

befinden sich zwei Reihen gelber Flecke. Über den ganzen Körper ziehen sich mehrere Reihen schwarzer Punkte hin (Abb. 4). Neben den 5 Paar Bauchfüßen besitzen die Tiere schwach ausgebildete Nachschieber, die aber kaum zum Laufen benutzt werden.

Die Afterraupen werden etwa 15 mm lang und rollen sich bei Berührung zusammen. Ab Anfang Juli lassen sie sich von den Sträuchern zu Boden fallen und bilden ungefähr 6×12 mm große, dünnmaschige Kokons (Abb. 5), in denen sie sich auf oder flach unter der Erdoberfläche verpuppen. Schon nach etwa 14 Tagen schlüpfen die Imagines und begründen die 2. Generation,

deren Larven je nach Witterung bis etwa Mitte September schädlich werden. Sie überwintern in Kokons und verpuppen sich im nächsten Frühjahr.

In orientierenden Bekämpfungsversuchen waren Parathion, Malathion und Dipterex als Spritzmittel, Dichlordiphenyltrichloräthan, Lindan und Lindan + Dieldrin als Stäubemittel gegen die Larven der Berberitzenblattwespe gut wirksam.

Literatur

Zirngiebl, L.: Zur Biologie der *Arge berberidis* Schrk. (*Hym. Tenthred.*). Mitt. Dtsch. Ent. Ges. 3. 1932, 58—62. Eingegangen am 1. Dezember 1958.

DK 632.95.028:664.641.14:545

Arbeiten über Rückstände von Pflanzenschutzmitteln auf oder in Erntegut

III. Der quantitative chemische Nachweis von Piperonylbutoxyd in Mahlprodukten von Roggen und das Verhalten im Mahlprozeß

Von Hans Zeumer und Karl Neuhaus,

Biologische Bundesanstalt, Laboratorium für Chemische Mittelprüfung, Braunschweig

Die Anwendung der synthetischen Kontaktinsektizide wie Dichlordiphenyltrichloräthan und γ -Hexachlorcyclohexan im Vorratsschutz zur Bekämpfung von Kornkäfern und anderen Schädlingen in Getreidebeständen ist schon seit vielen Jahren Gegenstand lebhafter Erörterungen. So einfach und erfolgssicher die Anwendung dieser Wirkstoffe ist, so sind doch zunehmende hygienische Bedenken gegen ihre Verwendung in Brot- und Futtergetreide geäußert worden. Das hauptsächlichste Argument, das gegen die Anwendung dieser Stoffe spricht, ist die Tatsache, daß beide — wenn auch in unterschiedlicher Weise — im menschlichen und im tierischen Körper gespeichert werden können, und daß diese Speicherung bereits nach Aufnahme relativ geringer Mengen einsetzt, wenn die Aufnahme regelmäßig über lange Zeit erfolgt. Eine solche Daueraufnahme ist aber gerade dann gegeben, wenn Brot und Mahlerzeugnisse als tägliche Nahrung solche Stoffe enthalten. Zwar hat man nicht feststellen können, daß die Speicherung irgendwelche Schäden anrichtet, doch stimmt manchen Pharmakologen allein die Anwesenheit derartiger Fremdstoffe im Körper bedenklich.

Die zunehmende Abneigung gegen die Anwendung von Dichlordiphenyltrichloräthan und Lindan in Brot- und Futtergetreide macht es verständlich, daß intensiv nach Stoffen gesucht worden ist, die die Eigenschaft der Speicherung nicht aufweisen. Zu den danach in Betracht kommenden Stoffen kann man das Pybuthrin rechnen. Dieser Wirkstoff besteht aus Pyrethrinen, denen als Synergist Piperonylbutoxyd zugesetzt ist. Die Stoffe sind in den Präparaten im allgemeinen im Verhältnis 1:10 enthalten. Das Pyrethrum ist infolge seiner leichten Zersetzlichkeit hygienisch unbedenklich. Das Piperonylbutoxyd ist beständiger, wird aber ebenfalls als verhältnismäßig harmlos angesehen. So ist in den Vereinigten Staaten von Amerika der Toleranzwert für Piperonylbutoxyd auf den verhältnismäßig sehr hohen Wert von 20 ppm (parts per million) festgelegt worden. Das bedeutet, daß in den Hauptnahrungsmitteln eine Restmenge von 20 mg Piperonylbutoxyd je kg Nahrungsmittel enthalten sein darf.

Um entscheiden zu können, ob die Anwendung eines Stoffes für die Volksgesundheit unbedenklich ist, bedarf es neben der Kenntnis der Giftigkeit bei Daueraufnahme der Untersuchung über den Gehalt der Nahrungsmittel nach Durchführung der jeweils in Betracht kommenden Pflanzenschutz- oder Vorratsschutzmaßnahmen.

Zur Beantwortung der Frage nach dem Gehalt von Brot- und Futtergetreide nach vorschriftmäßiger Anwen-

dung der Kontaktinsektizide wurden in Gemeinschaftsarbeit mit der Bundesforschungsanstalt für Getreideverarbeitung, Berlin, Großversuche angesetzt. Als Insektizide kamen Dichlordiphenyltrichloräthan, Lindan und Pyrethrum-Piperonylbutoxyd zum Einsatz. Der Verbleib der Insektizide wurde vom Augenblick der Anwendung an über die dem Vermahlen vorausgehende Reinigung bis zu den einzelnen Mahlprodukten verfolgt. Auch der Einfluß längerer Lagerung des behandelten Getreides fand Berücksichtigung.

Der Verbleib des Insektizids Dichlordiphenyltrichloräthan in diesen Versuchen wie auch sein Verhalten im Backprozeß ist von Brückner, Flatow und Rohlich (1) beschrieben worden. Das Verhalten des Lindans ist im Bundesgesundheitsamt — Max-von-Pettenkofer-Institut — in Berlin-Dahlem untersucht worden. Hierüber wird demnächst berichtet werden.

Der Zweck dieser Arbeit ist es, den Verbleib des Piperonylbutoxyds im Verlauf der gesamten Vermahlung zu verfolgen.

Im einzelnen sollte festgestellt werden:

1. Der Gehalt der Mahlprodukte (Mehl, Kleie) sowie der Reinigungs- und Abfallprodukte an Piperonylbutoxyd.
2. Der Einfluß der normalen Reinigung sowie des Waschprozesses auf den Gehalt der Mahl-, Reinigungs- und Abfallprodukte an Piperonylbutoxyd.
3. Der Einfluß der Lagerung des behandelten Getreides auf den Gehalt an Piperonylbutoxyd der Mahl-, Reinigungs- und Abfallprodukte.

