, mit der diese Werte erhalten werden, erforderlich. Die „Berichtsbogen für Rückstandsuntersuchungen mit Pflanzenbehandlungsmitteln“^{*)}, mit denen Antragsteller auf Zulassung eines Pflanzenbehandlungsmittels die Rückstandsergebnisse berichten, fordern auf den Seiten 1 und 2 detaillierte Angaben zur Feldversuchsanstellung.

Insbesondere sind die nachstehenden Punkte zu prüfen: Die Bezeichnung des Erntegutes hinsichtlich Art und Sorte sowie die Beschreibung des Wachstumsstadiums der Pflanze bei letzter Behandlung und bei letzter Probenahme muß vollständig und unmißverständlich sein.

Die Anwendungsbedingungen müssen dem gestellten Problem entsprechen. Zu ihnen gehört der Anwendungsbereich des Mittels, z. B. Freiland oder unter Glas, und die Ausbringungsart wie z. B. Spritzen oder Gießen (u. U. mit Kennzeichnung des Gerätetyps). Ferner zählen hierzu die Größe der Versuchsfläche, die Zeitpunkte der Behandlung sowie die Präparate- und Wasseraufwandmenge.

Im Zusammenhang mit der Probenahme sind Angaben zum Probenmaterial (Blätter, Wurzel o. ä.), Datum der Probenahme bzw. in diesem Zusammenhang Tage nach letzter Anwendung, die Größe der Feld- und Laborprobe sowie die Lagerungsbedingungen erforderlich.

Zur Kennzeichnung des Bodens gehören Angaben zur Bodenart (z. B. IS = lehmiger Sand**), evtl. Ergebnisse einer Schlämmanalyse, Daten zum Humusgehalt bzw. Gehalt organisch gebundenem Kohlenstoff und pH-Wert.

Die Anzahl der Versuche muß so groß sein, daß eine mathematisch-statistische Auswertung zulässig ist. Nach den der Biologischen Bundesanstalt vorliegenden Erfahrungen sind im Regelfall acht auswertbare Versuche notwendig.

Große Bedeutung haben die Klimadaten. Einerseits muß sichergestellt werden, daß nicht durch extrem starke Niederschläge ein falsches Bild des Gesamt-Rückstandsverhaltens vorgetäuscht wird. Andererseits muß z. B. eine ungewöhnlich kühle, trockene Witterung und eine eventuelle geringere Entwicklung der Kultur mit den korrelierenden, hohen Rückständen in Zusammenhang gebracht werden.

Initialbeläge

Besondere Bedeutung ist dem Initialbelag, d. h. dem Rückstandswert am Tage der Behandlung der Kultur – nach dem Antrocknen des Spritzbelages – beizumessen. Aus seiner Höhe lassen sich Rückschlüsse auf die Eignung der Versuchsdurchführung, insbesondere die Applikation der Pflanzenbehandlungsmittel, ziehen.

Für zahlreiche Kulturen sind die bei bekanntem Spritzmitelaufwand zu erwartenden Initialbeläge vorauszusagen. Starke Abweichungen von diesen Werten (Werteklassen) legen den Verdacht einer unsachgemäßen Versuchsdurchführung nahe und machen in jedem Fall eine nähere Überprüfung der Versuchsbedingungen notwendig.

Rückstandsuntersuchungen

Der Auswertung der Rückstandswerte muß ferner eine kritische Betrachtung der verwendeten Analysenmethode und des Zustandes der Laborprobe vorangehen. Es gilt, die Analysen-

methode auf ihre untere Bestimmungsgrenze, die Wiederfindungsraten und Höhe der Pflanzenblindwerte sowie die evtl. erforderliche Erfassung von Abbau- und Reaktionsprodukten hin zu prüfen.

Die Größe und der Zustand der Feldproben bei Eingang ins Labor, die Lagerzeit und Lagerbedingungen der Analysenproben sind daraufhin zu prüfen, ob hierdurch eine Verfälschung der Ergebnisse ausgeschlossen werden kann.

