Mitteilungen aus der Biologischen Bundesanstalt
für Land- und Forstwirtschaft
Berlin-Dahlem

Heft 263 Juli 1990

Untersuchungen zur Prüfung der Vergleichbarkeit des Rückstandsverhaltens von ausgewählten Pflanzenschutzmittel-Wirkstoffen an verschiedenen Erntegütern

Von

Dr. J.-R. Lundehn, Dr. H.-G. Nolting,
Dr. H. Parnemann, Dr. J. Siebers,
Biologische Bundesanstalt für Land- und Forstwirtschaft,
Fachgruppe für chemische Mittelprüfung, Braunschweig

und

Dr. J. Aßhauer, B. Krebs,
Dr. G. Timme, Dr. H.-F. Walter,
Industrieverband Agrar e.V., Frankfurt

Berlin 1990

Herausgegeben
von der Biologischen Bundesanstalt für Land- und Forstwirtschaft
Berlin-Dahlem

Kommissionsverlag Paul Parey, Berlin und Hamburg
Lindenstraße 44-47, D-1000 Berlin 61

ISSN 0067-5849 ISBN 3-489-26300-6

CIP-Titelaufnahme der Deutschen Bibliothek

Untersuchungen zur Prüfung der Vergleichbarkeit des Rückstandsverhaltens von ausgewählten Pflanzenschutzmittel-Wirkstoffen an verschiedenen Erntegütern / hrsg. von d. Biolog. Bundesanst. für Land- u. Forstwirtschaft Berlin-Dahlem. J.-R. Lundehn...- Berlin; Hamburg: Parey, 1990

(Mitteilungen aus der Biologischen Bundesanstalt für Land- und Forstwirtschaft Berlin-Dahlem; H. 263)

ISBN 3-489-26300-6

NE: Lundehn, J.-R. [Mitverf.]; Biologische Bundesanstalt für Land- und Forstwirtschaft <Berlin, West; Braunschweig>: Mitteilungen aus der...

© Biologische Bundesanstalt für Land- und Forstwirtschaft

Das Werk ist urheberrechtlich geschützt. Die dadurch begründeten Rechte, insbesondere die der Übersetzung, des Nachdrucks, des Vortrages, der Entnahme von Abbildungen, der Funksendung, der Wiedergabe auf photomechanischem oder ähnlichem Wege und der Speicherung in Datenverarbeitungsanlagen, bleiben auch bei nur auszugsweiser Verwertung, vorbehalten. Eine Vervielfältigung dieses Werkes oder von Teilen dieses Werkes ist auch im Einzelfall nur in den Grenzen der gesetzlichen Bestimmungen des Urheberrechtsgesetzes der Bundesrepublik Deutschland vom 9. September 1965 in der Fassung vom 24. Juni 1985 zulässig. Sie ist grundsätzlich vergütungspflichtig. Zuwiderhandlungen unterliegen den Strafbestimmungen des Urheberrechtsgesetzes.

1990 Kommissionsverlag Paul Parey, Berlin und Hamburg, Lindenstraße 44-47, D-1000 Berlin 61.
Printed in Germany by Arno Brynda GmbH, 1000 Berlin 62.

Investigations with selected pesticides

to ascertain comparability of residue behaviour

in various crop commodities

I N H A L T S V E R Z E I C H N I S
T A B L E O F C O N T E N T S

		Seite Page
ZUSAMMENFASSUNG		*4*
SUMMARY		*5*
1.	***Einleitung und Zielsetzung*** *Introduction and objectives*	*6*
2.	***Beschreibung der Versuche*** *Description of trials*	*7*
3.	***Kurzbeschreibung der Analysenverfahren*** *Outline of analytical procedures*	*10*
4.	***Darstellung der Ergebnisse*** *Presentation of results*	*10*
5.	***Auswertung*** *Evaluation*	*11*
6.	***Diskussion*** *Discussion*	*13*
7.	***Quellenverzeichnis*** *References*	*15*
TABELLEN		*17*
TABELES		
ABBILDUNGEN		*41*
FIGURES		
ANHÄNGE		*69*
APPENDICES		

ZUSAMMENFASSUNG

Von der Biologischen Bundesanstalt für Land- und Forstwirtschaft, dem amtlichen Pflanzenschutzdienst und dem Deutschen Verband der Pflanzenschutzmittelhersteller wurde in mehreren Versuchsprogrammen in zwei Jahren überprüft, ob unter bestimmten Bedingungen das Rückstandsverhalten von Pflanzenschutzmitteln von einer Kultur auf andere übertragen werden kann:

Kohl	-	*Dimethoat, Pirimicarb*
Kernobst	-	*Bitertanol, Azinphos-methyl, Dithianon*
Steinobst	-	*Azinphos-methyl*
Blattgemüse	-	*Endosulfan*

Diese Versuche wurden von mehreren unabhängigen Versuchsanstellern unter möglichst gleichen Randbedingungen und unter Beachtung der guten fachlichen Praxis durchgeführt. An der Erarbeitung der Analysenergebnisse haben sich mehrere Untersuchungsstellen beteiligt.

Zur Auswertung der Ergebnisse wurde ein zweistufiges Verfahren entwickelt. In der ersten Stufe wird überprüft, ob sich die Bereiche der Rückstandswerte potentiell vergleichbarer Erntegüter zum Erntetermin überlappen. Ist diese Mindestanforderung erfüllt, wird in einer zweiten Stufe festgestellt, ob die aus den Rückstandswerten errechneten Obergrenzen nach Auf- bzw. Abrunden gleichen oder benachbarten Höchstmengenklassen zugeordnet werden können. Nur wenn beide Bedingungen erfüllt sind, wird Vergleichbarkeit angenommen.

Nach diesen Untersuchungen ergibt sich ein vergleichbares Rückstandsverhalten für:

- *Äpfel und Birnen*
- *Mirabellen, Pflaumen, Zwetschen und Sauerkirschen*
- *Schnittsalat, Bindesalat, Mangold, Zuckerhutsalat, Endivie und Kopfsalat.*

Die ebenfalls in der Gruppe der Blattgemüsearten untersuchten Kulturen Eissalat und Spinat zeigen jedoch ein von den übrigen Kulturen abweichendes Rückstandsverhalten. Auch die Rückstände auf Grünkohl und Rosenkohl müssen als nicht vergleichbar beurteilt werden.

SUMMARY

The Federal Biological Research Centre for Agriculture and Forestry (BBA), the official Crop Protection Service and the Association of German Agrochemical Producers conducted a number of testing programmes over two 1-year periodes to find out whether the residue behaviour data for a given agro-chemical in one crop might be assumed to be the same or comparable in another crop.

cabbage	*- dimethoate, pirimicarb*
pome fruits	*- bitertanol, azinphos-methyl, dithianone*
stone fruits	*- azinphos-methyl*
leafy vegetables	*- endosulfane*

The trials were conducted by a number of independent experimental stations, as far as possible under comparable test conditions and in accordance with normal agricultural practice. Several different institutes took part in the processing of the analytical data.

A two-stage procedure was developed for evaluation of the data. The first stage was to ascertain whether potentially comparable crops showed any overlapping ranges of residue levels at the time of harvesting. Provided this minimum requirement was fulfilled, the second stage was to calculate maximum residue levels and then, after rounding these off, to find out whether they could be placed in the same, or neighbouring, tolerance classes. Comparability was assumed only if both of these conditions were fulfilled.

The investigations revealed comparable residue behaviour for:

- *apples and pears*
- *mirabelles, plums, damsons and sour cherries*
- *curled lettuce, cos lettuce, beet spinach, chicory, lettuce and head lettuce*

However, two of the investigated leafy-vegetable crops, crisphead lettuce and spinach, showed divergent residue behaviour. The residue in green cabbage and Brussels sprouts must also be considered as not comparable.

1. Einleitung und Zielsetzung

Zur Ermittlung des Rückstandsverhaltens von Pflanzenschutzmitteln in pflanzlichem Material müssen Versuche durchgeführt werden, aus deren Ergebnissen mit Hilfe verschiedener Auswerteverfahren Vorschläge über die Höhe zulässiger Rückstandskonzentrationen (Höchstmengenvorschläge) abgeleitet werden. Die Höchstmengen müssen so repräsentativ (abgesichert) sein, daß sie bei Einhaltung der guten fachlichen Praxis bei der Anwendung der Mittel mit angemessener statistischer Sicherheit nicht überschritten werden.

Diese Bedingung führt u.a. zu folgenden Fragen:

- Welcher Prüfungsaufwand muß getrieben werden, um die geforderte Aussagesicherheit zu erreichen?

- Welche Erntegüter müssen in die Untersuchungen einbezogen werden?

- In welchen Erntegütern treten vergleichbare Rückstände auf?

- Sind für diese Erntegüter nach gleicher Behandlung die gleichen Höchstmengen zu erwarten?

Diese Überlegungen wurden auch bei der Neuauflage des BBA-Merkblattes Nr. 35 (1) im Jahre 1980 angestellt. Vorher war zur Annahme von Vergleichbarkeit eine wesentliche Voraussetzung die direkte Kontamination der Erntegüter mit oberflächlich haftenden Wirkstoffen und eine ähnliche Morphologie der Pflanze. Eine systematische Prüfung des Rückstandsverhaltens vergleichbarer Erntegüter hatte bis dahin nicht stattgefunden.

Deshalb wurde die Forderung erhoben, die bis dato existierende "Liste pflanzlicher Erzeugnisse mit vergleichbarem Verhalten der Rückstände von Pflanzenbehandlungmitteln" (1) experimentell zu überprüfen. Sowohl die Fachgruppe für chemische Mittelprüfung der Biologischen Bundesanstalt für Land- und Forstwirtschaft (BBA), als auch eine aus dieser und Vertretern des IVA

(Industrieverband Agrar e.V.) zusammengesetzte Arbeitsgruppe, befaßten sich daraufhin mit der Beantwortung der anstehenden Fragen. In diese Betrachtungen flossen auch die Ergebnisse von Forschungsarbeiten zum besseren Verständnis des Rückstandsverhaltens auf Erntegütern ein, z.B. Überlegungen zur Auswertung von Rückstandsversuchen, insbesondere im Hinblick auf vergleichbares Rückstandsverhalten, Einflußgrößen auf Initialbeläge (2).

Obwohl aus Gründen der Arbeitskapazität nur eine begrenzte Auswahl an Wirkstoffen und Erntegütern in die Untersuchungen einbezogen werden konnten, mußten in den Jahren 1982 und 1984 aufwendige Versuchsprogramme durchgeführt werden.

2. Beschreibung der Versuche

Zur Klärung der Fragestellung nach der Vergleichbarkeit des Rückstandsverhaltens von Pflanzenschutzmitteln auf verschiedenen Erntegütern wurden von der BBA, dem amtlichen Pflanzenschutzdienst und verschiedenen Pflanzenschutzmittel-Herstellern in den Jahren 1982 und 1984 insgesamt mehr als 200 Versuchsreihen durchgeführt und über 800 Rückstandswerte ermittelt (zur Liste der beteiligten Prüfstellen siehe Anhang 3).

Es wurden zwei verschiedene Versuchsansätze gewählt:

a) Versuche zur Prüfung auf vergleichbares Rückstandsverhalten in den Kulturen Apfel und Birne bzw. Grünkohl und Rosenkohl (1982).
Hierbei wurden verschiedene Pflanzenschutzmittel bei einem Teil der Versuche mit gleichen Applikations-Randbedingungen ausgebracht, während bei einem anderen Teil die Randbedingungen unterschiedlich waren.

b) Versuche zur Prüfung auf vergleichbares Rückstandsverhalten in einer breiten Palette von Blatt- und Sproßgemüsen bzw. Steinobst mit nur jeweils einem Pflanzenschutzmittel unter möglichst gleichen Randbedingungen, aber mit mehreren unabhängigen Versuchsanstellern (1984).

Die Freilandversuche und die Probenahme wurden selbständig von den einzelnen Versuchsanstellern nach einem entsprechenden Versuchsplan durchgeführt. Dieser Versuchsplan war 1982 weniger detailliert als in den späteren Versuchen. Daher sind zu der Zeit größere Abweichungen von den gesetzten Randbedingungen vorgekommen.

Außerdem zeigten die Ergebnisse aus 1982, daß für die Versuche in 1984 weitere Vorgaben gemacht werden mußten.

Es erfolgte eine Beschränkung auf einen gleichen Formulierungstyp und eine weitgehend gleiche Anzahl von Behandlungen. Variiert wurden bei diesen Versuchen die Region und damit die Witterungsbedingungen, die Sorten und die Versuchsansteller.