Die Anwendung des Insektizids, die Vermahlung des Getreides und das Ziehen der Proben erfolgte unter Aufsicht der Bundesforschungsanstalt für Getreideverarbeitung, Berlin, in der auch die Ausbeuteergebnisse der Vermahlung zusammengestellt wurden. Wir möchten nicht versäumen, Herrn Prof. Dr. G. Brückner an dieser Stelle dafür zu danken, daß das umfangreiche Material hier verwendet werden kann und erst so eine Auswertung der erhaltenen Analysenergebnisse möglich wird.

Für die hier zu beschreibenden Versuche wurde Roggen mit Pyrethrum-Piperonylbutoxyd vorschriftsmäßig, d. h. in der Weise behandelt, wie es zur Bekämpfung der Getreideschädlinge erforderlich ist. Hierzu wurde ein Einstäube- und ein Sprühmittel verwendet. Um neben dem Verbleib im Mahlprozeß auch Aussagen über die Abnahme bei der Lagerung machen zu können, wurde $\frac{1}{3}$ des Roggens unmittelbar nach der Behandlung vermahlen und chemisch untersucht, der Rest eingelagert.

Ein weiteres Drittel wurde nach 6 und der Rest nach 12 Monaten Lagerung vermahlen und jeweils chemisch untersucht.

Anlage des Versuches

Das Einstäubemittel enthielt 0,166% Pyrethrine und 2,66% Piperonylbutoxyd. Anwendung: 100 g Präparat, d. h. 0,166 g Pyrethrine und 2,66 g Piperonylbutoxyd, je 100 kg Getreide. Es wurden demnach 1,66 ppm Pyrethrine und 26,6 ppm Piperonylbutoxyd in das Getreide eingebracht.

Das Sprühmittel enthielt 3,92% Pyrethrine und 39,2% Piperonylbutoxyd. Die Anwendung erfolgte in einer Aufwandmenge von 100 ml einer 5%igen Lösung, d. h. 0,196 g Pyrethrine und 1,96 g Piperonylbutoxyd je 100 kg Getreide, bzw. 1,96 ppm Pyrethrine und 19,6 ppm Piperonylbutoxyd.

Als Getreide für die Bestäubung und das Einsprühen wurden je 55 750 kg Roggen verwendet, eine Menge von 30 300 kg Roggen blieb unbehandelt. Nach der Behandlung wurden die behandelten und unbehandelten Mengen auf Schüttböden eingelagert und mit Papierbahnen bis zur Entnahme der 1. Probe abgedeckt. Der Roggen hatte zur Zeit der Einlagerung folgende Eigenschaften: Feuchtigkeit 13,8%, Temperatur 8 °C, Hektolitergewicht 77,4 kg.

Die Vermahlung des Roggens erfolgte in einer Mühle mit einer Kapazität von 50 t je Tag. Das Getreide ist teils ungewaschen, teils gewaschen vermahlen worden. Während der Vermahlung wurden regelmäßig Proben nach allen Reinigungsstufen sowie von Mahl- und Abfallprodukten gezogen.

Die Einzelwerte der Vermahlung sind aus Tab. 1 ersichtlich.

Chemische Analyse

Methode

Für den Nachweis des Piperonylbutoxyds im Getreide und in den Produkten der Vermahlung wurde die Methode von Jones, Ackermann und Webster (2) angewendet. Piperonylbutoxyd ist chemisch 3,4-Me-

thylen-dioxy-6-propylbenzyl-butyldiäthylenglykol-äther. Diese Verbindung, gelöst in gereinigtem Petroleum, ergibt, wie die vorgenannten Autoren fanden, mit einer erhitzten Lösung von Gerbsäure in einem Gemisch von Phosphorsäure und Eisessig eine klare blaue Farbe. Die Reaktion ist spezifisch für Piperonylbutoxyd und nahe verwandte Verbindungen, wohingegen zahlreiche andere Verbindungen, die die Methylendioxyphenyl-Gruppe enthalten, keine derartige Farbreaktion ergeben. Die Reaktion mit Piperonylbutoxyd ist zudem sehr empfindlich und daher zur Bestimmung kleinster Mengen gut geeignet. Der Zusammenhang zwischen Konzentration und Farbintensität folgt dem Lambert-Berschen Gesetz in dem für diese Messungen in Betracht kommenden Bereich.

Bei der Anwendung des Verfahrens zur Bestimmung von Piperonylbutoxyd in Getreide und Mahlprodukten ergaben sich anfangs gewisse Schwierigkeiten. Zunächst konnte bei Verwendung des hier erhältlichen Petroleums — auch nach Destillation — eine konstante Ausbildung der blauen Farbe nicht erhalten werden. Es zeigte sich dann, daß man anstelle des Petroleums vorteilhaft Benzol verwenden kann. Allerdings ist es notwendig, die so erhaltene Farbtönung vor dem Kolorimetrieren zu filtrieren, um eine offensichtlich durch die Anwesenheit des Benzols verursachte leichte Trübung zu beseitigen. Die aus Getreide und den Mahlprodukten bei der Extraktion des Piperonylbutoxyds mit-extrahierten Fette usw. konnten — ausgenommen bei der Kleie — durch Hinzufügen von Aktivkohle in hinreichendem Maße entfernt werden, ohne daß gleichzeitig auch meßbare Mengen Piperonylbutoxyd adsorbiert wurden. Bei der Kleie erwies sich dagegen eine Verseifung der extrahierten Fette als erforderlich. Im Gegensatz zu den Befunden der Autoren wurde hierbei keine Minderung des Farbwertes für Piperonylbutoxyd beobachtet. Der Anwesenheit von Pyrethrin in den Proben der Vermahlung unmittelbar nach der Behandlung wurde dadurch Rechnung getragen, daß für die Aufstellung der Eichkurve für diese Messungen ein entsprechendes Pyrethrum-Piperonylbutoxyd-Gemisch verwendet wurde.