Bereinigung der Rückstandswerte

Vor der Durchführung einer mathematischen Auswertung ist schließlich in der Regel eine Bereinigung der ermittelten Analysenwerte erforderlich. Es ist nicht zulässig, Zahlenwerte, wie sie sich unmittelbar aus der Analysenberechnung ergeben, ohne kritische Wertung und Rundung und ohne Korrektur hinsichtlich der unteren Bestimmungsgrenze zu verrechnen. Eine allgemeingültige Regel kann zur Zeit noch nicht aufgestellt werden; es wird daher bis auf weiteres folgendes Verfahren zur Bereinigung der zur Verrechnung kommenden Rückstandswerte vorgeschlagen:

- Bei Unterschreitung der Nachweisgrenze (= Ergebnis nn) wird Null eingesetzt.
- Bei Unterschreitung der Bestimmungsgrenze wird der nächstniedrige Klassenwert eingesetzt, d. h.
 - bei Bestimmungsgrenze 0,01 = 0,005
 - bei Bestimmungsgrenze 0,02 = 0,01
 - bei Bestimmungsgrenze 0,05 = 0,02
 - bei Bestimmungsgrenze 0,1 = 0,05
 (Ausnahme: durch die Höhe der Nachweisgrenze können detaillierte Aussagen getroffen werden.)
- Oberhalb der Bestimmungsgrenze:
 - Alle Werte zwischen 0,01 und 0,10 werden auf 2 Stellen hinter dem Komma auf-/abgerundet (z. B. 0,033 ≈ 0,03; 0,076 ≈ 0,08; 0,045 ≈ 0,04***); 0,055 ≈ 0,06).
 - Alle Werte zwischen 0,1 und 10 werden auf eine Stelle hinter dem Komma auf-/abgerundet (z. B. 0,14 ≈ 0,1; 0,39 ≈ 0,4; 2,15 ≈ 2,2; 6,65 ≈ 6,6).
 - Alle Werte zwischen 10 und 100 werden auf die jeweilige ganze Zahl auf-/abgerundet (z. B. 11,8 ≈ 12; 15,3 ≈ 15; 63,5 ≈ 64; 34,5 ≈ 34).
 - Alle Werte > 100 werden auf die 2. Stelle vor dem Komma auf-/abgerundet (z. B. 152 ≈ 150; 326 ≈ 330; 555 ≈ 560; 285 ≈ 280).

2. Graphische Darstellung des Abbaus

Die Logarithmen der „bereinigten“ Rückstandswerte der Abbauprobe werden gegen die Zeit aufgetragen, wobei man in der Regel einen aus mehreren geraden Abschnitten bestehenden Kurvenzug erhält (s. Abb. 1).

Dieser Verlauf spiegelt die verschiedenen Prozesse wider, die den Gesamtabbau ausmachen.

Man erkennt, ob und wie schnell der Stoff abgebaut wird, ob der Abbau evtl. durch den „Aufbau“ von Metaboliten oder durch nachträgliche Aufnahme von Wirkstoff aus dem Boden verzögert oder ganz verdeckt wird. Je nach der Geschwindigkeit der verschiedenen z. T. gegenläufigen Prozesse werden unterschiedliche Kurvenzüge erhalten.

Es werden Ausreißer innerhalb eines Versuches sowie der Streubereich innerhalb der Versuche und zwischen den Versuchen erkennbar. Die Wartezeit oder die Höchstmenge zu einem bestimmten Zeitpunkt werden erstmalig abschätzbar.

*) Formblatt BBA AP-08/04; ACO-Verlags und Druck GmbH, Hinter dem Turme 7, 3300 Braunschweig

**) S. Richtlinie Merkblatt Nr. 41, Anlage 2 der BBA

***) Folgt vor dem Runden auf die letzte Stelle, die noch anzugeben ist, nur noch eine 5, so hat es sich als zweckmäßig erwiesen, jeweils zu der nächsten geraden Zahl auf- und abzurunden (SACHS, 1978).

3. Rechnerische Auswertung

Es wird davon ausgegangen, daß das Abbauverhalten innerhalb bestimmter Zeitintervalle durch einen Prozeß 1. Ordnung in ausreichender Näherung wiedergegeben wird, d. h., daß die Abbaugeschwindigkeit zu jedem Zeitpunkt proportional der jeweiligen Konzentration [R] des reagierenden Stoffes R ist:

$$\text{d. h. } -\frac{d[R]}{d t} = \delta \cdot [R]$$

Nach Umformung und Integration erhält man:

$$\ln [R] = \ln [R_0] - \delta \cdot t$$

Wobei [R₀] die Konzentration von R zum Zeitpunkt t = 0 ist, also im vorliegenden Beispiel der Rückstandswert am Tage der Behandlung (Initialbelag). Ferner wird eine normalverteilte Grundgesamtheit der Rückstandswerte der Versuche an den jeweiligen Probenahmeterminen vorausgesetzt.