Für die Wirkstoffauswahl waren folgende Kriterien ausschlaggebend:
- *möglichst hohes Rückstandsniveau zur Erleichterung des Vergleichs,*
- *einfach durchzuführende Rückstandsanalysen und*
- *nicht-systemische Wirkstoffeigenschaften.*

Hinter dem letzten Kriterium stehen folgende Überlegungen:
Die Abnahme bei den hier betrachteten Kontaktmitteln resultiert aus der Verflüchtigung des Wirkstoffs, Verdünnung durch Massenwachstum, Abwaschung durch Niederschlag und chemischen Reaktionen auf der Pflanze, wie Hydrolyse, Oxidation, Photolyse und mikrobiellem Abbau. Dagegen sollten zusätzliche Effekte, die bei systemischen Wirkstoffen eine Rolle spielen, nämlich möglicherweise unterschiedliche Verteilungs- und Abbauvorgänge in den jeweiligen Pflanzen, ausgeklammert werden.

Zur besseren Übersichtlichkeit sind in den folgenden Zusammenstellungen die zusammenhängenden Versuche mit den gleichen Nummern wie in den entsprechenden Tabellen und Abbildungen bezeichnet. Es sind nur die Probennahmetermine aufgeführt, zu denen 6 oder mehr Analysenergebnisse aus Versuchen zur Verfügung stehen. Es wurden teilweise weitere einzelne Probennahmen durchgeführt.

lfd. Nr. der Versuche	Kultur (Erntegut)	Aufwandmenge pro Anwendung (kg a.i./ha)	Zahl der Anwendgn.	Gesamt-aufwandmenge (kg a.i./ha)	Zahl der Versuchs-reihen
2.1	Versuche mit Dimethoat, 1982				
2.1.1	Rosenkohl	1.2	1	1.2	8
2.1.2	Grünkohl	1.2	1 (2)	1.2	8
2.2	Versuche mit Pirimicarb, 1982				
2.2.1	Rosenkohl	0.15 - 0.375	2-3	0.45 - 0.75	11
2.2.2	Grünkohl	0.15 - 0.375	2-3	0.45 - 0.75	13
2.3	Versuche mit Bitertanol, 1982				
2.3.1	Birne	0.063 - 0.19	12	1.1 - 2.3	6
2.3.2	Apfel	0.094 - 0.19	12	1.1 - 2.3	6
2.4	Versuche mit Azinphos-methyl, 1982				
2.4.1	Birne	0.75	4-5	3 - 3.8	7
2.4.2	Apfel	0.75	4-5	3 - 3.8	7
2.5	Versuche mit Dithianon, 1982				
2.5.1	Birne	0.52 - 0.7	6-12	3.6 - 6.3	8
2.5.2	Apfel	0.47 - 0.7	6-12	3.6 - 6.3	8
2.6	Versuche mit Azinphos-methyl, 1984*)				
2.6.1	Mirabelle	0.75	3	2.25	8
2.6.2	Pflaume	0.75	3	2.25	8
2.6.3	Zwetsche	0.75	3	2.25	14
2.6.4	Sauerkirsche	0.75	3	2.25	15
2.7	Versuche mit Endosulfan, 1984				
2.7.1	Schnittsalat	0.21	2	0.42	13
2.7.2	Bindesalat	0.21	2	0.42	13
2.7.3	Mangold	0.21	2	0.42	12
2.7.4	Zuckerhutsalat (Chicoree)	0.21	2	0.42	13
2.7.5	Spinat	0.21	2	0.42	18
2.7.6	Eissalat	0.21	2	0.42	18
2.7.7	Endivie	0.21	2	0.42	18
2.7.8	Kopfsalat	0.21	2	0.42	21

*) Versuche mit Aprikose und Pfirsich ergaben nur je 2 Versuchsergebnisse und wurden nicht ausgewertet.

3. Kurzbeschreibung der Analysenverfahren

Die Analysen wurden von den verschiedenen Untersuchungsstellen selbständig durchführt oder in Auftrag gegeben. Soweit möglich wurde nach den von der Deutschen Forschungsgemeinschaft (DFG) veröffentlichten Methoden gearbeitet (3). Die Zitate der eingesetzten Analysenmethoden sind im Anhang 1 zusammengestellt. Anhang 2 liefert die Kurzbeschreibung der jeweiligen Analysenmethoden.

4. Darstellung der Ergebnisse

Die Ergebnisse sowie wichtige Angaben zur Versuchsdurchführung sind in den Tabellen 1-22 dargestellt. Alle Ergebnisse sind als Mittelwerte von Mehrfachbestimmungen angegeben. Für Werte unterhalb der Bestimmungsgrenze wird die Hälfte der Bestimmungsgrenze ausgewiesen. Offensichtlich fehlerbehaftete Versuche (z.B. deutlich geringerer Produktaufwand) und Werte (z.B. Tag 0 kein Rückstand, Rückstände um den Faktor 10 höher als alle übrigen, deutlich ansteigende Rückstandswerte im Versuchsverlauf) werden weder in den Tabellen noch in den Graphiken und Auswertungen berücksichtigt.

Da die tabellarische Auflistung der Ergebnisse jedoch wenig anschaulich ist, werden alle Versuche zusätzlich in Form von Abnahmekurven (mit linearer Verbindung zwischen den Meßwerten; keine Ausgleichskurven) dargestellt.
Die Abbildungen 1-10 (Tabellen 1-10) enthalten für die jeweilige Kultur die Abnahmekurven der Versuche aus dem Jahre 1982. Die Kurven zeigen ein sehr unterschiedliches Verhalten je nach Kultur, Wirkstoff und Versuchsort.

Im Jahre 1984 wurden die Versuchsbedingungen weiter standardisiert und nur zwei Wirkstoffe in einer breiteren Zahl von Erntegütern auf Vergleichbarkeit geprüft. Darüberhinaus konnte die Zahl der Versuchsreihen durch die Beteiligung einer größeren Anzahl von Versuchsanstellern wesentlich erhöht werden. Die Kurven in den Abbildungen 11-22 beschreiben die Spannweite der Werte von verschiedenen Sorten an verschiedenen Orten.

Um sich die Streuung der Daten zu den jeweiligen Probennahmeterminen zu veranschaulichen, wurden außerdem Box-and-Whisker-Plots (Abbildungen 23-48) erstellt.

Bei den Box-and-Whisker-Plots umfaßt die Box den Wertebereich vom unteren bis zum oberen Quartil (Interquartilbereich), also die mittleren 50 % der Verteilung. Die Box selbst wird in Höhe des Medians durch einen Querstrich geteilt (4),(5),(6),(7).

Die an der Box angebrachten Striche (Whiskers) sind jeweils bis zu den Extremwerten gezeichnet, es sei denn, einzelne Punkte liegen zu weit vom Rest der anderen Werte entfernt (> 1.5 · Interquartilabstand). Dann werden sie als "Ausreißer" einzeln eingezeichnet.

Generell ist festzustellen, daß die Spannweite der Werte am Applikationstag sehr groß ist, sich aber bis zum Erntetermin deutlich verringert hat. Anders ausgedrückt: Bis zur Ernte führen verschiedene Ausgangswerte zu ähnlichen Rückstandswerten. Dennoch weist die Höhe der Werte zum Erntezeitpunkt größere Schwankungen auf.

Die Frage nach vergleichbarem Verhalten läßt sich aus dieser Art der Darstellung nicht eindeutig beantworten und muß deshalb anders überprüft werden.

5. Auswertung

Die Auswertung der Ergebnisse erfolgt in zwei Stufen. In der ersten Stufe wird überprüft, ob sich die Bereiche der Rückstandswerte potentiell vergleichbarer Erntegüter zum Erntetermin überlappen. Ist diese Mindestanforderung erfüllt, wird in einer zweiten Stufe festgestellt, ob die aus den Rückstandswerten errechneten Obergrenzen nach Auf- bzw. Abrunden gleichen oder benachbarten Höchstmengenklassen zugeordnet werden können.

Da zur Ermittlung der Höchstmengen in der BBA - Richtlinie Teil IV, 3-6 (8) zwei Verfahren - nämlich eines für normalverteilte Daten und ein verteilungsfreies - vorgesehen sind, werden auch zwei entsprechend angepaßte Methoden für die Prüfung auf Überlappung nach Stufe 1 angewendet.

5.1 Prüfung der Bereiche der Rückstandswerte auf Überlappung

Rückstandsgehalte innerhalb einer Gruppe von Erntegütern werden dann als gleich angesehen, wenn sich die jeweils oberen Bereiche der Verteilungen überlappen. Dies soll bei normalverteilten Daten dann der Fall sein, wenn sich jeweils der Bereich "Mittelwert bis obere Ein-Sigma-Grenze" überlappt. Für das verteilungsfreie Verfahren wird der Mittelwert durch den Median und die Ein-Sigma-Grenze durch das obere Quartil (75 % Quantil) ersetzt. Die entsprechenden Daten sind in Tabelle 23 und 24 zusammengestellt.

Bevor die Kenngrößen für das erste Verfahren errechnet werden können, müssen Ausreißer eliminiert werden (Test nach Dixon, 1953 (9)). Die entsprechenden Werte sind in den Tabellen 1-22 gekennzeichnet. Für das verteilungsfreie Verfahren brauchen Ausreißer nicht ausgeschlossen zu werden, so daß dort mit dem vollen Datensatz gearbeitet wird.

5.2 Ableitung von Höchstmengenvorschlägen

Zur Ableitung von Höchstmengenvorschlägen werden auf Basis der Rückstandswerte zum Erntetermin lt. BBA-Richtlinie Teil IV, 3-6 (8) Obergrenzen nach den folgenden Basisverfahren errechnet:

1. $R_{max} = \overline{R} + k \cdot s$ mit $\overline{R}$ = Mittelwert der Rückstandswerte
   k = Faktor
   s = Standardabweichung

2. $R_{ber} = 2 \cdot R_{0.75}$ ($R_{0.75}$ = 75 %-Quantil)

Die jeweiligen Obergrenzen sind in den Tabellen 23 und 24 aufgeführt.

Das dritte in der o.g. BBA - Richtlinie beschriebene Verfahren ($R_{max} = 3\ \overline{R}$) wird bei diesen Auswertungen nicht angewendet, da in der Regel weniger als 20 Versuche zu einem Erntegut vorliegen.

6. Diskussion

Die Auswertung der Überlappungsbereiche für die Versuche aus dem Jahre 1982 sind in der Abbildung 49 nach dem Verfahren für normalverteilte Daten und in der Abbildung 50 nach dem verteilungsfreien Verfahren graphisch dargestellt. Beide Verfahren liefern übereinstimmende Aussagen. Beim Vergleich von Apfel/Birne ist auf Basis der Überlappungsbereiche für alle drei Wirkstoffe ein vergleichbares Rückstandsverhalten gegeben. Dahingegen zeigt der Vergleich Rosenkohl/Grünkohl für die beiden Wirkstoffe ein unterschiedliches Ergebnis (Dimethoat - nicht vergleichbar, Pirimicarb - vergleichbar).

Mögliche Gründe für diese Diskrepanz sind u.a.

- Einsatz verschiedener Formulierungstypen
- unterschiedliche Anwendungsbedingungen (Zahl der Anwendungen, Aufwandmengen)
- unterschiedliche Wirkstoffeigenschaften (systemisch/nicht systemisch)

Bei der Auswertung der Versuche mit Dimethoat an Rosenkohl besteht außerdem das Problem, daß von 8 Werten 5 unterhalb der Bestimmungsgrenze liegen und damit die Anwendung beider Verfahren fraglich erscheint.

Auf Grund dieser Vorbehalte wird auf eine Prüfung der Vergleichbarkeit in Stufe 2 (Rückstandsobergrenzen) verzichtet.

Auch bei der Auswertung der Versuche aus dem Jahre 1984 liefern beide Verfahren bzgl. der Überlappungsbereiche übereinstimmende Ergebnisse.

Im Falle von Steinobst (Abbildungen 51 und 52) ergibt sich für Azinphos-methyl an allen geprüften Erntegütern (Mirabelle, Pflaume, Zwetsche, Sauerkirsche) ein vergleichbares Rückstandsverhalten.

Beim Vergleich der Überlappungsbereiche der verschiedenen Blattgemüse (Abbildungen 53 und 54) zeigen sich Spinat und Eissalat als Ausnahme nach oben und unten, während die übrigen Erntegüter (Schnittsalat, Bindesalat, Mangold, Zuckerhutsalat (Chicoree), Endivie, Kopfsalat) als vergleichbar bezeichnet werden können. Der höhere Rückstand in Spinat am Erntetag und der niedrigere in Eissalat sind wahrscheinlich durch das deutlich verschiedene Wachstum in diesen 14 Tagen verursacht worden.