Tabelle 1

Einzelwerte der Vermahlung in Prozent der aufgeschütteten Getreidemenge

Vermahlungs- produkte	Behandlung und Vermahlung		D. Versuche unter Einsatz des Einstäubemittels									E. Versuche unter Einsatz des Sprühmittels																										
			Vermahlung									Vermahlung																										
			I unmittelbar nach Einstäuben			II nach ½jähriger Lagerung			III nach 1jähriger Lagerung			I unmittelbar nach Einsprühen			II nach ½jähriger Lagerung			III nach 1jähriger Lagerung																				
			Wäscherei			Wäscherei			Wäscherei			Wäscherei			Wäscherei			Wäscherei																				
ohne vor mit			ohne vor mit			ohne vor mit			ohne vor mit			ohne vor mit			ohne vor mit																							
III	Siloreinigungsabfall (Aspirateur)		0,15			0,19			0,12			0,19			0,19			0,12																				
IX	Filterstaub von der Silo- reinigung		0,56			0,25			0,18			0,09			0,32			0,16																				
3	Mühlereinigungsabfall (Aspirateur und Trieur)		1,50			1,13			1,41			1,43			1,05			1,61																				
17	Schalenabfall aus Belüf- tung des Vorbereiters		0,09			0,09			0,14			0,09			0,10			0,09																				
6	Schälabfall		2,23	1,33	1,35	0,80	2,43	1,39	2,34	1,35	1,52	1,08	2,36	1,26	1,26	1,26	1,26	1,26	1,26																			
8	Bürstabfall		0,14	0,11	0,11	0,09	0,45	0,41	0,15	0,10	0,20	0,10	0,45	0,39	0,39	0,39	0,39	0,39	0,39																			
9	Filterstaub der Mühlen- reinigung		1,83	1,57	1,39	1,19	1,75	1,37	1,94	1,55	0,70	2,22	1,92	1,43	1,43	1,43	1,43	1,43	1,43																			
10	Keime } Abfälle	0,41		0,32		0,26		0,17		0,39		0,29		0,38		0,36		0,28		0,21		0,33		0,17														
16		Schalen } der Quetsche	0,01		0,01		0,08		0,04		0,09		0,07		0,01		0,01		0,09		0,03		0,08		0,06													
11			Kleie		9,33		9,51		8,99		10,06		9,82		9,48		9,18		13,61		10,20		8,36		8,51		8,26											
12	Mehl Type 1370		84,74			86,21			84,38			85,97			84,05			84,79			83,33			81,48			85,23			87,20			83,40			86,91		
	Σ		100,90			101,36			98,13			99,98			100,69			99,65			99,04			100,26			99,78			100,86			98,94			100,43		
	Verlust/Gewinn*)		+0,90			+1,36			-1,87			-0,02			+0,69			-0,35			-0,96			+0,26			-0,22			+0,86			-1,06			+0,43		

*) Die Streuung dieser Angaben ist durch unterschiedliche Verdunstung des zugegebenen Netzwassers bzw. des aufgenommenen Waschwassers während der Vermahlung zu erklären.

Chemikalien: Benzol, chem. rein, thiophenfrei (frisch destilliert)
 Gerbsäure, Merck 771 (gereinigt)
 Phosphorsäure p. a., spez. Gewicht 1,70; 85%ig
 Aktivkohle (z. B. Merck, p.a.-Ware)
 Apparate: Elko II von Zeiss, Filter 62,3.

Aufstellung der Eichkurve

1,00 g Piperonylbutoxyd — gegebenenfalls mit der entsprechenden Menge Pyrethrum — wird eingewogen und mit Benzol derart verdünnt, daß der Gehalt 0,25 mg Piperonylbutoxyd je ml beträgt. Hiervon werden Mengen von je 0,04 ml (= 10 γ) bis 0,6 ml (= 150 γ) in Reagenzgläser (20 \times 180 mm) pipettiert. Hierzu wer-

den jeweils 8 ml einer Lösung gegeben, die durch Lösen von 25,0 mg Gerbsäure in 20 ml Eisessig und Auffüllen mit Phosphorsäure auf 100 ml stets frisch hergestellt wurde. Nach dem Hinzufügen werden die Gläser kräftig geschüttelt und 6 Minuten lang in ein Wasserbad gebracht. Hierbei verdampft das Benzol, so daß stets ein konstantes Endvolumen entsteht. Anschließend wird abgekühlt und durch einen trockenen Porzellanfiltertiegel (A₂ oder A₃) filtriert. Die nunmehr klare, blaugefärbte Lösung wird kolorimetriert und aus den gefundenen Werten eine Eichkurve in üblicher Weise aufgestellt.

Tabelle 2

Piperonylbutoxyd-Gehalt von Roggen und dessen Mahlprodukten in ppm (mg/kg)

Behandlung und Vermahlung		D. Versuche unter Einsatz des Einstäubemittels																	
		Vermahlung																	
		I unmittelbar nach Einstäuben						II nach ½jähriger Lagerung						III nach 1jähriger Lagerung					
		Wäscherei						Wäscherei						Wäscherei					
Vermahlungs- produkte		ohne		vor		mit		ohne		vor		mit		ohne		vor		mit	
		unbe- han- delt	be- han- delt	unbe- han- delt	be- han- delt	unbe- han- delt	be- han- delt	unbe- han- delt	be- han- delt	unbe- han- delt	be- han- delt	unbe- han- delt	be- han- delt	unbe- han- delt	be- han- delt	unbe- han- delt	be- han- delt	unbe- han- delt	be- han- delt
1	Ungereinigtes Getreide . . .			0	7,0					0	3,7					0	2,0		
III	Siloreinigungsabfall (Aspirateur)			0	110					0	184				102	20,0			
IX	Filterstaub von der Siloreinigung			43,5	496					0	388				80	234			
2	Vorgereinigtes Getreide . .			0	4,5					0	2,4				0	0,6 _s			
3	Mühlenreinigungsabfall (Aspirateur und Trieur)			0	2,7 _s					0	4,5				0	2,1			
4	Gewaschenes Getreide . . .					0	1,0					0	0,7 _s				0	0,8 _s	
17	Schalenabfall aus Belüf- tung des Vorbereiters . . .						75,0						76,7					0	12,5
5	Geschältes Getreide	0	1,1 _s			0	1,6	0	2,3			0	2,0 ₄	0	1,9 _s			0	0,9
6	Schälabfall	0	6,1			0	6,0	0	70,7			0	36,0	0	17,0			0	20,5
7	Gebürstetes Getreide	0	1,3			0	1,2	0	2,0			0	1,6 _s	0	1,5			0	1,2
8	Bürstabfall	0	2,9			0	1,7	0	3,0			0	6,8	0	4,0			0	3,7
9	Filterstaub der Mühlenreinigung	0	44,0			0	40,0	0	58,0			0	48,0	0	29,0			0	20,0
10	Keime } Abfälle	0	0,7 _s			0	1,3 _s	0	1,3			0	7,6	0	3,3			0	3,0
16	Schalen } der Quetsche		35,0			0	18,0		8,3				6,5	0	1,7			0	3,2 _s
11	Kleie	0	9,0			0	9,5	0	42,0			0	42,0	0	26,5			0	9,5
12	Mehl Type 1370	0	0,6			0	0,4 _s	0	2,4			0	1,9 _s	0	0,7			0	0,8 _s