Diese Annahmen sind Hilfskonstruktionen, die vielleicht nicht generell, aber innerhalb des hier genannten Verfahrens als zulässig angesehen werden können. Es wird nämlich nur der Kurvenabschnitt der Abbaugraphik (s. Abb. 1) zur mathematisch-statistischen Verrechnung verwandt, der für die wünschenswerte Wartezeit oder aber für eine bereits bestehende Höchstmenge relevant ist.

Dieses Vorgehen hat einen entscheidenden Vorteil: In der Praxis erhält man häufig nicht, wie theoretisch bei einer Abbaureaktion 1. Ordnung zu erwarten, beim Auftragen der Logarithmen der Rückstandswerte gegen die Zeit eine Gerade über den gesamten Untersuchungsbereich, sondern in der Regel mehrere Abschnitte mit unterschiedlicher Steigung δ . (Vgl. auch FREHSE 1970.) Hierdurch werden die Berechnungen von δ mit einer zusätzlichen „Varianz“ belastet und u. U. so fehlerhaft, daß das Ergebnis unsinnig wird.

Die innerhalb des ausgewählten Zeitabschnittes berechnete Abbaugerade paßt sich den tatsächlichen Gegebenheiten besser an als die über den Gesamtbereich ermittelte, die das o. g. Abbauverhalten nicht berücksichtigt.

Im folgenden wird das Vorgehen im einzelnen beschrieben.

Ausschaltung von Extremwerten

Da es wichtig ist, eine möglichst richtige Neigung der Abbaukurve zwischen zwei Zeitpunkten festzustellen, müssen aus der Stichprobe seltene Ausreißerwerte, die sich aufgrund von Erhebungs- oder Meßfehlern ergeben können, mit dem in solchen Fällen üblichen Ausreißertest beseitigt werden. Hierfür bietet sich der Q-Test für < 10 Werte nach DEAN und DIXON (1951) an. Getestet wird, ob ein als Ausreißer verdächtiger Extremwert einer anderen Grundgesamtheit angehört als die übrigen Werte der Stichprobe.

Man ordnet zuerst die Meßwerte x₁ bis x_n einer Grundgesamtheit nach ihrer Größe, wobei x₁ der mutmaßliche Ausreißer ist. Dann bestimmt man den Bereich x₁-x_n zwischen dem kleinsten und dem größten Wert sowie die Differenz x₁-x₂ zwischen dem Extremwert und dem nächstkleineren bzw. nächstgrößeren Wert und berechnet den Quotienten:

$$Q = \frac{x_1 - x_2}{x_1 - x_n}$$

Diesen Q-Wert vergleicht man nun mit einem statistischen Tabellenwert (Tab. 1). Ist Q größer oder gleich dem Tabellenwert, dann ist der verdächtige Wert mit 90%iger Sicherheit ein Ausreißer und zu entfernen, anders ausgedrückt: Die Nullhypothese – es liegen keine Ausreißer vor – wird auf dem 10%-Niveau verworfen (wie stets: Normalverteilung vorausgesetzt).

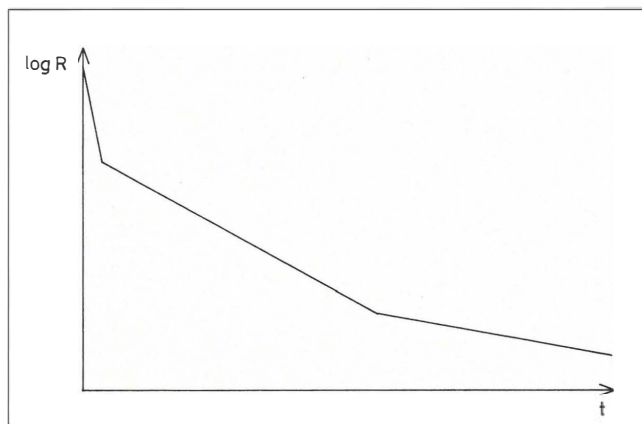


Abb. 1. Schematische Darstellung des Wirkstoffabbaues.