Die Rückstandsobergrenzen für Azinphos-methyl in Steinobst sind für beide Verfahren in Abbildung 55 dargestellt. Nach beiden Verfahren sind die Obergrenzen den Höchstmengenklassen 0.2 mg/kg bzw. 0.5 mg/kg zuzuordnen, jedoch teilweise jeweils für verschiedene Erntegüter. Da es sich um benachbarte Höchstmengenklassen handelt, ist für Azinphos-methyl in Steinobst ein vergleichbares Rückstandsverhalten gegeben. Ohnehin würde man bei einer weniger formalistischen Betrachtungsweise sinnvollerweise alle Obergrenzen der Höchstmengenklasse von 0.5 mg/kg zuordnen (vgl. auch Obergrenzen in Tabellen 23 und 24).

Endosulfan in Blattgemüse ergibt ein differenzierteres Bild (vgl. Abbildung 56). Bei Einhaltung der in Kapitel 5 beschriebenen zweistufigen Vorgehensweise müßten Eissalat und Spinat bei der Prüfung der Vergleichbarkeit auf Basis der Obergrenzen ausgeklammert werden. Sie sind dennoch berechnet und in Abbildung 56 mit eingezeichnet worden. Es bestätigt sich, daß diese Erntegüter im Vergleich mit den übrigen ein abweichendes Rückstandsverhalten zeigen (Höchstmengen: Eissalat 0.2 mg/kg, Spinat 2.0 mg/kg). Die übrigen Erntegüter fallen in die benachbarten Höchstmengenklassen 0.5 mg/kg bzw. 1 mg/kg. Dies bedeutet, daß für Blattgemüse, außer Eissalat und Spinat, ein vergleichbares Rückstandsverhalten gegeben ist und eine gemeinsame Höchstmenge von 1 mg/kg sinnvoll erscheint.

7. Quellenverzeichnis

1) Weinmann, W.D.; Lundehn, J.-R.; Parnemann, H. und Röpsch, A.:
Unterlagen zum Rückstandsverhalten - Richtlinie über Art und Umfang der erforderlichen Untersuchungen an pflanzlichem Material
Merkblatt der Biologischen Bundesanstalt für Land- und Forstwirtschaft, Nr. 35, 2. Auflage, (1980)

2) Siebers, J.; Nolting, H.G. und Weinmann, W.D.:
Initialbeläge von Pflanzenschutzmittelwirkstoffen im Gemüsebau
Nachrichtenbl. Deut. Pflanzenschutzd. 36 (12), 182-189 (1984)

3) Deutsche Forschungsgemeinschaft (DFG):
Rückstandsanalytik von Pflanzenschutzmitteln - Methodensammlung der Arbeitsgruppe "Analytik",
1.-10. Lieferung, VCH Verlagsgemeinschaft Weinheim (1989)

4) Tukey, J.W.:
Exploratory Data Analysis
Addison Weseley, Reading, Massachusetts (1977)

5) STATGRAPHICS Version 3.0
User's Guide-Reference, STSC, Inc. (1988)

6) Lorenz, J.R.:
Grundbegriffe der Biometrie
2. Auflage, Gustav Fischer Verlag Stuttgart (1988)

7) Hartung, J., Elpelt, B., Klösener, K.-H.:
Statistik
Lehr- und Handbuch der angewandten Statistik
6. Auflage, R. Oldenburg Verlag München (1987)

8) *Wilkening, A.; Nolting, H.-G.; Hohgardt, K.; Lundehn, J.-R. und Parnemann, H.:*
Prüfung des Rückstandsverhaltens - Auswertung von Rückstandsunterlagen: Wartezeiten und Höchstmengenvorschläge.
Richtlinie der Biologischen Bundesanstalt für Land- und Forstwirtschaft Teil IV, 3-6, (1990)

9) *Dixon, W.J.:*
Processing data of outliers
Biometrics 9, 74-89, Appendix p. 89 (1953)

Tabelle 1 Versuch 2.1.1 1982

Produkt : Perfektion, Roxion
Wirkstoff und Gehalt : 400 g/l Dimethoat
Kultur : Rosenkohl
Gesamtaufwandmenge : 1,2 kg Wirkstoff/ha

Versuchsort	Firma bzw. Institut	Aufwandmenge kg Produkt/ha	Zahl der Anwend.	Rückstand (mg/kg) Tage nach letzter Anwendung 0	7	14	21
Braunschweig	BBA	3,00	1	2,06	0,41	0,15	0,05 2/
Berlin	FP	3,00	1	1,55	0,64	0,05 2/	0,05 2/
Frankfurt	FT	3,00	1	0,27	0,05 2/	0,05 2/	0,05 2/
Mainz	MZ	3,00	1	0,34	0,05 2/	0,05 2/	0,05 2/
Hannover	HR	3,00	1	11,77 1/	1,98 1/	0,19	0,05 2/
Oldenburg	OL	3,00	1	3,60	0,33	0,05 2/	0,05 2/
Münster	MS	3,00	1	0,49	0,15	0,05 2/	0,05 2/
Mittelwerte (o. Ausreißer)				1,39	0,27	0,08	0,05
Standardabweichung (o. Ausreißer)				1,31	0,23	0,06	0,00

1/ Ausreißer
2/ Der Wert liegt unterhalb der Bestimmungsgrenze und ist mit der Hälfte der Bestimmungsgrenze angegeben

Tabelle 2 Versuch 2.1.2 1982

Produkt : Perfektion, Roxion
Wirkstoff und Gehalt : 400 g/l Dimethoat
Kultur : Grünkohl
Gesamtaufwandmenge : 1,2 - 2,4 kg Wirkstoff/ha

Versuchsort	Firma bzw. Institut	Aufwandmenge kg Produkt/ha	Zahl der Anwend.	Rückstand (mg/kg) Tage nach letzter Anwendung 0	7	14	21
Hürth	PG	3,00	2	14,68	3,00	1,32 1/	0,700 1/
Braunschweig	BBA	3,00	1	14,85	1,57	0,47	0,100
Berlin	FP	3,00	1	13,67	1,23	0,10	0,025 2/
Griesheim	FT	3,00	1	9,46	0,44	0,05	0,025 2/
Mainz Bretzenheim	MZ	3,00	1	17,30	1,23	0,10	0,025 2/
Hannover	HR	3,00	1	11,49	5,30	0,41	0,180
Oldenburg	OL	3,00	1	14,01	1,96	0,27	0,025 2/
Münster	MS	3,00	1	11,61	5,31	0,24	0,130
Mittelwerte (o. Ausreißer)				13,38	2,51	0,23	0,070
Standardabweichung (o. Ausreißer)				2,44	1,88	0,16	0,060

1/ Ausreißer
2/ Der Wert liegt unterhalb der Bestimmungsgrenze und ist mit der Hälfte der Bestimmungsgrenze angegeben

Tabelle 3 Versuch 2.2.1 1982

Produkt : Pirimor
Wirkstoff und Gehalt : 50 % Pirimicarb
Kultur : Rosenkohl
Gesamtaufwandmenge : 0,45 - 0,75 kg Wirkstoff/ha

Versuchsort	Firma bzw. Institut	Aufwandmenge kg Produkt/ha	Zahl der Anwend.	Rückstand (mg/kg) Tage nach letzter Anwendung 0	1	2	7	14
Vechta	AGR	0,30	3	0,40	----	----	0,03	0,03
Bardowick	ICI 1	0,60	3	0,24	----	----	0,05	0,03
Herxheim	ICI 2	2x0,3/1x0,60	3	0,39	----	----	0,19	0,28 1/
Herxel	SCH	0,30	3	0,12	----	----	0,02	0,03
Mainz	ICI 3	0,30	3	0,14	----	----	0,02	0,02
Hürth	PG	0,60	3	0,39	0,40	0,32	0,10	0,20
Braunschweig	BBA	0,45	2	0,17	0,17	0,11	0,06	0,06
Berlin	FP	0,75	2	0,71 1/	1,07 1/	0,65 1/	0,27	0,28
Frankfurt	FT	0,45	2	0,54	0,06 2/	0,15	0,15	0,06
Hannover	HR	0,45	2	0,32	0,06 2/	0,06 2/	0,06 2/	0,06
Oldenburg	OL	0,45	2	0,41	0,23	0,06 2/	0,06 2/	0,06 2/
Mittelwerte (o.Ausreißer)				0,31	0,18	0,14	0,09	0,10
Standardabweichung (o.Ausreißer)				0,14	0,14	0,11	0,08	0,10

1/ Ausreißer
2/ Der Wert liegt unterhalb der Bestimmungsgrenze und ist mit der Hälfte der Bestimmungsgrenze angegeben

Tabelle 4 Versuch 2.2.2 1982

Produkt : Pirimor
Wirkstoff und Gehalt : 50 % Pirimicarb
Kultur : Grünkohl
Gesamtaufwandmenge : 0,45 – 0,75 kg Wirkstoff/ha

Versuchsort	Firma bzw. Institut	Aufwandmenge kg Produkt/ha	Zahl der Anwend.	Rückstand (mg/kg) Tage nach letzter Anwendung 0	1	2	7	14
Vechta	AGR	0,30	3	2,41	----	----	0,07	0,02
Herxheim	ICI 1	1x0.3/2x0.60	3	6,88 1/	----	----	1,16 1/	0,60 1/
Bardowick	ICI 2	0,30	3	1,58	----	----	0,12	0,02
Herxel	SCH	0,30	3	1,84	----	----	0,28	0,19
Mainz	ICI 3	0,30	3	1,19	----	----	0,12	0,03
Hürth	PG	0,30	3	2,50	1,49	1,30	0,10	0,10
Braunschweig	BBA	0,30	2	0,75	0,79	0,70	0,10	0,02
Berlin	FP	0,75	2	5,43	5,50 1/	2,47 1/	0,10	0,23
Griesheim	FT	0,75	2	0,49	0,37	0,18	0,10	0,10
Mainz	MZ	0,45	2	0,70	0,25	0,24	0,10	0,10
Hannover	HR	0,45	2	0,84	0,90	0,15	0,33	0,10
Oldenburg	OL	0,45	2	1,24	1,35	0,92	0,23	0,10
Münster	MS	0,45	2	0,90	0,13	0,10	0,12	0,06 2/
Mittelwerte (o. Ausreißer)				1,66	0,75	0,51	0,15	0,09
Standardabweichung (o. Ausreißer)				1,36	0,53	0,47	0,08	0,07

1/ Ausreißer
2/ Der Wert liegt unterhalb der Bestimmungsgrenze und ist mit der Hälfte der Bestimmungsgrenze angegeben

Tabelle 5 Versuch 2.3.1 1982

Produkt : Bavcor
Wirkstoff und Gehalt : 25 % Bitertanol
Kultur : Birne
Gesamtaufwandmenge : 1,1 – 2,3 kg Wirkstoff/ha

Versuchsort	Firma bzw. Institut	Aufwandmenge kg Produkt/ha	Zahl der Anwend.	Rückstand (mg/kg) Tage nach letzter Anwendung 0	7	10	14	21
Höfchen	BAY 1	0,38	12	1,38	1,33	0,69	1,07	0,82
Mainz	BAY 2	0,25	12	0,98	0,55	0,28	0,30	0,33
Mainz	BAY 3	0,50	12	0,63	0,42	0,34	0,27	0,25
Burscheid	BAY 4	0,75	12	1,65	1,20	0,98	0,97	0,57
Mainz	BAY 5	0,50	12	0,69	0,28	0,24	0,20	0,23
Burscheid	BAY 6	0,75	12	1,18	0,81	0,75	0,92	0,47
Mittelwerte				1,09	0,77	0,55	0,62	0,45
Standardabweichung				0,40	0,43	0,30	0,40	0,23

Tabelle 6 Versuch 2.3.2 1982

Produkt : Baycor
Wirkstoff und Gehalt : 25 % Bitertanol
Kultur : Apfel
Gesamtaufwandmenge : 1,1 - 2,3 kg Wirkstoff/ha

Versuchsort	Firma bzw. Institut	Aufwandmenge kg Produkt/ha	Zahl der Anwend.	Rückstand (mg/kg) Tage nach letzter Anwendung 0	7	10	14	21	
Monheim	BAY 1	0,75	12	0,26	0,20	0,18	0,17	0,13	
Mainz	BAY 2	0,75	12	1,12	0,51	0,52	0,65	0,43	
Mainz	BAY 3	0,75	12	1,75	1,06	0,96	0,97	0,50	
Höfchen	BAY 4	0,38	12	0,75	0,47	0,44	0,41	0,45	
Mainz	BAY 5	0,38	12	1,91	1,32	1,33	1,04	0,89	1/
Monheim	BAY 6	0,75	12	0,44	0,33	0,27	0,28	0,26	
Mittelwerte (o.Ausreißer)				1,04	0,65	0,62	0,59	0,35	
Standardabweichung (o.Ausreißer)				0,68	0,44	0,44	0,36	0,15	