Behandlung und Vermahlung		E. Versuche unter Einsatz des Sprühmittels																	
		Vermahlung																	
		I unmittelbar nach Einsprühen						II nach ½jähriger Lagerung						III nach 1jähriger Lagerung					
		Wäscherei						Wäscherei						Wäscherei					
Vermahlungs- produkte		ohne		vor		mit		ohne		vor		mit		ohne		vor		mit	
		unbe- han- delt	be- han- delt	unbe- han- delt	be- han- delt	unbe- han- delt	be- han- delt	unbe- han- delt	be- han- delt	unbe- han- delt	be- han- delt	unbe- han- delt	be- han- delt	unbe- han- delt	be- han- delt	unbe- han- delt	be- han- delt	unbe- han- delt	be- han- delt
1	Ungereinigtes Getreide . . .			0	3,7					0	2,6					0	10,5		
III	Siloreinigungsabfall (Aspirateur)			0	620					0	304				102	284			
IX	Filterstaub von der Siloreinigung			43,5	2120					0	1056				80,0	200			
2	Vorgereinigtes Getreide . .			0	1,6					0	1,9				0	4,6			
3	Mühlenreinigungsabfall (Aspirateur und Trieur)			0	2,2					0	4,0				0	10,4			
4	Gewaschenes Getreide . . .					0	0,6					0	0,6					0	4,4
17	Schalenabfall aus Belüf- tung des Vorbereiters . . .						40,0						29,5					0	26,8
5	Geschältes Getreide	0	0,8 _s			0	0,6 _s	0	1,4 _s			0	1,3	0	7,2			0	4,3
6	Schälabfall	0	4,1			0	4,3	0	24,3			0	33,3	0	13,3			0	48,0
7	Gebürstetes Getreide	0	0,4 _s			0	0,6 _s	0	1,7			0	1,2	0	9,4			0	4,3
8	Bürstabfall	0	0,9			0	1,8	0	7,5			0	3,0	0	9,2			0	7,8
9	Filterstaub der Mühlenreinigung	0	74,7			0	20,0	0	61,0			0	10,0	0	66,0			0	102
10	Keime } Abfälle der	0	0,6			0	0,4	0	2,2			0	2,1	0	34,0			0	9,6
16	Schalen } Quetsche		12,0			0	12,0		4,3				2,5	0	18,0			0	5,0
11	Kleie	0	5,5			0	5,5	0	23,5			0	23,0	0	60,0			0	59,0
12	Mehl Type 1370	0	0,7			0	0,4 _s	0	1,2			0	0,6 _s	0	6,6			0	6,0

Untersuchung der Proben

Versuche über die zweckmäßigste Art der Extraktion der Wirkstoffe aus dem Getreide und den Mahlprodukten ergaben, daß eine Extraktion im Soxhlet nicht erforderlich ist; es genügt vielmehr, wenn die Proben im Faltenfilter mit Benzol — im allgemeinen 80 ml — übergossen werden und nach dem Durchlaufen mit $2 \times$ je 20 ml Benzol nachgewaschen wird. Die Menge der für diese Extraktion verwendeten Probe richtet sich nach deren Gehalt an Piperonylbutoxyd. Sie wird im allgemeinen so gewählt, daß die Proben 0,2—0,5 mg Wirkstoff enthalten. Zur Absorption störender Beistoffe — in der Hauptsache wohl Fette — werden etwa 2 g Aktivkohle hinzugefügt und filtriert. Bei den Mehlproben muß dieser Vorgang infolge des niedrigen Piperonylbutoxyd-Gehaltes und des dadurch bedingten ungünstigen Verhältnisses Wirkstoff : mitextrahierte Beistoffe bis zu dreimal wiederholt werden. Das Benzol wird abdestilliert und die letzten Spuren auf einer Pilz-Heizhaube vertrieben. Der Rückstand wird mit genau 1 ml Benzol aufgenommen, wobei aber darauf zu achten ist, daß an den Wänden des Destillationsgefäßes haftender Wirkstoff mit in Lösung gebracht wird. Von dieser Lösung verwendet man — wiederum je nach Gehalt der zu untersuchenden Probe an Piperonylbutoxyd — 0,1 - 0,8 ml und verfährt wie bei der Aufstellung der Eichkurve. Je Probe wurden wenigstens 3 Analysen durchgeführt.

Analysenergebnisse

Die in den einzelnen Mahlprodukten gefundenen Mengen an Piperonylbutoxyd sind in der Tab. 2 zusammengestellt.

Der Gehalt der Mahlprodukte an Piperonylbutoxyd erstreckt sich von 0,5 bis über 2000 ppm. Den höchsten Gehalt weisen die Abfälle der Reinigung auf: Filterstaub der Siloreinigung (IX) in der D-Reihe (Versuche mit dem Bestäubungsmittel) von etwa 200 bis 500 ppm, in der E-Reihe (Versuche mit dem Sprühmittel) von etwa 200 bis 2000 ppm. Aber auch die Siloreinigungsabfälle (III) haben hohe Gehalte: D-Reihe von 20 bis etwa 180 ppm, E-Reihe von etwa 300 bis 600 ppm. Bei diesen Abfällen wird bei einigen Versuchen in der unbehandelten Probe für den Piperonylbutoxyd-Gehalt nicht der Wert 0 gefunden. Die Ursache hierfür ist darin zu suchen, daß in diesen Fällen das unbehandelte Getreide unmittelbar nach dem Behandeln die Reinigungsanlage durchlaufen hat und somit die in den Maschinen und Transportelementen verbliebenen Reste von Piperonylbutoxyd auf die unbehandelte Partie übergegangen sind.

Von den Abfällen der Mühlenreinigung haben die höchsten Gehalte: der Schälabfall (6): 4—70 ppm; der Filterstaub der Mühlenreinigung (9): 10—102 ppm; der Abfall der Quetsche (Schalen, 16): 2—35 ppm. Auch in den Keimen (10) wurden Gehalte bis zu 34 ppm gefunden.

Der Gehalt der Kleie (11) an Piperonylbutoxyd liegt zwischen 6 und 60 ppm, im Mittel bei etwa 25 ppm. Der Gehalt steigt im allgemeinen mit der Lagerzeit an, er ist beim Einsprühen höher als beim Einstäuben. Ein systematischer Einfluß der Wäscherei ist aus diesen Zahlen nicht ersichtlich.