Berechnung der maximalen Rückstandswerte (\bar{R}_{\max})

Nach Bereinigung der Werte und Extremwertbetrachtung lassen sich die Mittelwerte \bar{R} der Rückstandswerte an den jeweiligen Untersuchungszeitpunkten sowie die dazugehörigen Standardabweichungen bestimmen. Es berechnet sich s nach der Formel:

$$s = \sqrt{\frac{\sum (R_i - \bar{R})^2}{n - 1}}$$

(n = Anzahl der Rückstandswerte an den einzelnen Untersuchungszeitpunkten)

Unter Verwendung des Mittelwertes \bar{R} und der Streuung s läßt sich nun für die einzelnen Probenahmezeitpunkte eine Toleranzgrenze ermitteln, innerhalb welcher ein bestimmter Prozentsatz γ der Grundgesamtheit mit vorgegebener Wahrscheinlichkeit S erwartet werden kann.

Bei der vorausgesetzten normalverteilten Grundgesamtheit sind diese Grenzen gegeben durch $\bar{R} \pm k \cdot s$, wobei k eine aus Tabellen (OWEN 1962, SACHS 1968) zu entnehmende geeignete statistische Größe ist.

Betrachtet wird nur die obere Toleranzgrenze $\bar{R} + k \cdot s$, die im folgenden als \bar{R}_{\max} = maximaler Rückstandswert bezeichnet wird. Für ihre Berechnung werden also die Faktoren für einseitige Toleranzgrenzen eingesetzt. Es wird als ausreichend angesehen, γ und S = 0,95 zu setzen, d. h., 95%iger Vertrauensbereich. Die entsprechenden k-Faktoren (OWEN 1962) sind in Tabelle 2 aufgeführt.

Tab. 1. Q₉₀-Tabellen-Werte (Auszug aus DEAN und DIXON 1951)

n	3	4	5	6	7	8	9	10
Q	0,94	0,76	0,64	0,56	0,51	0,47	0,44	0,41

Ist 10 < n < 25; s. SACHS, S. 219 (1978) sowie DIXON (1953 und 1959).

Tab. 2. Faktoren k für den einseitigen Toleranzbereich von Stichprobenmittelwerten normalverteilter Grundgesamtheiten

n	2	3	4	5	6	7
k	26,260	7,656	5,144	4,210	3,711	3,401
n	8	9	10	15	25	50
k	3,188	3,032	2,911	2,566	2,292	2,065

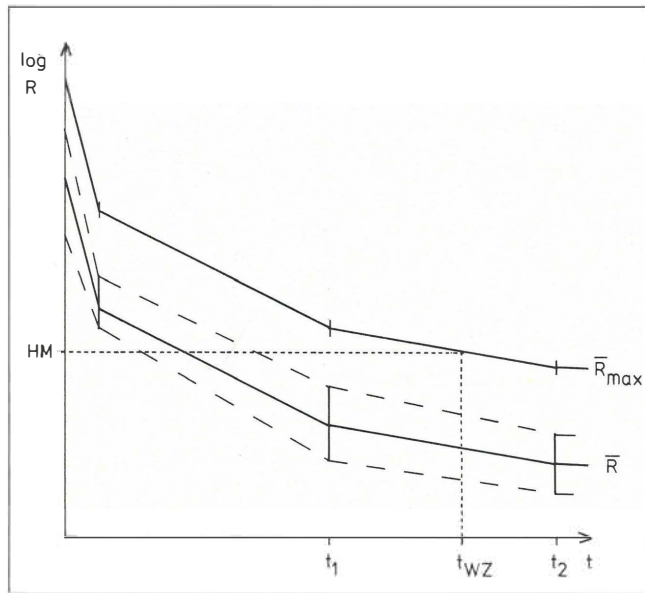


Abb. 2. Graphische Darstellung des Abbauverhaltens.
R: Kurve der Mittelwerte des Abbaues (innerhalb des gestrichelten Bereiches liegen die Rückstandswerte der Abbaukurven)
R_{max}: maximaler Rückstandswert
HM: Höchstmenge
t_{WZ}: Wartezeit

Auswahl des Zeitabschnittes für die mathematische Verrechnung

Die maximalen Rückstandswerte \bar{R}_{max} werden in eine Abbaugraphik eingetragen und miteinander verbunden (Abb. 2).****) Wie bereits dargelegt, wird der Zeitabschnitt, in dem voraussichtlich die Höchstmenge bzw. vorläufige Höchstmenge oder die Wartezeit liegt, ermittelt.