1/ Ausreißer

Tabelle 7 Versuch 2.4.1 1982

Produkt : Gusathion MS
Wirkstoff und Gehalt : 25 % Azinphos-methyl (+ 7.5 % Demeton-S-methylsulfon)
Kultur : Birne
Gesamtaufwandmenge : 3,0 - 3,8 kg Wirkstoff/ha (Azinphos-methyl)

Versuchsort	Firma bzw. Institut	Aufwandmenge kg Produkt/ha	Zahl der Anwend.	Rückstand (mg/kg) Tage nach letzter Anwendung 0	21	28
Dubendorf	SPI	3,00	4	0,98	0,03	0,02
Burscheid	BAY 1	3,00	5	2,00	0,30	0,19
Monheim	BAY 2	3,00	5	0,18	0,07	0,01
Wackernheim	MZ	3,00	5	1,21	0,19	0,01
Hofheim	FT	3,00	5	0,77	0,27	0,29
Braunschweig	BBA	3,00	5	1,00	0,16	0,17
Hattersheim	HOE	3,00	4	1,70	0,61 1/	0,40
Mittelwerte (o. Ausreißer)				1,12	0,17	0,16
Standardabweichung (o. Ausreißer)				0,60	0,11	0,15

1/ Ausreißer

Tabelle 8 Versuch 2.4.2 1982

Produkt : Gusathion MS
Wirkstoff und Gehalt : 25 % Azinphos-methyl (+ 7.5 % Demeton-S-methylsulfon)
Kultur : Apfel
Gesamtaufwandmenge : 3,0 - 3,8 kg Wirkstoff/ha (Azinphos-methyl)

Versuchsort	Firma bzw. Institut	Aufwandmenge kg Produkt/ha	Zahl der Anwend.	Rückstand (mg/kg) Tage nach letzter Anwendung 0	21	28	
Immenstadt	SPI	3,00	4	0,40	0,15	0,05	
Hattersheim	HOE	3,00	4	1,30	0,52	0,21	
Monheim	BAY 1	3,00	5	0,85	0,01	0,01	
Burscheid	BAY 2	3,00	5	3,22	0,43	0,22	
Wackernheim	MZ	3,00	5	1,25	0,36	0,23	
Hofheim	FT	3,00	5	2,04	0,75	0,72	1/
Braunschweig	BBA	3,00	5	1,83	0,43	0,34	
Mittelwerte (o. Ausreißer)				1,56	0,38	0,18	
Standardabweichung (o. Ausreißer)				0,92	0,24	0,12	

1/ Ausreißer

Tabelle 9 Versuch 2.5.1 1982

Produkt : Delan flussig
Wirkstoff und Gehalt : 233 g/l Dithianon
Kultur : Birne
Gesamtaufwandmenge : 3,6 - 6,3 kg Wirkstoff/ha

Versuchsort	Firma bzw. Institut	Aufwandmenge kg Produkt/ha	Zahl der Anwend.	Rückstand (mg/kg) Tage nach letzter Anwendung 0	14	21
Neuenhain	FT 2	2,25	8	4,70	2,80	2,40
Ahrweiler	SCH	2,25	7	1,14	0,48	0,42
Gau-Algesheim	CME 1	3.00(2.25)	6	1,30	0,49	0,37
Gau-Algesheim	CME 2	3.00(2.25)	6	0,82	0,35	0,27
Bühl	CGA 1	2,25	7	1,88	1,59	1,18
Murg	CGA 2	2,25	7	0,57	0,47	0,27
Wackernheim	MZ	2,25	12	3,70 1/	1,00	0,90
Hofheim	FT 1	2,25	12	1,00	1,40	1,10
Dossenheim	PO	2,25	12	1,50	0,60	1,00
Mittelwerte (o. Ausreißer)				1,85	0,80	0,69
Standardabweichung (o. Ausreißer)				1,41	0,47	0,39

1/ Ausreißer

Tabelle 10 Versuch 2.5.2 1982

Produkt : Delan flüssig
Wirkstoff und Gehalt : 233 g/l Dithianon
Kultur : Apfel
Gesamtaufwandmenge : 3,6 - 6,3 kg Wirkstoff/ha

Versuchsort	Firma bzw. Institut	Aufwandmenge kg Produkt/ha	Zahl der Anwend.	Rückstand (mg/kg) Tage nach letzter Anwendung 0	14	21
Murg	CGA 1	2,25	7	1,09	0,87	0,36
Bühl	CGA 2	2,25	7	0,85	0,38	0,77
Ahrweiler	SCH	2,25	7	0,73	0,45	0,25
Ingelheim	CME 1	2,25	7	0,80	0,35	0,30
Ingelheim	CME 2	2,25	7	0,89	0,52	0,38
Wackernheim	MZ	2,25	12	2,60	2,80	2,40
Hofheim	FT 1	2,25	12	3,20	2,10	2,30
Dossenheim	PO	2,25	12	0,60	0,70	0,40
Frankfurt - Rödelheim	FT 3	2,25	8	3,40	2,00	---
Mittelwerte				1,57	1,13	0,90
Standardabweichung				1,15	0,92	0,91

Tabelle 11 Versuch 2.6.1 1984

Produkt	:	Gusathion MS
Wirkstoff und Gehalt	:	Azinphos-methyl (25 %) - analysiert
		Demeton-S-methylsulfon (7,5 %) - größtenteils nicht analysiert
Kultur	:	Mirabelle
Aufwandmenge	:	0,75 g Azinphos-methyl/ha und Applikation
Behandlungen	:	3
Gesamtaufwandmenge	:	2,25 kg/ha

Versuchsort	Firma bzw. Institut	Rückstand (mg/kg) Tage nach letzter Anwendung 0	14	28
Horneburg	ICI	1,80	0,20	0,10
Bruchsal	BASF	0,18	0,11	0,06
Heidesheim	BAY	1,50	0,40	0,21
Algesheim	CME	1,02	0,35	0,21
Bornheim	HOE	1,10	0,31	0,08
Deisendorf	SPI, URA	2,00	0,36	0,13
Neuenhain	FT	0,75	0,30	0,09
Mittelwerte		1,19	0,29	0,13
Standardabweichung		0,63	0,10	0,06

Tabelle 12 Versuch 2.6.2 1984

Produkt	:	Gusathion MS
Wirkstoff und Gehalt	:	Azinphos-methyl (25 %) - analysiert
		Demeton-S-methylsulfon (7,5 %) - größtenteils nicht analysiert
Kultur	:	Pflaume
Aufwandmenge	:	0,75 g Azinphos-methyl/ha und Applikation
Behandlungen	:	3
Gesamtaufwandmenge	:	2,25 kg/ha

Versuchsort	Firma bzw. Institut	Rückstand (mg/kg) Tage nach letzter Anwendung 0	14	28
Horneburg	ICI	1,30	0,30	0,05
Neidesheim	BAY	0,98	0,66	0,17
Heidesheim	BAY	1,30	0,57	0,04
Algesheim	CME	0,56	0,26	0,17
Algesheim	CME	3,92	0,61	0,12
Ahrweiler	SCH	---	1,00	0,50
Gauweiler	GO	---	0,58	0,11
Bielefeld	IPS AB	1,37	0,44	0,17
Jork	HR	2,56	1,41 1/	0,84 1/
Braunschweig	BBA-FC	1,70	0,15	0,03
Gauweiler	GO	---	0,12	0,03
Mittelwerte (o.Ausreißer)		1,71	0,47	0,14
Standardabweichung (o.Ausreißer)		1,06	0,27	0,14

1/ Ausreißer

Tabelle 13 Versuch 2.6.3 1984

Produkt	:	Gusathion MS
Wirkstoff und Gehalt	:	Azinphos-methyl (25 %) - analysiert
		Demeton-S-methylsulfon (7,5 %) - größtenteils nicht analysiert
Kultur	:	Zwetsche
Aufwandmenge	:	0,75 g Azinphos-methyl/ha und Applikation
Behandlungen	:	3
Gesamtaufwandmenge	:	2,25 kg/ha

Versuchsort	Firma bzw. Institut	Rückstand (mg/kg) Tage nach letzter Anwendung 0	14	28
Horneburg	ICI	0,30	0,10	0,05
Bruchsal-Heidelsheim	BAS	0,33	0,17	0,07
Heidesheim	BAY	0,59	0,25	0,16
Ingelheim	CME	1,19	0,60	0,27
Ingelheim	CME	1,67	0,61	0,12
Alfter	HOE	0,24	0,05	0,02
Ahrweiler	SCH	0,60	0,10	0,05
Deisendorf	SPI, URA	1,10	0,32	0,03
Gauweiler	GO	---	0,05	0,03
Frankfurt	FT	0,72	0,32	0,03
Bielefeld	IPS AB	0,50	0,32	0,14
Jork	HR	3,32 1/	2,18 1/	0,49 1/
Braunschweig	BBA-FC	0,32	0,20	0,22
Perl	BS	0,44	0,13	0,24
Gauweiler	GO	0,21	0,07	0,03
Mittelwerte (o. Ausreißer)		0,63	0,24	0,10
Standardabweichung (o. Ausreißer)		0,44	0,19	0,09

1/ Ausreißer

Tabelle 14 Versuch 2.6.4 1984

Produkt	:	Gusathion MS
Wirkstoff und Gehalt	:	Azinphos-methyl (25 %) - analysiert
		Demeton-S-methylsulfon (7,5 %) - größtenteils nicht analysiert
Kultur	:	Sauerkirsche
Aufwandmenge	:	0,75 kg Azinphos-methyl/ha und Applikation
Behandlungen	:	3
Gesamtaufwandmenge	:	2,25 kg/ha

Versuchsort	Firma bzw. Institut	Rückstand (mg/kg) Tage nach letzter Anwendung 0	14	28
Horneburg	ICI	4,90	0,10	0,05
Gronau	BAS	2,41	0,24	0,26
Burscheid	BAY	3,70	0,16	0,06
Schwabenheim	CME	3,07	0,13	0,03
Bornheim	HOE	3,60	0,23	0,06
Friedrichshafen	SPI, URA	3,40	0,64	0,01
Gauweiler	GO	4,33	1,58 1/	0,13
Frankfurt	FT	5,44	0,39	0,20
Münster	IPS AB	2,69	0,49	0,18
Mainz-Drais	MZ	2,81	0,03	0,03
Jork	HR	2,27	0,75	0,26
Braunschweig	BBA-FC	2,54	0,45	0,09
Perl	BS	1,29	0,10	0,08
Dossenheim	BBA-O	1,98	0,15	0,03
Mittelwerte (o. Ausreißer)		3,17	0,30	0,11
Standardabweichung (o. Ausreißer)		1,15	0,23	0,09

Tabelle 15 Versuch 2.7.1 1984

Produkt	:	Thiodan 35 flüssig
Wirkstoff und Gehalt	:	Endosulfan
Kultur	:	Schnittsalat
Aufwandmenge	:	0,21 kg Wirkstoff/ha und Applikation
Behandlungen	:	2
Gesamtaufwandmenge	:	0,42 kg Wirkstoff/ha

Versuchsort	Firma bzw. Institut	Rückstand (mg/kg) Tage nach letzter Anwendung 0	7	14
Hattersheim	BAS	4,84	0,92	0,25
Monheim	BAY	0,18	5,10 1/	0,41
Schwabenheim	CME	3,00	0,36	0,11
Hattersheim	HOE	2,83	0,35	0,04
Les Barges	CGD	9,90	0,60	0,04
Steinfeld	ICI	5,10	0,18	0,07
Niederhassel	GO	6,87	0,57	0,24
München	MN	0,24	0,32	0,04
Büttelborn	FT	4,46	0,78	0,31
Münster	IPS AB	4,23	0,24	0,38
Oldenburg	OL	7,56	0,47	0,10
Hürth	BBA-G	6,25	1,50	0,68 1/
Braunschweig	BBA-FC	10,28	1,04	0,30
Mittelwerte (o. Ausreißer)		5,06	0,61	0,19
Standardabweichung (o. Ausreißer)		3,15	0,39	0,14

1/ Ausreißer

Tabelle 16 Versuch 2.7.2 1984

Produkt : Thiodan 35 flüssig
Wirkstoff und Gehalt : Endosulfan
Kultur : Bindesalat
Aufwandmenge : 0,211 kg Wirkstoff/ha und Applikation
Behandlungen : 2
Gesamtaufwandmenge : 0,42 kg Wirkstoff/ha