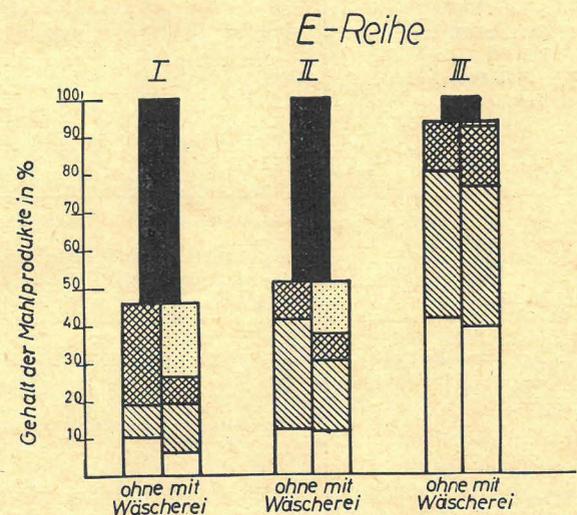
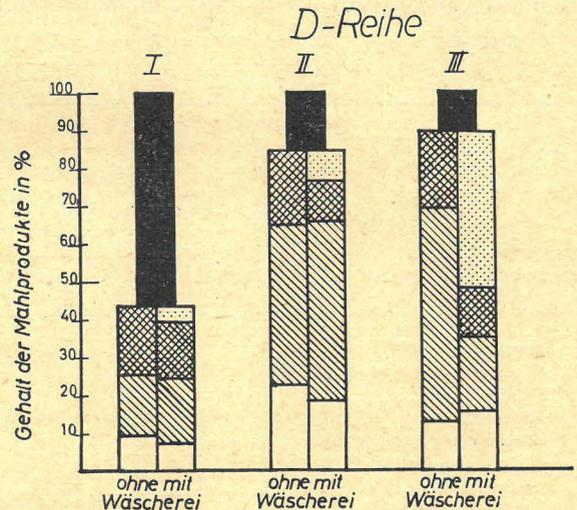
Der Gehalt des Mehles Type 1370 (12) liegt zwischen 0,5 und etwa 7 ppm, im Mittel bei etwa 2 ppm. Er steigt wie bei der Kleie im allgemeinen mit der Lagerzeit an und liegt ebenfalls beim Einsprühen höher als beim Einstäuben. Auch wird ein deutlicher Einfluß der Wäscherei ersichtlich, indem die Gehalte mit Wäscherei im Mittel niedriger liegen als ohne Wäscherei.

Diskussion

Bevor man die erhaltenen Zahlen diskutiert, erscheint es zweckmäßig, sich ein Bild über die erreichte Genauig-

keit zu machen. Wie aus Wiederholungen der Analysen bei verschiedenen Proben zu schließen ist, liegt der Fehler je nach Höhe des Gehaltes zwischen etwa 5 und 10% des Zahlenwertes. Wie weiter unten gezeigt wird, haben sich jedoch z. T. erheblich höhere Fehler eingeschlichen, und zwar bei den noch unzerkleinerten Getreideproben: ungereinigtes Getreide (1), vorgereinigtes Getreide (2), gewaschenes Getreide (4), geschältes Getreide (5) und gebürstetes Getreide (7). Die Piperonylbutoxyd-Gehalte dieser Proben sind insgesamt offensichtlich zu niedrig gefunden worden. Der Grund hierfür dürfte in ungenügender Extraktion des Wirkstoffes liegen, möglicherweise hat die nur laboratoriumsmäßig vorgenommene Zerkleinerung dieser Proben nicht ausgereicht.

Um sich ein Bild über den Verbleib des Piperonylbutoxyds im Verlauf der Vermahlung zu machen, wer-



Gehalt der Mahlprodukte von Roggen in Prozent der je Versuchsreihe insgesamt wiedergefundenen Menge an Piperonylbutoxyd.

- D = Versuchsreihe unter Einsatz des Einstäubemittels
- E = Versuchsreihe unter Einsatz des Sprühmittels
- I = Vermahlung unmittelbar nach Anwendung
- II = Vermahlung nach $\frac{1}{2}$ jähriger Lagerung
- III = Vermahlung nach 1jähriger Lagerung
- = Abfälle der Vorreinigung (III, IX, 3)
- ▨ = Abfälle der Mühlenreinigung (17, 6, 8, 9, 10, 16)
- ▩ = Verlust an Piperonylbutoxyd durch Wäscherei
- ▧ = Kleie (11)
- = Mehl Type 1370 (12)

den die Einzelwerte der Vermahlung (Tab. 1) mit den gefundenen Gehalten (Tab. 2) kombiniert. Es ergibt sich sodann die für jedes Produkt analytisch gefundene Gesamtmenge an Piperonylbutoxyd. In Tab. 3 sind die so erhaltenen Werte zusammengestellt. Die Angaben in % werden weiter unten erläutert.

Bei der Auswertung der Tab. 3 fällt hinsichtlich des Verbleibs des Piperonylbutoxyds zunächst auf, daß insgesamt nur ein relativ geringer Bruchteil des bei der Anwendung eingebrachten Piperonylbutoxyds wiedergefunden wird: Bei den Einstäubemitteln werden je 100 kg Getreide 2,66 g Piperonylbutoxyd eingebracht, wovon insgesamt, d. h. als Summe aller Mahlprodukte, unmittelbar nach dem Einstäuben nur 0,5 g, nach 1/2-jähriger Lagerung etwa 0,9 g, nach 1-jähriger Lagerung 0,3 g wiedergefunden werden, also etwa 10 bis 30%. Bei dem Sprühmittel sind die entsprechenden Zahlen: eingebracht

je 100 kg: 1,96 g Piperonylbutoxyd; wiedergefunden: 0,5—0,8—1,3 g, d. h. 25 bis 65%. Worauf dieser relativ geringe Prozentsatz des — besonders beim Einstäuben — wiedergefundenen Wirkstoffes beruht, ist nicht exakt zu klären. Offensichtlich haftet eben nur ein sehr geringer Anteil am Getreide, während der Rest in der Hauptsache durchrieselt, z. T. verdampft oder sich zersetzt, so daß bereits das ungereinigte Getreide nur die vorgenannten Bruchteile der eingebrachten Wirkstoffmenge enthält.

Bei den Sprühmitteln sind die Anteile des wiedergefundenen Piperonylbutoxyds erklärlicherweise erheblich höher, weil hier ein Verlust infolge „Durchrieselns“ nur durch Abfallen des besprühten, dem Getreide anhaftenden Staubes möglich ist, während der sonstige Verlust der Verdampfung und Zersetzung zugeschrieben werden muß.