Die Rückstandswerte \bar{R}_{max} , die diesen Zeitabschnitt begrenzen, werden zur Berechnung eingesetzt.

Berechnung der Abbaukonstanten

Die Abbaukonstante δ kann aus der Gleichung

$$\ln R = \ln R_0 - \delta t \text{ bzw. } \delta = \ln \frac{R_0}{R} / t$$

bestimmt werden.

δ gibt die Neigung der Abbaugeraden an. Je größer der δ -Wert, desto steiler verläuft die Abbaugerade bzw. desto schneller wird der Wirkstoff abgebaut.

Es wird der δ -Wert für den Kurvenverlauf in dem ausgewählten Zeitabschnitt berechnet.

Ist z. B. der ausgewählte Zeitabschnitt $t_2 - t_1$ (s. Abb. 2), so folgt:

$$\delta_{1,2} = \ln \frac{\bar{R}_{1max}}{\bar{R}_{2max}} / (t_2 - t_1)$$

Berechnung der Wartezeit und/oder Höchstmenge

Liegt bereits eine Höchstmenge vor oder ist eine vorläufige Höchstmenge bekannt, die im Intervall zwischen \bar{R}_{1max} und

****) Vom mathematischen Standpunkt aus mag die lineare Verbindung benachbarter \bar{R}_{max} -Werte vielleicht angreifbar sein. In vergleichenden Berechnungen wurde jedoch der Fehler als vernachlässigbar gefunden.

\bar{R}_{2max} liegt (vgl. Abb. 2), so berechnet sich die Wartezeit t_{WZ} wie folgt:

$$t_{WZ} = \left[\ln \frac{\bar{R}_{1max}}{\text{Höchstmenge}} / \delta \right] + t_1$$

Ist eine Wartezeit t_{WZ} entsprechend der guten landwirtschaftlichen Praxis vorgegeben – die im Intervall zwischen \bar{R}_{1max} und \bar{R}_{2max} liegt – so wird die Höchstmenge berechnet nach:

$$\begin{aligned} \ln \text{Höchstmenge} &= \ln \bar{R}_{1max} - \delta \cdot (t_{WZ} - t_1) \\ \text{Höchstmenge} &= \bar{R}_{1max} \cdot e^{-\delta(t_{WZ} - t_1)} \end{aligned}$$

Die Wartezeiten- und/oder Höchstmengenwerte lassen sich annähernd, auch unmittelbar aus der Abbaugraphik entsprechend Abb. 2 ermitteln.

Falls die Rückstandswerte keinen Abbau erkennen lassen, so wird folgender Weg zur Ermittlung eines Höchstmengenvorschlages besprochen:

Zuerst werden die Rückstandswerte – nach vorhergehender Extremwertbetrachtung – der jeweiligen Versuchszeitpunkte zusammengefaßt und es wird z. B. mit dem für kleine Stichproben besonders geeigneten Wilcoxon-Test (SACHS 1978) untersucht, ob ein statistisch gesicherter Abbau vorliegt.

Ist dieses nicht der Fall, werden sämtliche Rückstandswerte zusammengefaßt und der Mittelwert \bar{R} und die Standardabweichung s sowie nach $\bar{R} + k \cdot s$ der maximale Rückstandswert \bar{R}_{max} berechnet, der dann als Grundlage eines Höchstmengenvorschlages dient.

4. Endauswertung

Im Hinblick auf die Tatsache, daß der ermittelte Wert einerseits nicht so sehr eine exakte Zahl als eine statistische Größe darstellt und andererseits die praktische Nutzung des Wertes zu sehen ist

- als Wartezeit (die auch Bedingungen der landwirtschaftlichen Erzeugung zu berücksichtigen hat);
- als Vorschlag für eine noch toxikologisch zu beurteilende Höchstmenge;

schien es nicht sinnvoll, den errechneten Wert als Endergebnis der Auswertung zu betrachten, sondern ihn in ein System von Wartezeiten und Höchstmengen einzuordnen und den jeweiligen Klassenwert als Endergebnis anzusehen.

Wartezeiten-Klassen

Die Praxis der vergangenen 15 Jahre hat gezeigt, daß keineswegs ein kontinuierliches Spektrum von Wartezeiten erforderlich ist. Im Gegenteil hat sich eine Folge von Werten ergeben, die zwar keiner mathematischen Gesetzmäßigkeit entspricht, wohl aber den Erfordernissen der praktischen Anbau- und Pflanzenschutzmaßnahmen.