Versuchsort	Firma bzw. Institut	Rückstand (mg/kg) Tage nach letzter Anwendung 0	7	14
Limburgerhof	BAS	9,91 1/	1,30 1/	0,49
Monheim	BAY	1,97	0,29	0,04
Schwabenheim	CME	4,30	0,28	0,07
Hattersheim	HOE	1,28	0,58	0,04
Les Barges	CGD	2,60	0,42	0,03
Steinfeld	ICI	1,25	0,30	0,11
Bonn	GO	3,06	0,59	0,16
München	MN	1,94	0,40	0,10
Frankfurt	FT	2,37	0,84	0,42
Münster	IPS AB	1,27	0,39	0,40
Oldenburg	OL	1,98	0,48	0,24
Lübeck	KI	1,59	0,57	0,17
Braunschweig	BBA-FC	3,58	0,46	0,24
Mittelwerte (o. Ausreißer)		2,27	0,47	0,19
Standardabweichung (o. Ausreißer)		0,97	0,16	0,16

1/ Ausreißer

Tabelle 17 Versuch 2.7.3 1984

Produkt	:	Thiodan 35 flüssig
Wirkstoff und Gehalt	:	Endosulfan
Kultur	:	Mangold
Aufwandmenge	:	0,211 kg Wirkstoff/ha und Applikation
Behandlungen	:	2
Gesamtaufwandmenge	:	0,42 kg Wirkstoff/ha

Versuchsort	Firma bzw. Institut	Rückstand (mg/kg) Tage nach letzter Anwendung 0	7	14
Monheim	BAY	4,96	0,38	0,07
Schwabenheim	CME	1,69	0,24	0,05
Hattersheim	HOE	2,93	0,50	0,17
Les Barges	CGD	5,80	0,90	0,07
Kremper Rhin	SPI, URA	3,10	0,50	0,29
Niederhassel	GO	3,50	0,71	0,24
München	MN	5,46	0,65	0,14
Büttelborn	FT	3,26	0,51	0,67
Münster	IPS AB	6,36	1,74 1/	1,33 1/
Oldenburg	OL	5,44	0,38	0,11
Hürth	BBA-G	4,83	0,30	0,31
Braunschweig	BBA-FC	5,03	0,99	0,69
Mittelwerte (o. Ausreißer)		4,36	0,55	0,26
Standardabweichung (o. Ausreißer)		1,42	0,24	0,23

1/ Ausreißer

Tabelle 18 Versuch 2.7.4 1984

Produkt : Thiodan 35 flüssig
Wirkstoff und Gehalt : Endosulfan
Kultur : Zuckerhutsalat
Aufwandmenge : 0,211 kg Wirkstoff/ha und Applikation
Behandlungen : 2
Gesamtaufwandmenge : 0,42 kg Wirkstoff/ha

Versuchsort	Firma bzw. Institut	Rückstand (mg/kg) Tage nach letzter Anwendung 0	7	14
Limburgerhof	BAS	1,48	0,94	0,11
Schwabenheim	CME	6,20	1,50	0,35
Hattersheim	HOE	1,61	0,32	0,04
Les Barges	CGD	9,00	0,53	0,02
Bonn	GO	14,60 1/	1,46	0,62
München	MN	1,01	0,24	0,02
Frankfurt	FT	1,00	0,30	0,18
Münster	IPS AB	1,76	0,54	0,18
Oldenburg	OL	5,25	0,87	0,27
Mainz	MZ	1,70	0,65	0,30
Lübeck	KI	3,07	0,51	0,35
Hürth	BBA-G	3,85	0,52	0,54
Braunschweig	BBA-FC	2,63	0,78	0,35
Mittelwerte (o.Ausreißer)		3,21	0,71	0,26
Standardabweichung (o.Ausreißer)		2,47	0,40	0,19

1/ Ausreißer

Tabelle 19 Versuch 2.7.5 1984

Produkt	:	Thiodan 35 flüssig
Wirkstoff und Gehalt	:	Endosulfan
Kultur	:	Spinat
Aufwandmenge	:	0,211 kg Wirkstoff/ha und Applikation
Behandlungen	:	2
Gesamtaufwandmenge	:	0,42 kg Wirkstoff/ha

Versuchsort	Firma bzw. Institut	Rückstand (mg/kg) Tage nach letzter Anwendung 0	7	14	
Fussgönheim	AGR	6,82	1,55	0,64	
Limburgerhof	BAS	3,03	1,16	0,31	
Monheim	BAY	6,73	1,07	0,64	
Schwabenheim	CME	1,40	0,14	0,08	
Gernsheim	HOE	4,50	2,60	0,97	
Les Barges	CGD	8,00	0,49	0,02	
Babenheim	RST	10,55	1,72	0,75	
Babenheim	SPI, URA	10,30	0,43	0,19	
Niederhassel	GO	2,69	0,95	0,61	
Manching	MN	9,95	1,72	0,43	
Büttelborn	FT	5,10	1,99	1,03	
Münster	IPS AB	1,04	0,33	0,13	
Oldenburg	OL	4,14	0,69	4,40	1/
Kiel	KI	5,39	1,58	1,52	
Berlin	BW	2,57	0,43	0,57	
Hürth	BBA-G	3,71	0,72	0,39	
Braunschweig	BBA-FC	8,97	1,50	0,73	
Stuttgart	SL	9,49	1,20	0,50	
Mittelwerte (o. Ausreißer)		5,80	1,13	0,56	
Standardabweichung (o. Ausreißer)		3,16	0,67	0,38	

1/ Ausreißer

Tabelle 20 Versuch 2.7.6 1984

Produkt : Thiodan 35 flüssig
Wirkstoff und Gehalt : Endosulfan
Kultur : Eissalat
Aufwandmenge : 0,211 kg Wirkstoff/ha und Applikation
Behandlungen : 2
Gesamtaufwandmenge : 0,42 kg Wirkstoff/ha

Versuchsort	Firma bzw. Institut	Rückstand (mg/kg) Tage nach letzter Anwendung 0	7	14
Limburgerhof	BAS	0,67	0,04	0,03
Monheim	BAY	2,06	0,11	0,03
Schwabenheim	CME	5,40	0,15	0,01
Hattersheim	HOE	2.40	0.19	0.05
Les Barges	CGD	2,90	0,12	0,01
Steinfeld	ICI	1,12	0,09	0,03
Kremper Rhin	SPI, URA	2,40	0,24	0,02
Bonn	GO	5.36	0.36	0.08
München	MN	1.69	0.23	0.04
Frankfurt	FT	2,19	0.43	0.13
Münster	IPS AB	1,29	0,33	0,08
Oldenburg	OL	2,56	0,29	0,02
Mainz	MZ	3,34	0,28	0,08
Hannover	HR	5,84	0,18	0,13
Berlin	BW	3,25	0,48	0.06
Hürth	BBA-G	1,52	0,23	0,08
Braunschweig	BBA-FC	3,86	0,39	0,48 1/
Mittelwert (o. Ausreißer)		2,82	0,24	0,06
Standardabweichung (o. Ausreißer)		1,54	0,13	0,04

1/ Ausreißer

Tabelle 21 Versuch 2.7.7 1984

Produkt	:	Thiodan 35 flüssig
Wirkstoff und Gehalt	:	Endosulfan
Kultur	:	Endivie
Aufwandmenge	:	0,211 kg Wirkstoff/ha und Applikation
Behandlungen	:	2
Gesamtaufwandmenge	:	0,42 kg Wirkstoff/ha

Versuchsort	Firma bzw. Institut	Rückstand (mg/kg) Tage nach letzter Anwendung 0	7	14
Limburgerhof	BAS	0,91	0,43	0,15
Monheim	BAY	2,40	1,00	0,19
Schwabenheim	CME	4,30	0,78	0,39
Gernsheim	HOE	3,04	0,49	0,34
Les Barges	CGD	4,20	0,89	0,04
Steinfeld	ICI	4,86	0,90	0,27
Fussgönheim	SPI, URA	2,90	2,70 1/	0,20
Bonn	GO	4,93	0,99	0,47
München	MN	1,61	0,37	0,02
Frankfurt	FT	1,49	0,16	0,29
Münster	IPS AB	2,85	0,76	0,39
Oldenburg	OL	4,88	0,62	0,23
Mainz	MZ	1,44	1,36	0,67
Lübeck	KI	3,92	1,28	0,53
Hannover	HR	4,05	0,23	0,46
Hürth	BBA-G	1,91	0,20	0,28
Braunschweig	BBA-FC	1,21	0,45	0,19
Stuttgart	SL	2,26	0,77	0,31
Mittelwerte (o. Ausreißer)		2,95	0,69	0,30
Standardabweichung (o. Ausreißer)		1,37	0,36	0,17

1/ Ausreißer

Tabelle 22 Versuch 2.7.8 1984

Produkt : Thiodan 35 flüssig
Wirkstoff und Gehalt : Endosulfan
Kultur : Kopfsalat
Aufwandmenge : 0,211 kg Wirkstoff/ha und Applikation
Behandlungen : 2
Gesamtaufwandmenge : 0,42 kg Wirkstoff/ha

Versuchsort	Firma bzw. Institut	Rückstand (mg/kg) Tage nach letzter Anwendung 0	7	14
Fussgönheim	AGR	0,44	0,03	0,03
Limburgerhof	BAS	4,72	0,61	0,07
Monheim	BAY	2,50	0,40	0,04
Schwabenheim	CME	1,60	0,63	0,44
Hattersheim	HOE	2,62	0,29	0,03
Les Barges	CGD	6,00	0,41	0,04
Steinfeld	ICI	2,52	0,52	0,30
Kremper Rhin	SPI, URA	4,20	0,30	0,17
Bonn	GO	11,62 1/	1,52	0,66
München	MN	3,59	0,36	0,15
Frankfurt	FT	3.66	2.36	0.47
Münster	IPS AB	8.97	1.71	0.11
Oldenburg	OL	5.07	0.70	0.19
Mainz	MZ	3.71	0.99	0.45
Kiel	KI	1,38	0,42	0,15
Hannover	HR	5.21	0.55	0.41
Berlin	BW	1,11	0,49	0,13
Hürth	BBA-G	4,66	0,71	0,79
Braunschweig	BBA-FC	6.00	0.60	0.24
Stuttgart	SL	6,26	1,17	0,89
Saar Louis	SB	6,11	2,43	0,13
Mittelwerte (o.Ausreißer)		4,02	0,82	0,28
Standardabweichung (o.Ausreißer)		2,13	0,66	0,26

1/ Ausreißer

Steinobst: Azinphos-methyl, Tag 28				
		Mittel	MW+S	W+N
Mirabelle		0,126	0,187	0,334
Pflaume		0,139	0,279	0,546
Zwetsche		0,104	0,192	0,334
Sauerkirsche		0,105	0,191	0,331
Gesamt		0,124	0,233	0,367
Blattgemüse: Endosulfan, Tag 14				
Schnittsalat		0,191	0,33	0,572
Bindesalat		0,193	0,349	0,61
Mangold		0,255	0,483	0,896
Zuckerhutsalat		0,256	0,446	0,763
Spinat		0,559	0,942	1,511
Eissalat		0,055	0,094	0,152
Endivie		0,301	0,468	0,709
Kopfsalat		0,28	0,535	0,885
Gesamt (alle)		0,277	0,546	0,874
Gesamt (o. Eissalat/Spinat)		0,258	0,459	0,703
Rosenkohl (R) / Grünkohl (G) bzw. Apfel (A) / Birne (B):				
Dimethoat R Tag 14		0,084	0,144	0,287
Dimethoat G Tag 14		0,234	0,396	0,786
Pirimicarb R Tag 7		0,092	0,172	0,317
Pirimicarb G Tag 7		0,147	0,231	0,377
Bitertanol A Tag 14		0,587	0,949	1,93
Bitertanol B Tag 14		0,622	1,026	2,121
Azinphos-methyl A Tag 28		0,177	0,3	0,635
Azinphos-methyl B Tag 28		0,156	0,308	0,675
Dithianon A Tag 21		0,895	1,807	3,802
Dithianon B Tag 21		0,689	1,081	1,939

Tabelle 23: Überlappungsbereiche und Rückstandsobergrenzen

- Verfahren für normalverteilte Daten

Mittel = Mittelwert der Rückstandsergebnisse (ohne Ausreißer)
MW + S = Mittelwert + Standardabweichung (Ein-Sigma-Grenze)
W + N = Berechnung des maximalen Rückstandes nach Weinmann + Nolting, 1981