Tabelle 3
Verbleib des Piperonylbutoxyds bei der Vermahlung

Behandlung und Vermahlung		E. Versuche unter Einsatz des Sprühmittels																	
		Vermahlung																	
		I unmittelbar nach Einsprühen				II nach 1/2-jähriger Lagerung				III nach 1-jähriger Lagerung									
		Wäscherei		Wäscherei		Wäscherei		Wäscherei		Wäscherei		Wäscherei		Wäscherei					
ohne		vor		mit		ohne		vor		mit		ohne		vor		mit			
mg		%		mg		%		mg		%		mg		%		mg		%	
III	Siloreinigungsabfall (Aspirateur)			117,8	20,4			57,7	7,0			34,1	2,6						
IX	Filterstaub von der Siloreinigung			190,8	33,0			337,9	41,0			32,0	2,4						
3	Mühlenreinigungsabfall (Aspirateur und Trieur)			3,1	0,5			4,2	0,5			16,7	1,3						
17	Schalenabfall aus Belüftung des Vorbereiters					3,6	0,6			3,0	0,4					2,4	0,2		
6	Schälabfall	9,6	1,7			5,8	1,0	36,9	4,5	36,0	4,4	31,4	2,4			60,5	4,6		
8	Bürstabfall	0,1	0			0,2	0	1,5	0,2	0,3	0	4,1	0,3			3,0	0,2		
9	Filterstaub der Mühlenreinigung	144,9	25,1			31,0	5,4	42,7	5,2	22,2	2,7	126,7	9,6			145,9	11,1		
10	Keime } Abfälle der	0,2	0			0,1	0	0,6	0,1	0,4	0	11,2	0,8			1,6	0,1		
16	Schalen } Quetsche	0,1	0			0,1	0	0,4	0	0,1	0	1,4	0,1			0,3	0		
11	Kleie	50,5	8,7			74,9	13,0	239,7	29,1	192,3	23,3	510,6	38,7			487,3	36,9		
12	Mehl Type 1370	60,8	10,6			36,7	6,4	102,3	12,4	56,7	6,9	550,4	41,8			521,5	39,5		
		577,9	100,0			465,7	80,5	823,9	100,0			710,7	86,2	1318,6	100,0			1303,9	98,8

mg = Gesamtmenge an Piperonylbutoxyd in den Mahlprodukten aus 100 kg Roggen.
% = Gehalt der Mahlprodukte an Piperonylbutoxyd in Prozent der insgesamt wiedergefundenen Menge an Piperonylbutoxyd.

Behandlung und Vermahlung		D. Versuche unter Einsatz des Einstäubemittels																	
		Vermahlung																	
		I unmittelbar nach Einstäuben				II nach 1/2-jähriger Lagerung				III nach 1-jähriger Lagerung									
		Wäscherei		Wäscherei		Wäscherei		Wäscherei		Wäscherei		Wäscherei		Wäscherei					
ohne		vor		mit		ohne		vor		mit		ohne		vor		mit			
mg		%		mg		%		mg		%		mg		%		mg		%	
III	Siloreinigungsabfall (Aspirateur)			16,5	3,1			35,0	3,9			2,4	0,5						
IX	Filterstaub von der Siloreinigung			278	52,6			97,0	10,8			42,1	9,1						
3	Mühlenreinigungsabfall (Aspirateur und Trieur)			4,1	0,8			5,1	0,6			3,0	0,6						
17	Schalenabfall aus Belüftung des Vorbereiters					6,8	1,3			6,9	0,8					1,8	0,4		
6	Schälabfall	13,6	2,6			8,0	1,5	95,4	10,7	28,8	3,2	41,3	8,9			28,5	6,2		
8	Bürstabfall	0,4	0,1			0,2	0	0,3	0	0,6	0,1	1,8	0,4			1,5	0,3		
9	Filterstaub der Mühlenreinigung	80,5	15,2			62,8	11,9	80,6	9,0	57,1	6,4	50,8	11,0			27,4	5,9		
10	Keime } Abfälle der	0,3	0,1			0,4	0,1	0,3	0	1,3	0,1	1,3	0,3			0,9	0,2		
16	Schalen } Quetsche	0,4	0,1			0,2	0	0,7	0,1	0,3	0	0,2	0			0,2	0		
11	Kleie	84,0	15,8			90,3	17,1	377,6	42,3	422,5	47,2	260,2	56,5			90,1	19,5		
12	Mehl Type 1370	50,8	9,6			38,8	7,3	202,5	22,6	167,6	18,7	58,8	12,7			72,1	15,16		
		528,6	100,0			506,1	95,7	894,5	100,0			821,2	91,8	461,9	100,0			269,9	58,3

Versucht man, die erhaltenen Zahlen über den Verbleib des Piperonylbutoxyds im Verlauf der Vermahlung quantitativ auszuwerten, so stößt man auf Schwierigkeiten, wenn man die prozentualen Gehalte der Mahlprodukte auf den Gehalt des ungereinigten Getreides an Piperonylbutoxyd bezieht. Im allgemeinen übersteigt nämlich die Summe des insgesamt wiedergefundenen Piperonylbutoxyds den Gehalt des ungereinigten Getreides beträchtlich. Der Grund hierfür dürfte, wie bereits gesagt, in ungenügender Extraktion des Getreides für die chemische Analyse liegen.

Nimmt man dagegen als Bezugszahl für den Verbleib des Piperonylbutoxyds in den Mahlprodukten die Summe des in jeder Vermahlungsreihe wiedergefundenen Piperonylbutoxyds — und zwar ohne Wäscherei — so läßt sich der Verbleib des Wirkstoffes in den Mahlprodukten gut verfolgen, insbesondere wird auch die Wirkung der normalen Reinigung und der Wäscherei gut ersichtlich. Diese Prozentzahlen sind ebenfalls in Tab. 3 aufgeführt, sie sind zudem in den Diagrammen (s. Abb.) wiedergegeben. In diesen Darstellungen sind die für den Piperonylbutoxyd-Gehalt der einzelnen Produkte erhaltenen Werte zur Erhöhung der Übersicht wie folgt zusammengefaßt worden:

1. Produkte der Vorreinigung:
 - III — Siloreinigungsabfall
 - IX — Filterstaub der Siloreinigung
 - 3 — Mühlenreinigungsabfall (Aspirateur und Trieur)
2. Abfälle der Vermahlung
 - 17 — Schalenabfall
 - 6 — Schälabfall
 - 8 — Bürstabfall
 - 9 — Filterstaub der Mühlenreinigung
 - 10 — Keime
 - 16 — Schalen
3. Kleie (11) } jeweils ohne und mit Wäscherei
4. Mehl (12) } jeweils ohne und mit Wäscherei

In der Kolumne „mit Wäscherei“ findet man in den Diagrammen jeweils als 5. Angabe noch ein weiteres Feld, das die Differenz des insgesamt wiedergefundenen Piperonylbutoxyds mit und ohne Wäscherei dargestellt. Da die Summe des insgesamt wiedergefundenen Piperonylbutoxyds mit Wäscherei stets geringer ist als ohne Wäscherei, kann diese Differenz als der Anteil Piperonylbutoxyd angesehen werden, der durch die Wäscherei entfernt wird.