Nach einigen Korrekturen, durch Fortlassen nur selten verwendeter Werte sowie einer Anpassung an ein durchgehendes System, ergibt sich die nachstehende Klasseneinteilung. Diese wird für die praktische Umsetzung des Ergebnisses der Berechnung nach Ziffer 3 vorgeschlagen.

Tab. 3. Wartezeiten-Klassen (in Tagen)

2	3	4	7	10	21	28	35	42	49	56	70	84	98
---	---	---	---	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----

Höchstmengen-Klassen

In den Fällen, in denen noch keine Höchstmenge für die betreffende Verbindung und die betreffende Kultur besteht, wird das Ergebnis der Rückstandsversuche für einen Höchstmengenvorschlag ausgewertet.

Auch hier zeigte sich, daß ein Kontinuum von Höchstmen- genwerten nicht notwendig oder zweckmäßig ist. Es hat sich in der Vergangenheit bereits eine Wertefolge herausgebildet, die allerdings einer kleinen Überarbeitung bedurfte.

– Hinsichtlich der unteren Grenze:

Eine Auswertung der Methodensammlung der Deutschen Forschungsgemeinschaft „Rückstandsanalytik von Pflanzenschutzmitteln“ hinsichtlich der Angaben zur unteren Bestimmungsgrenze hat ergeben, daß die Mehrzahl der Bestimmungsgrenzen zwischen 0,01 und 0,05 mg/kg liegen. Unter Berücksichtigung des in diesem Bereich auftretenden analytischen Fehlers sollte daher unseres Erachtens der niedrigste Klassenwert einer Höchstmengenskala 0,05 mg/kg sein.

– Hinsichtlich des Abstandes der Werte:

Insbesondere unter Berücksichtigung der systematischen Betrachtung von FREHSE (1980) über die Fehlervarianz in Relation zur absoluten Höhe des Rückstandswertes, wären die Abstände der Klassenwerte zum Teil zu vergrößern. Die folgende Klasseneinteilung, die sich auch bereits in der gegenwärtigen Höchstmengenverordnung durch starke Werte-Häufung abzeichnet, erscheint sinnvoll:

Tab. 4. Höchstmengen-Klassen (in mg/kg)

0,05 0,1 0,2 0,5 1,0 2,0 3,0 5,0 10 20 50 100 > 100

Literatur

- DEAN, R. B. und DIXON, W. J., 1951: Simplified statistics for small numbers of observations. *Anal. Chem.* **23**, 636–638.
DIXON, W. J., 1953: Processing data for outliers, *Biometrics* **9**, 74–89, Appendix p. 89.

DIXON, W. J., 1959: Analysis of extreme values. *Math. Statist.* **21**, 488–506.

Documenta Geigy, Basel 1968: Wissenschaftliche Tabellen. 7. Auflage, Geigy AG, 45/46.

FREHSE, H., 1970: Rückstände von Pflanzenschutzmitteln in Nahrung und Umwelt, in: Chemie der Pflanzenschutz- und Schädlingsbekämpfungsmittel, R. Wegler, Bd. 2, Springer-Verlag, Berlin-Heidelberg-New York, 433–515.

FREHSE, H. und TIMME, G., 1980: Quantitative residue analytical reliability: Beatitude through application of latitude, *Res. Rev.*, **73**, Springer-Verlag, New York, 27–47.

GUNTHER, F. A. und BLINN, R. C., 1955: Analysis of Insecticides and Acaricides, *Chemical Analysis Vol. 6*, Interscience Publishers, New York, London, 135–148. 696 S.

Methodensammlung der Deutschen Forschungsgemeinschaft „Rückstandsanalytik von Pflanzenschutzmitteln“ (Mitteilung VI der Kommission für Pflanzenschutz-, Pflanzenbehandlungs- und Vorratsschutzmittel), 5. Lieferung 1979, Verlag Chemie, Weinheim, New York, 1979.

OWEN, D. B., 1962: Handbook of Statistical Tables. Addison-Wesley Publishing Company, INC, London, 126.

SACHS, L., 1978: Angewandte Statistik, 5. Auflage, Springer-Verlag, Berlin-Heidelberg-New York.