Steinobst: Azinphos-methyl, Tag 28				
		Median	O.Quartil	2*Quartil
Mirabelle		0,10	0,21	0,42
Pflaume		0,12	0,17	0,34
Zwetsche		0,07	0,22	0,44
Sauerkirsche		0,07	0,185	0,37
Gesamt		0,09	0,18	0,36
Blattgemüse: Endosulfan, Tag 14				
Schnittsalat		0,24	0,345	0,69
Bindesalat		0,16	0,32	0,64
Mangold		0,205	0,58	1,16
Zuckerhutsalat		0,27	0,35	0,7
Spinat		0,59	0,805	1,61
Eissalat		0,05	0,08	0,16
Endivie		0,285	0,408	0,815
Kopfsalat		0,17	0,445	0,89
Gesamt (alle)		0,19	0,41	0,82
Gesamt (o. Eissalat/Spinat)		0,235	0,39	0,78
Rosenkohl (R) / Grünkohl (G) bzw. Apfel (A) / Birne (B):				
Dimethoat R Tag 14		0,05	0,15	0,3
Dimethoat G Tag 14		0,255	0,455	0,91
Pirimicarb R Tag 7		0,06	0,15	0,3
Pirimicarb G Tag 7		0,12	0,255	0,51
Bitertanol A Tag 14		0,53	0,988	1,975
Bitertanol B Tag 14		0,61	0,995	1,99
Azinphos-methyl A Tag 28		0,22	0,34	0,68
Azinphos-methyl B Tag 28		0,17	0,29	0,58
Dithianon A Tag 21		0,39	1,918	3,835
Dithianon B Tag 21		0,9	1,14	2,28

Tabelle 24: Überlappungsbereich und Rückstandsobergrenzen

- Verteilungs-freies Verfahren

Median = Mittlerer Wert einer Zahlenreihe
O.Quartil = Oberes Quartil ≙ 75 % Quartil
2xQuartil = Das doppelte des oberen Quartils

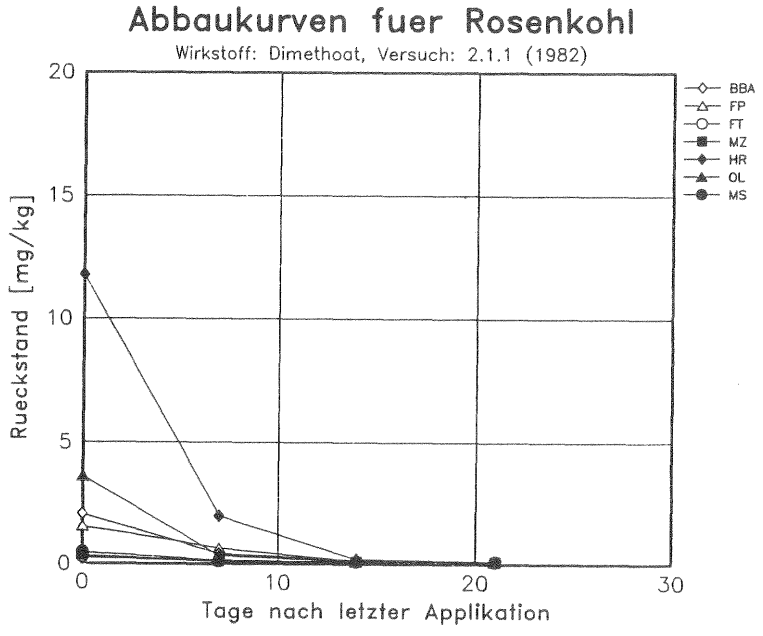


Abbildung 1
Werte in Tabelle 1

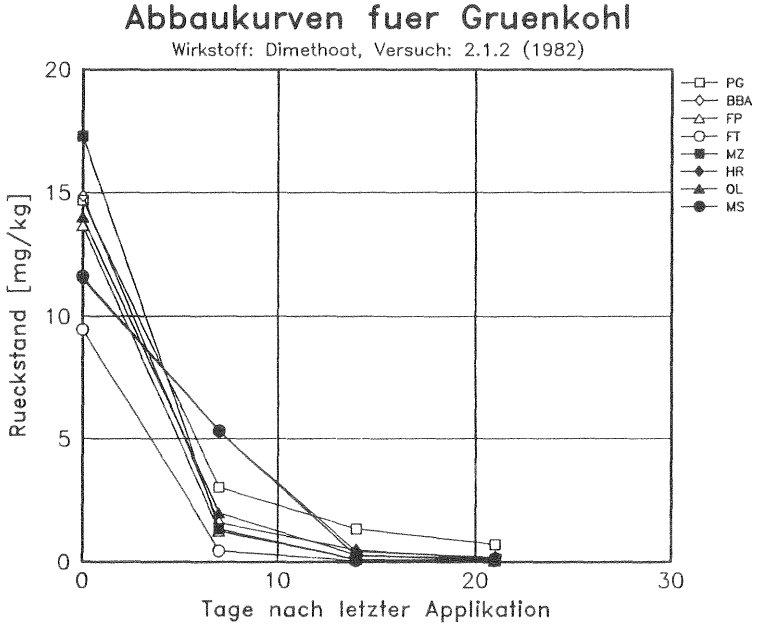
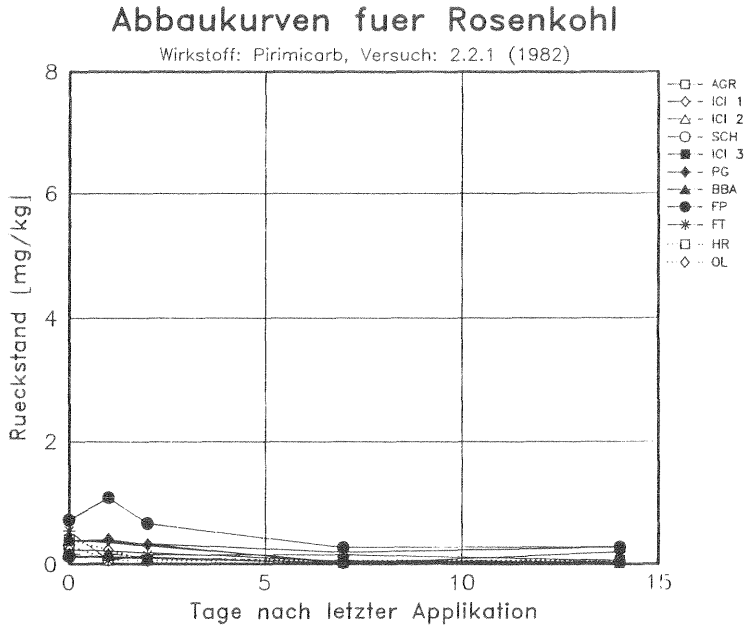
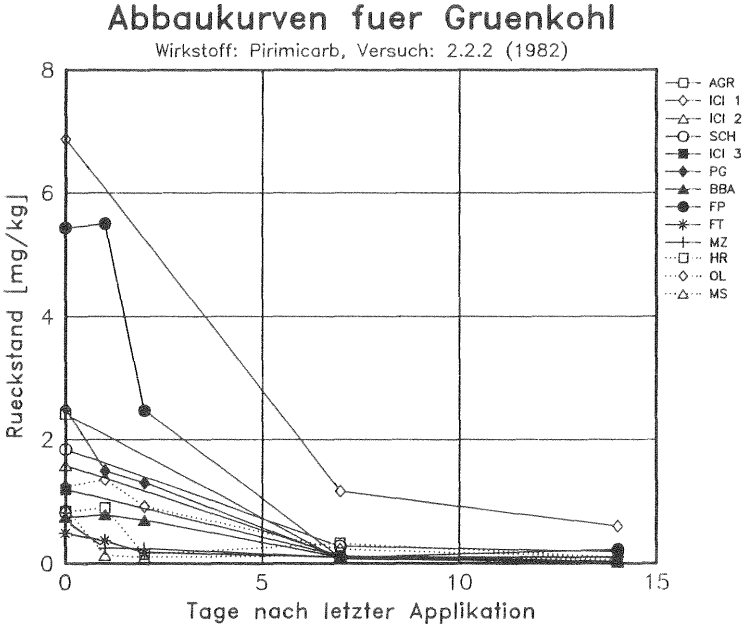