Aus den Diagrammen läßt sich folgendes ableiten:

1. Sowohl bei den Versuchen mit dem Einstäubemittel (D-Reihe) als auch mit dem Sprühmittel (E-Reihe) wird in der Vermahlungsreihe unmittelbar nach der Anwendung über die Hälfte des Wirkstoffes durch die Vorreinigung entfernt. In der Vermahlungsreihe nach 1/2-jähriger Lagerung wird beim Einstäubemittel nur noch 1/6, beim Einsprühen jedoch noch etwa die Hälfte durch die Vorreinigung entfernt. In der Vermahlungsreihe nach 1-jähriger Lagerung sind die entsprechenden Zahlen 1/10 und 1/20.
2. Über den Einfluß der Wäscherei läßt sich sagen: Die durch die Wäscherei entfernten Piperonylbutoxydmengen liegen zwischen 5 und etwa 40%. In der D-Reihe nimmt der Prozentsatz entfernter Piperonylbutoxyds mit der Lagerzeit zu. Offensichtlich hängt diese Erscheinung mit der „Wanderung“ des Piperonylbutoxyds während der Lagerung in Richtung Kornmitte zusammen. Mit wachsender Lagerzeit dringt ein Teil des Wirkstoffes in Schichten ein, die erst bei der Wäscherei, nicht aber bei der Vorreinigung erfaßt werden. In der E-Reihe ist der Effekt umgekehrt; der Einfluß der Wäscherei wird mit der Lagerzeit geringer. Wie aus der Zunahme des Gehaltes der Kleie und des Mehles mit der Lagerzeit hervorgeht, bewirkt die Zubereitung des Piperonylbutoxyds als Sprühmittel offensichtlich ein stärkeres Eindringen des Wirkstoffes

in das Innere des Kornes, d. h. in Schichten, die auch von der Wäscherei nicht mehr erfaßt werden.

Deutlich ist auch der Einfluß der Wäscherei auf den Gehalt an Piperonylbutoxyd in den Mühlenabfällen, der in der D-Reihe mit Wäscherei stets niedriger ist als ohne Wäscherei. In der E-Reihe ist der Gehalt der Abfälle lediglich in der Vermahlungsreihe unmittelbar nach der Lagerung mit Wäscherei deutlich niedriger als ohne, in den weiteren Vermahlungsreihen ist praktisch kein Einfluß festzustellen, was möglicherweise wiederum mit dem stärkeren Eindringungsvermögen des Piperonylbutoxyds in Sprühmittelform zusammenhängt.

Auf den Gehalt der Kleie an Piperonylbutoxyd wird ein Einfluß der Wäscherei lediglich in der D-Reihe bei der Vermahlung nach 1-jähriger Lagerung in positivem Sinne ersichtlich. In den übrigen Vermahlungsreihen und in der E-Reihe sind signifikante Unterschiede nicht aufgetreten.

Ein Einfluß der Wäscherei auf den Gehalt des Mehles an Piperonylbutoxyd ist nur schwer abzuleiten, da es schwierig ist, sich ein Bild über die erreichte Genauigkeit der Gehaltswerte zu machen. Es scheint ein Einfluß in positivem Sinne vorzuliegen: Der Gehalt liegt in der D-Reihe im Mittel aller Vermahlungen mit Wäscherei bei 13,9%, ohne Wäscherei bei 15,8%. In der E-Reihe ist der Gehalt mit Wäscherei stets niedriger als ohne Wäscherei. Mittelwerte 17,6 und 21,6%.

3. Der Einfluß der Lagerung des Getreides nach dem Behandeln mit Piperonylbutoxyd tritt sehr deutlich in Erscheinung. Aus beiden Versuchsreihen D und E ist mit der Zunahme der Lagerzeit ein Eindringen des Wirkstoffes in das Korn abzuleiten.

So nimmt der mit der Vorreinigung entfernbare Wirkstoffanteil in beiden Versuchsreihen mit der Lagerzeit ständig ab, und zwar: In der D-Reihe von etwa 55% des insgesamt wiedergefundenen Piperonylbutoxyds in der Vermahlungsreihe unmittelbar nach der Behandlung über 15% in der Vermahlungsreihe nach 1/2-jähriger Lagerung auf 10% in der Vermahlungsreihe nach 1-jähriger Lagerung.

In der E-Reihe von etwa 55% über 50% auf etwa 5%.

Der Gehalt der Mühlenreinigungsabfälle an Piperonylbutoxyd ist in der D-Reihe ohne und mit Wäscherei von der Lagerzeit praktisch unabhängig. In der E-Reihe zeigt sich ohne Wäscherei eine Abnahme, während mit Wäscherei der umgekehrte Effekt zu beobachten ist. Bei Beurteilung des Einflusses der Lagerzeit auf den Gehalt der Mühlenreinigungsabfälle an Piperonylbutoxyd ist jedoch zu berücksichtigen, daß der Anfall dieser Abfälle, besonders der Schäl- und Bürstabfälle, zu den verschiedenen Vermahlungszeitpunkten jeweils verschieden hoch ist, was mit einer unterschiedlichen Einstellung der Maschinen zusammenhängen wird. Die Summe der Gehalte der Mühlenreinigungsabfälle und der Kleie nimmt jedoch mit der Lagerzeit in beiden Versuchsreihen ständig zu, lediglich das Verhältnis der Gehalte Abfälle : Kleie ist unterschiedlich.

Eindeutig ist der Einfluß der Lagerzeit auf den Gehalt der Kleie in beiden Versuchsreihen ohne Wäscherei: Der Gehalt der Kleie an Piperonylbutoxyd steigt mit der Lagerzeit in der D-Reihe von 16% über 42% auf 57% des insgesamt wiedergefundenen Wirkstoffes an; in der E-Reihe von 9% über 29% auf 39%. Mit Wäscherei tritt der Effekt in der D-Reihe nur in der Vermahlungsreihe unmittelbar nach der Behandlung und nach 1/2-jähriger Lagerung in Erscheinung, indem der Gehalt von 17% auf 47% ansteigt. In der Vermahlungsreihe nach 1-jähriger Lagerung macht sich dagegen wieder ein Abfall auf 20% bemerkbar, was anscheinend darauf zurück-

zuführen ist, daß in der Versuchsreihe ein besonders hoher Effekt der Wäscherei zu bemerken ist.

In der E-Reihe ist die Zunahme ohne und mit Wäscherei wieder regelmäßig, nämlich von 13% über 23% auf 37%.

Auf den Gehalt des Mehles an Piperonylbutoxyd wirkt sich die Lagerzeit in der D-Reihe nicht einheitlich aus. Der Gehalt ohne und mit Wäscherei ist in den Mehlen der Vermahlungsreihen nach 1/2- und 1-jähriger Lagerung zwar höher als in der Vermahlungsreihe unmittelbar nach der Einstäubung; eine stetige Zunahme ist jedoch nicht zu beobachten. In der E-Reihe ist die Zunahme ohne und mit Wäscherei stetig. Es ist bemerkenswert, daß beim Einsprühen unabhängig von der Wäscherei nach 1-jähriger Lagerung der höchste Gehalt an Piperonylbutoxyd gefunden wird: ohne Wäscherei 42%; mit Wäscherei 40% des insgesamt in dieser Vermahlungsreihe wiedergefundenen Piperonylbutoxyds.