TIMME, G. und FREHSE, H., 1979: Abbau von Pflanzenschutzmittel-Rückständen nach einer Reaktion 1. Ordnung. Auswertung und graphische Darstellung durch ein Rechnerprogramm. Bayer AG, Pflanzenschutz-Anwendungstechnik, unveröffentlichter Bericht, 2. Aufl. Mai 1980, 18s.

TIMME, G. und FREHSE, H., 1980: Zur statistischen Interpretation und graphischen Darstellung des Abbauverhaltens von Pflanzenbehandlungsmittel-Rückständen, I., *Pflanzenschutz-Nachrichten Bayer AG* **33**, 1980, 1, 47–60.

WEINMANN, W., RÖPSCH, A., PARNEMANN, H. und LUNDEHN, J.-R., 1977: Rückstandsuntersuchungen – Richtlinie für Feldversuche und Probenahme. Merkblatt Nr. 41 der Biologischen Bundesanstalt für Land- und Forstwirtschaft, 2. Auflage.

WEINMANN, W., LUNDEHN, J.-R., PARNEMANN, H. und RÖPSCH, A., 1980: Unterlagen zum Rückstandsverhalten – Richtlinie über Art und Umfang der erforderlichen Untersuchungen an pflanzlichem Material. Merkblatt Nr. 35 der Biologischen Bundesanstalt für Land- und Forstwirtschaft, 2. Auflage.

Mitteilungen

Siebenundfünfzigste Bekanntmachung über die Zulassung von Pflanzenbehandlungsmitteln

(Vom 4. August 1981, veröffentlicht im Bundesanzeiger Nr. 159 vom 28. August 1981)

§ 1

Auf Grund des § 10 Abs. 2 des Pflanzenschutzgesetzes in der Fassung der Bekanntmachung vom 2. Oktober 1975 (BGBl. I S. 2591) wird bekanntgemacht:

1. Die in Anlage 1 Teil 1 aufgeführten Pflanzenbehandlungsmittel sind zugelassen worden.
2. Die Zulassung der in Anlage 1 Teil 2 aufgeführten Pflanzenbehandlungsmittel ist zurückgenommen oder widerrufen worden.

§ 2

Ferner wird folgendes bekanntgemacht:

1. Die Zulassung der in Anlage 1 Teil 3 aufgeführten Pflanzenbehandlungsmittel ist durch Zeitablauf beendet.
2. Für die in Anlage 1 Teil 4 aufgeführten Pflanzenbehandlungsmittel sind Vertriebsgenehmigungen nach § 7 Abs. 4 des Pflanzenschutzgesetzes erteilt worden.
3. Für die in Anlage 1 Teil 5 aufgeführten Pflanzenbehandlungsmittel sind Einfuhrgenehmigungen nach § 11 Abs. 2 des Pflanzenschutzgesetzes erteilt worden.
4. Die Liste der zugelassenen Pflanzenbehandlungsmittel (Anlage zur 50. Bekanntmachung über die Zulassung der Pflanzenbehandlungs-

mittel vom 20. Mai 1980 – BAnz. Nr. 113 vom 25. Juni 1980) wird in dem sich aus Anlage 2 ergebenden Umfang geändert.

§ 3

Diese Bekanntmachung ergeht im Anschluß an die Sechsfundfünfzigste Bekanntmachung über die Zulassung der Pflanzenbehandlungsmittel vom 15. Juni 1981 (BAnz. Nr. 123 vom 9. Juli 1981).

Braunschweig, den 4. August 1981

Biologische Bundesanstalt
für Land- und Forstwirtschaft
In Vertretung
gez. Dr. Th. VOSS

Anlage 1

Vorbemerkung:

Die in den Spalten 2 und 4 verwendeten Kennbuchstaben sind in der Liste der zugelassenen Pflanzenbehandlungsmittel (50. Bekanntmachung über die Zulassung der Pflanzenbehandlungsmittel vom 20. Mai 1980 – BAnz. Nr. 113 vom 25. Juni 1980 –) aufgeschlüsselt worden.

Bezeichnung des Pflanzenbehandlungsmittels	Wir- kungs- bereich	Zul.-Nr.	Inhaber der Zulassung (weitere Kennbuchstaben bezeichnen die Vertriebs- unternehmen)
--	---------------------	----------	--

Teil 1 Zulassungen

Maneb-Berghoff	F	01194-60	CBA
----------------	---	----------	-----