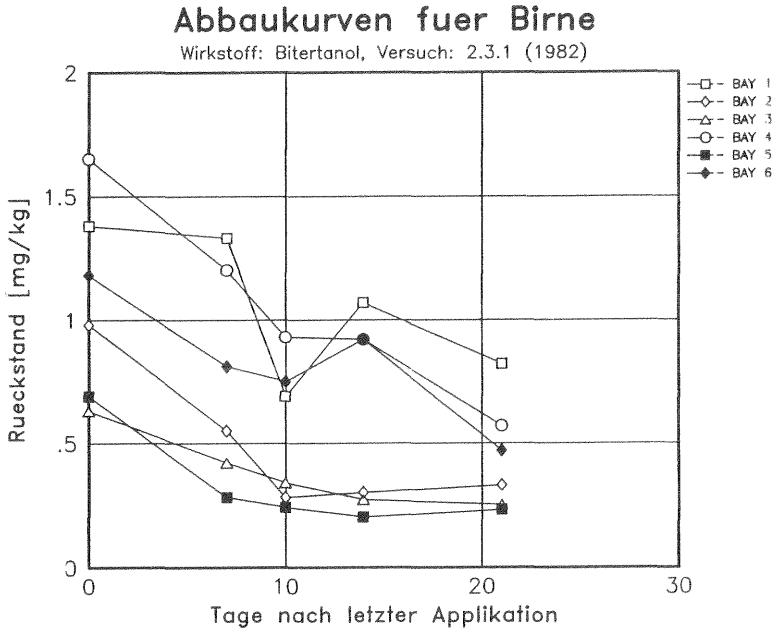
Abbildung 2
Werte in Tabelle 2



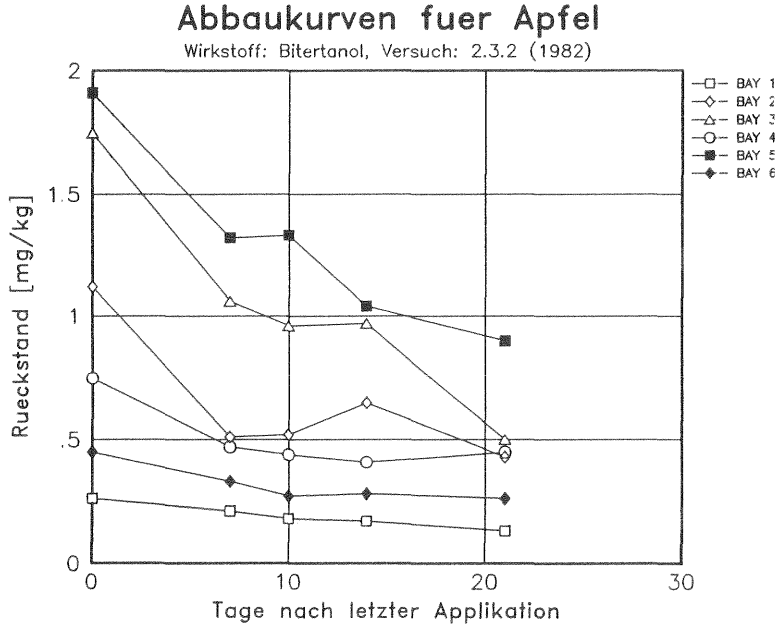
bbildung 3
erte in Tabelle 3



bbildung 4
erte in Tabelle 4



bildung 5
rte in Tabelle 5



bbildung 6
erte in Tabelle 6

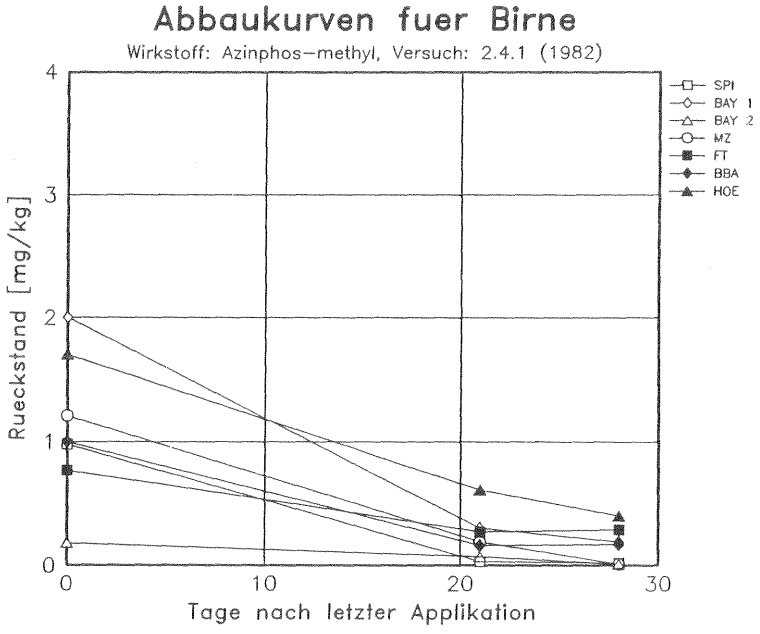


Abbildung 7
Werte in Tabelle 7

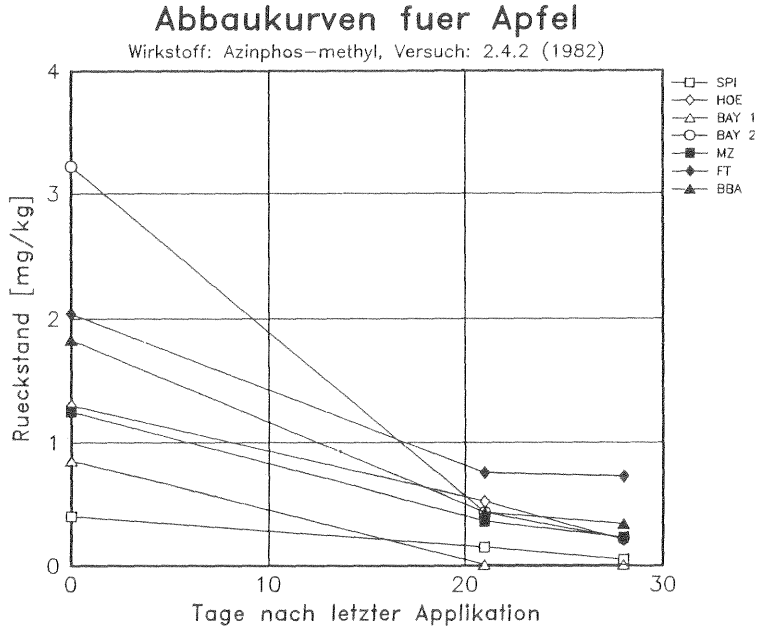


Abbildung 8
Werte in Tabelle 8

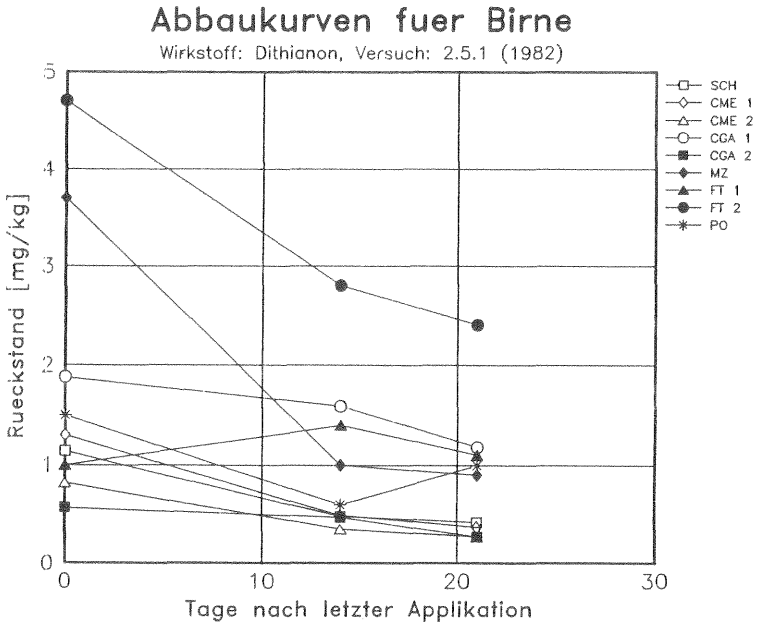


Abbildung 9
Werte in Tabelle 9

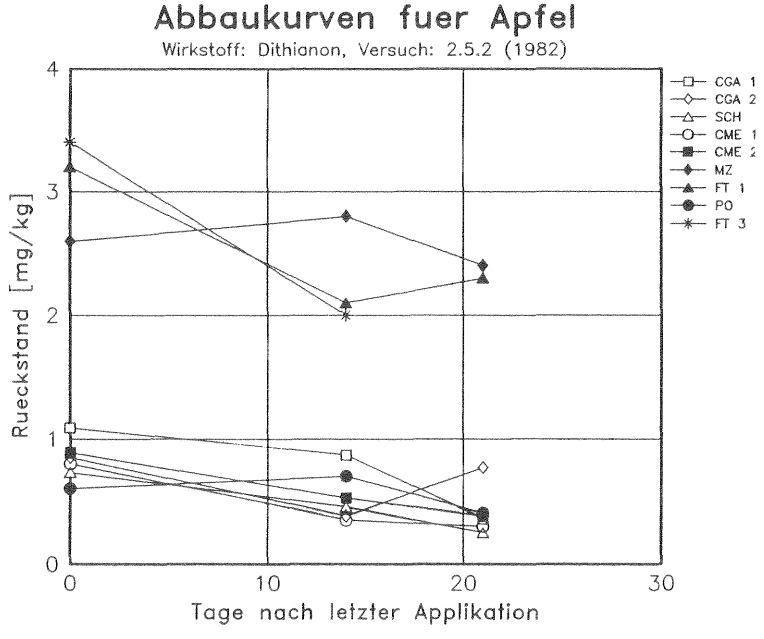


Abbildung 10
Wert in Tabelle 10

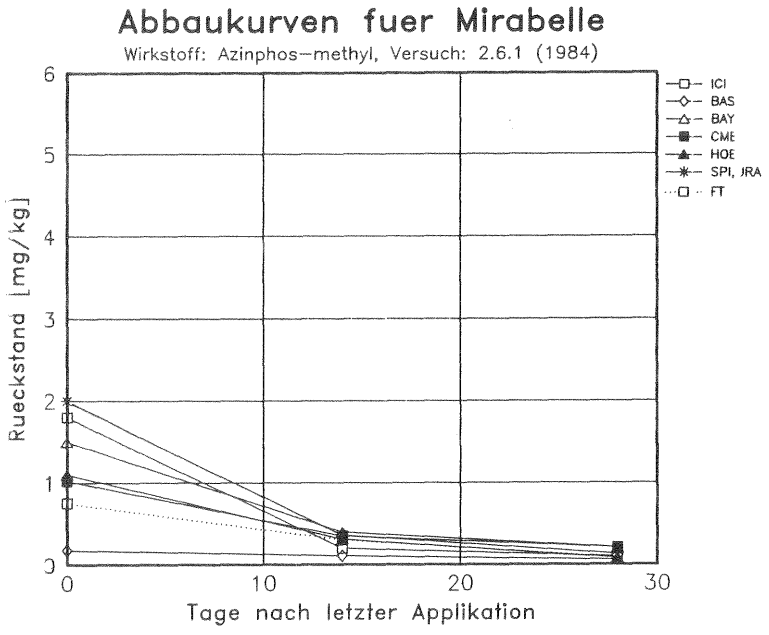


Abb ldung 11
Wer, in Tabelle 11

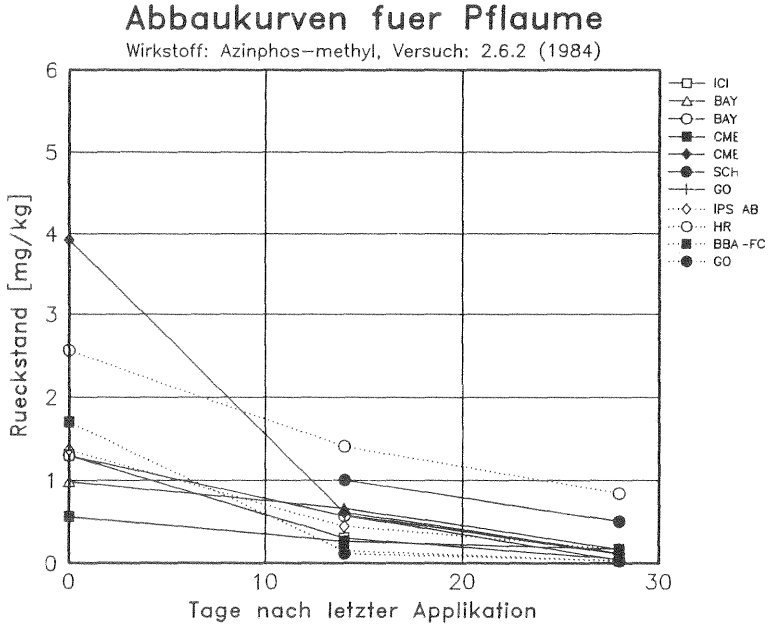


Abb ldung 12
Wer in Tabelle 12

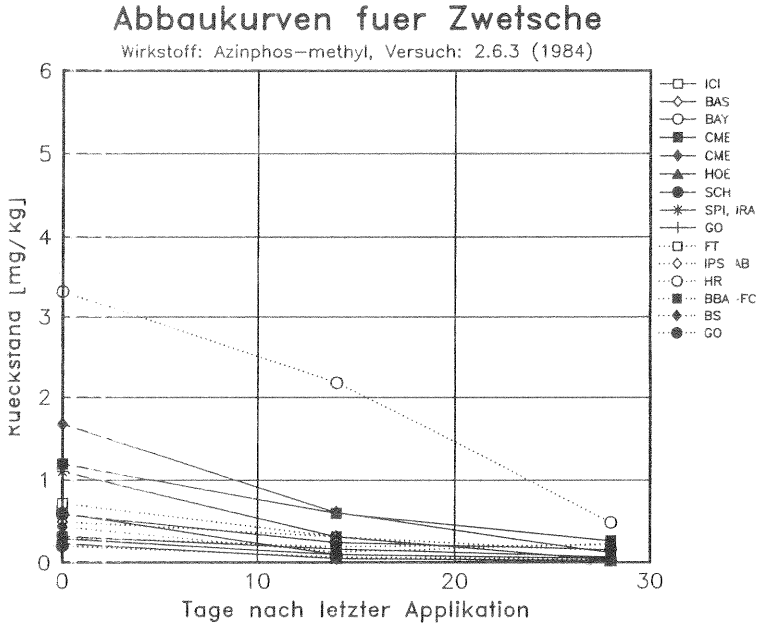