Hygienische Bedeutung der Befunde

In den Vereinigten Staaten ist für alle Getreidearten eine Toleranz von 20 ppm Piperonylbutoxyd festgelegt worden. Danach wäre zwar das erhaltene Mehl als unbedenklich anzusehen, der Gehalt eines größeren Teiles der Mahlprodukte übersteigt jedoch den in den USA zulässigen Grenzwert.

In der Bundesrepublik sind solche Grenzwerte bisher nicht festgelegt worden. Die Novelle zum Lebensmittelgesetz, die kürzlich verkündet worden ist (vgl. diese Zeitschrift Heft 5/1959, S. 75—77), sieht vor, daß innerhalb Jahresfrist Toleranzen aufgestellt werden. Erst wenn diese Zusatzverordnung zum Lebensmittelgesetz, die die Toleranzen enthalten soll, in Kraft tritt, wird man endgültig sagen können, ob das Behandeln von Brotgetreide mit Piperonylbutoxyd ohne Bedenken vorgenommen werden kann oder nicht.

Zusammenfassung

In Großversuchen wurde Roggen mit einem Pyrethrum-Piperonylbutoxyd-Stäubemittel und einem -Sprühmittel in der Weise behandelt, wie es zur Bekämpfung von Schädlingen in lagerndem Getreide üblich ist. Etwa die Hälfte des Roggens blieb unbehandelt. Behandeltes und unbehandeltes Getreide wurden in 3 Partien (je etwa 1/3 der Gesamtmenge) vermahlen, und zwar

- I. unmittelbar nach der Behandlung
- II. nach 1/2-jähriger Lagerung
- III. nach 1-jähriger Lagerung.

Der Mahlprozeß wurde ohne und mit Wäscherei durchgeführt.

Der Gehalt sämtlicher im Verlauf der Vermahlung auftretender Reinigungs-, Abfall- und Mahlprodukte an

Piperonylbutoxyd ist ermittelt worden. Aus den erhaltenen Zahlen ergibt sich, daß die Vorreinigung lediglich bei einer Vermahlung unmittelbar nach dem Einstäuben über die Hälfte des insgesamt, d. h. in Abfällen der Reinigung und der Vermahlung sowie in der Kleie und im Mehl wiedergefundenen Piperonylbutoxyds entfernt. In der Praxis kommt jedoch im allgemeinen ein Behandeln von Getreide mit Insektiziden unmittelbar vor einer Vermahlung nicht in Betracht. Nach 1/2-jähriger Lagerung werden aber nur noch 15—50%, nach 1-jähriger Lagerung 6—10% durch die Vorreinigung entfernt.

Die Abfälle der Mühlenreinigung enthalten 10—25% der gesamten Piperonylbutoxydmenge. In der Kleie wurden Gehalte von 6—60 mg Piperonylbutoxyd je kg, im Mehl (Type 1370) 0,5—6,5 mg je kg gefunden, was 10—60% bzw. 5—40% der gesamten Piperonylbutoxydmenge entspricht.

Der Erfolg der Wäscherei ist hinsichtlich der entfernten Mengen unterschiedlich (1—40%), in bezug auf die Mahlprodukte Kleie und Mehl jedoch in beiden Reihen deutlich, indem die Menge Piperonylbutoxyd in diesen Produkten mit Wäscherei im Mittel erheblich niedriger liegt als ohne Wäscherei. Läßt man die Vermahlungsreihen unmittelbar nach der Behandlung als praktisch nicht in Betracht kommend außer acht, so ergibt sich, daß die Mahlprodukte Kleie und Mehl im Mittel aller Versuche der Vermahlungen nach 1/2- und 1-jähriger Lagerung ohne Wäscherei etwa 65%, mit Wäscherei nur noch etwa 50% des insgesamt wiedergefundenen Piperonylbutoxyds enthalten.

Die Lagerung bewirkt ein Eindringen des Piperonylbutoxyds in das Korn. Der mit der Vorreinigung entfernbare Anteil an Piperonylbutoxyd nimmt mit der Lagerzeit bei Einsatz des Einstäube- und des Sprühmittels ständig ab. Auf den Gehalt der Abfälle der Mühlenreinigung hat die Lagerzeit keinen eindeutigen Einfluß. Der Gehalt der Mahlprodukte Kleie und Mehl (Type 1370) an Piperonylbutoxyd steigt im Mittel mit der Lagerzeit an.

Literatur

1. Brückner, G., Flatow, R., und Rohrlich, M.: Der quantitative chemische Nachweis von DDT in Mahl- und Backprodukten und das Verhalten des DDT im Mahl- und Backprozeß. Getreide und Mehl (Detmold) **7**. 1957, 73—77 (Beilage zur Mühle **94**. 1957).
2. Jones, H. A., Ackermann, H. J., and Webster, M. E.: The colorimetric determination of piperonyl butoxide. Journ. Assoc. off. agric. Chemists (Washington) **35**. 1952, 771—780. — Ref. in Chem. Zentralbl. **127**. 1956, 5671—5672.

Eingegangen am 21. April 1959

MITTEILUNGEN

Nachtrag Nr. 3 zum Pflanzenschutzmittel-Verzeichnis 12. Auflage vom März 1959

Organische Fungizide (A 2a)

Polyram M (Maneb)

Hersteller- bzw. Vertriebsfirma: Badische Anilin- & Soda-Fabrik AG., Ludwigshafen a. Rh.

Anerkennung: gegen Rebenperonospora 0,2%, gegen Phytophthora 1,5—1,8 kg/ha.

Organo-Staub „Riedel“

enthält Ziram, nicht Zineb.

Chlorierte Kohlenwasserstoffe (A 3a)

Thiodan emulgierbar conc.

Hersteller- bzw. Vertriebsfirma: Farbwerke Hoechst AG., Frankfurt a. M.-Hoechst.

Anerkennung: gegen beißende und saugende Insekten einschließlich Blutlaus 0,1%, gegen Käfer, Raupen, Afterraupen und saugende Insekten im Forst 0,1%, gegen Rübenfliege 1250 ccm/ha; bienenunschädlich bis zu 3%.

Thiodan Spritzpulver conc.

Hersteller- bzw. Vertriebsfirma: Farbwerke Hoechst AG., Frankfurt a. M.-Hoechst.

Anerkennung: gegen beißende und saugende Insekten 0,1%; bienenunschädlich bis zu 3%.

Winterspritzmittel (A 5 d4)

Folidol-Olspritzmittel

Giftabteilung 2, nicht Giftabteilung 1.