Abbildung 13
Wert in Tabelle 13

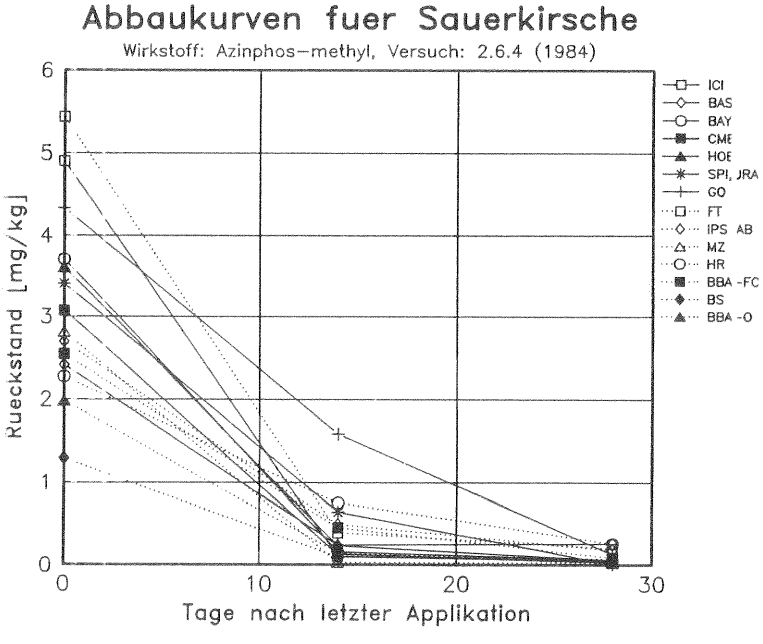


Abbildung 14
Wert in Tabelle 14

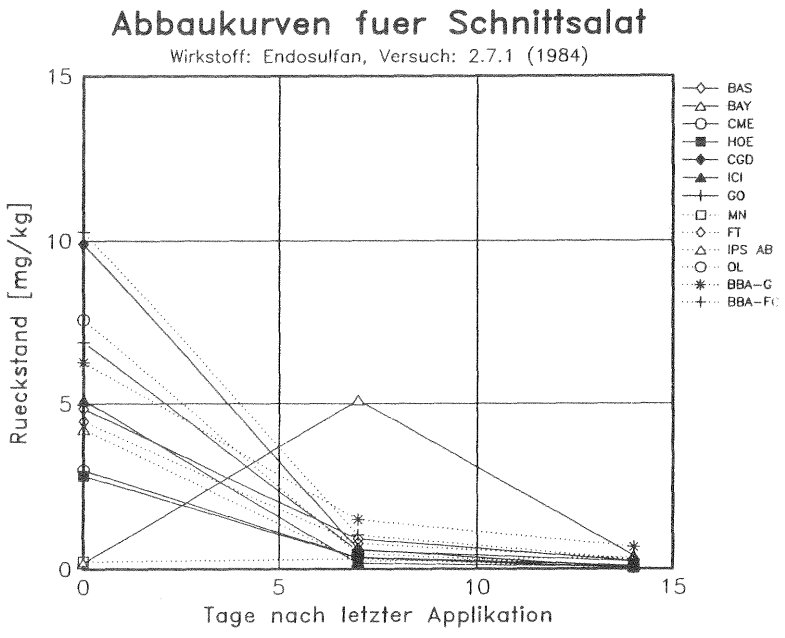


Abbildung 15
Wert in Tabelle 15

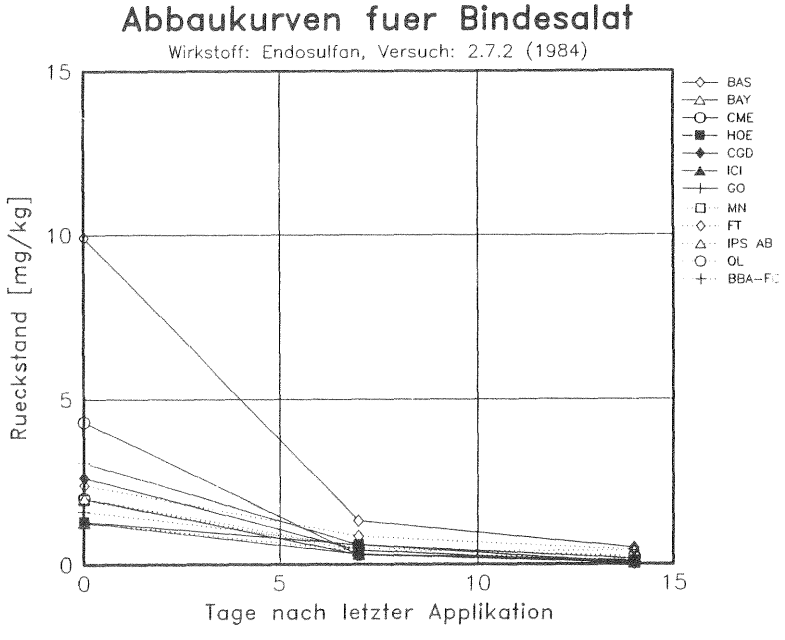


Abbildung 16
Wert in Tabelle 16

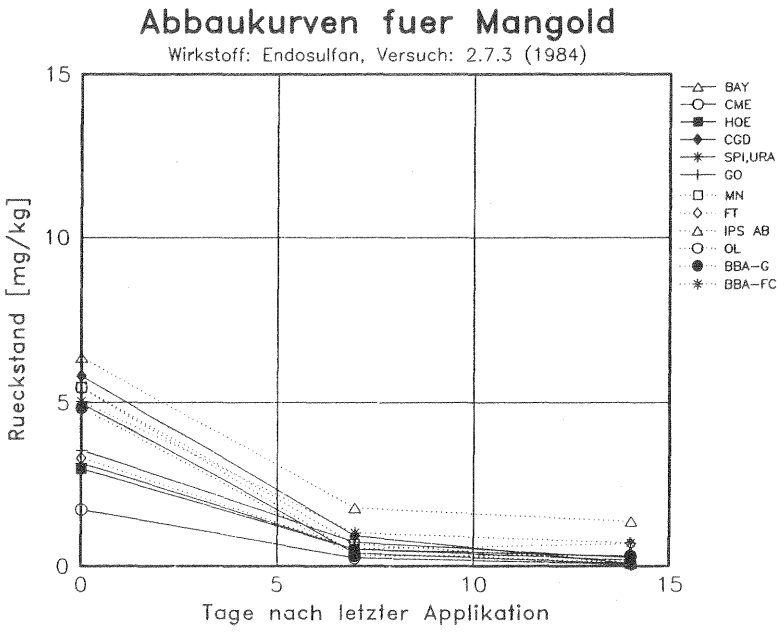


Abbildung 17
Werte in Tabelle 17

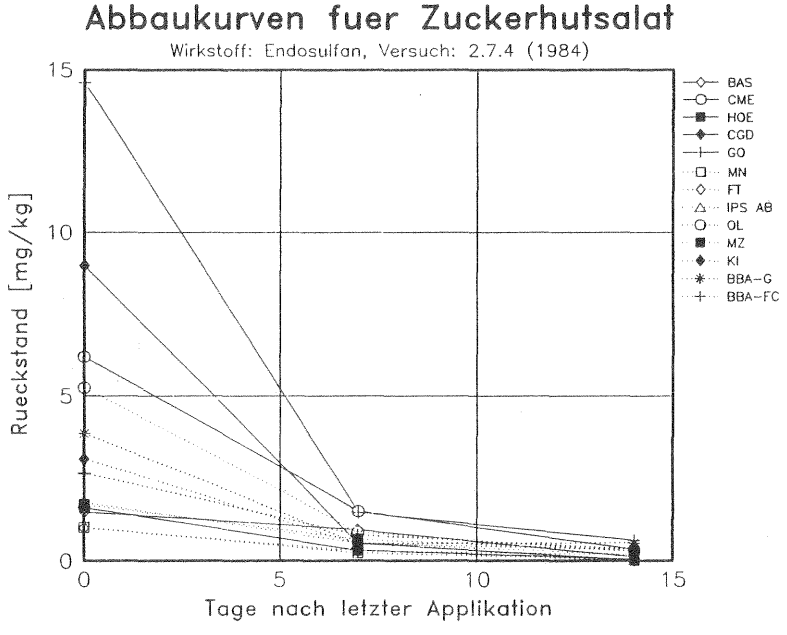


Abbildung 18
Werte in Tabelle 18

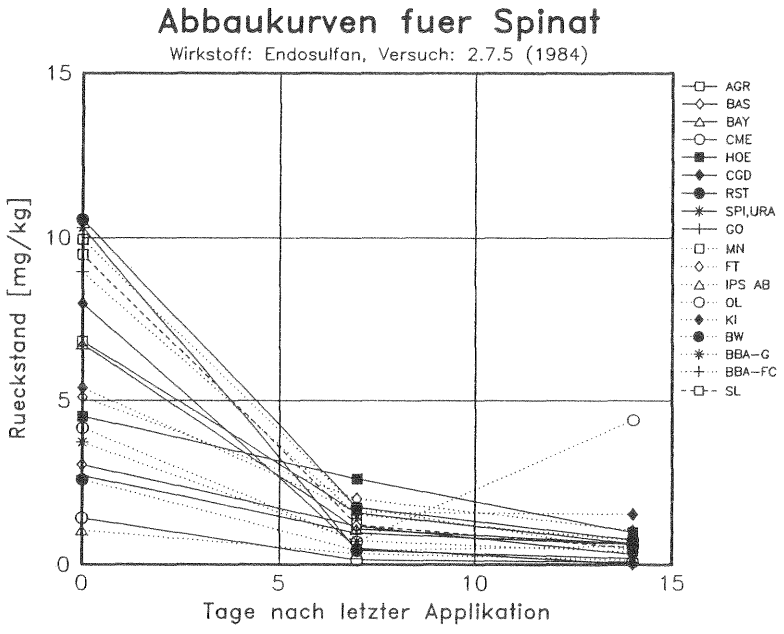


Abbildung 19
Werte in Tabelle 19

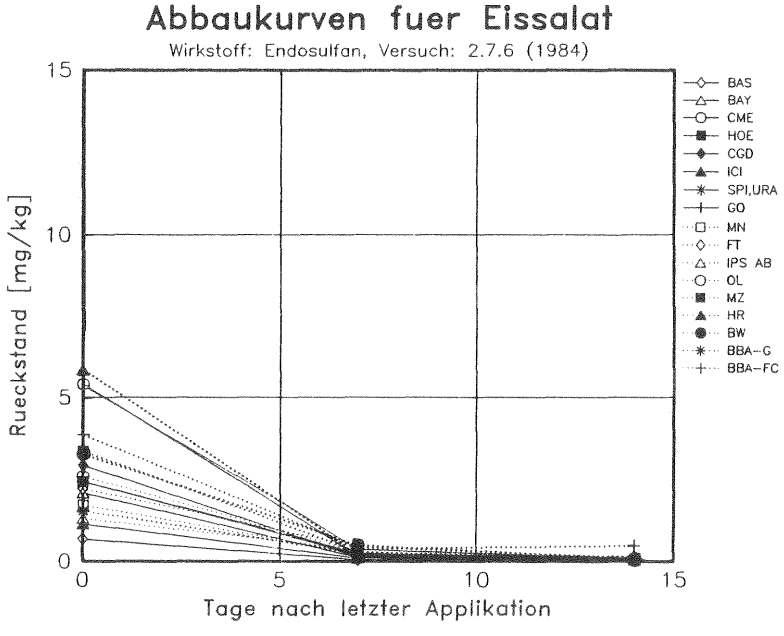


Abbildung 20
Werte in Tabelle 20

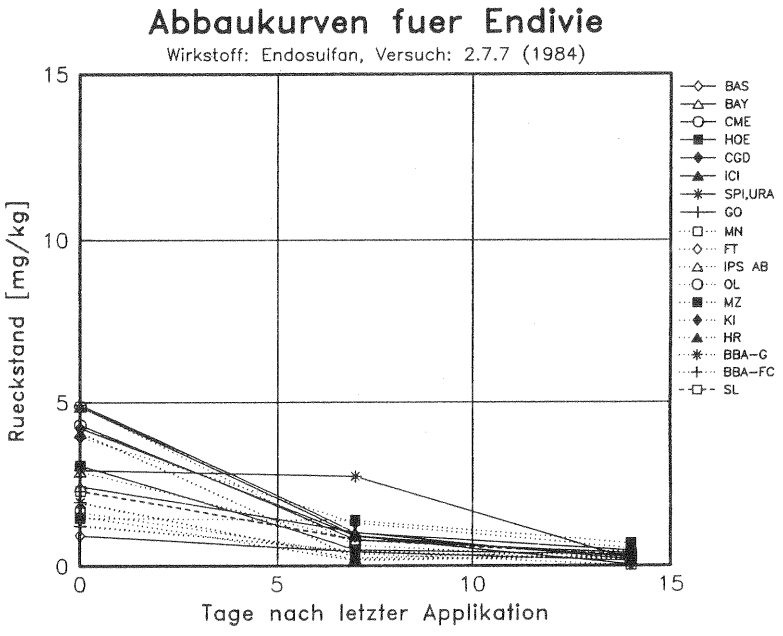


Abbildung 21
Werte in Tabelle 21

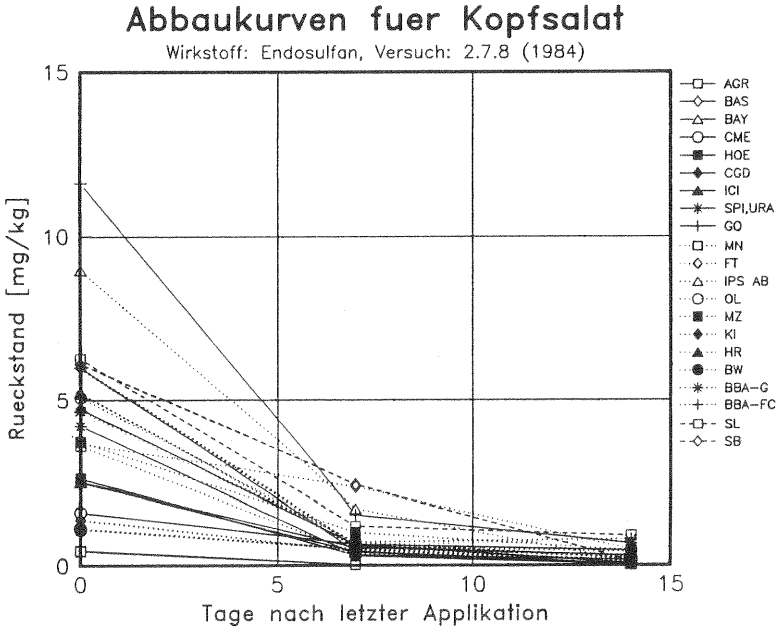


Abbildung 22
Werte in Tabelle 22

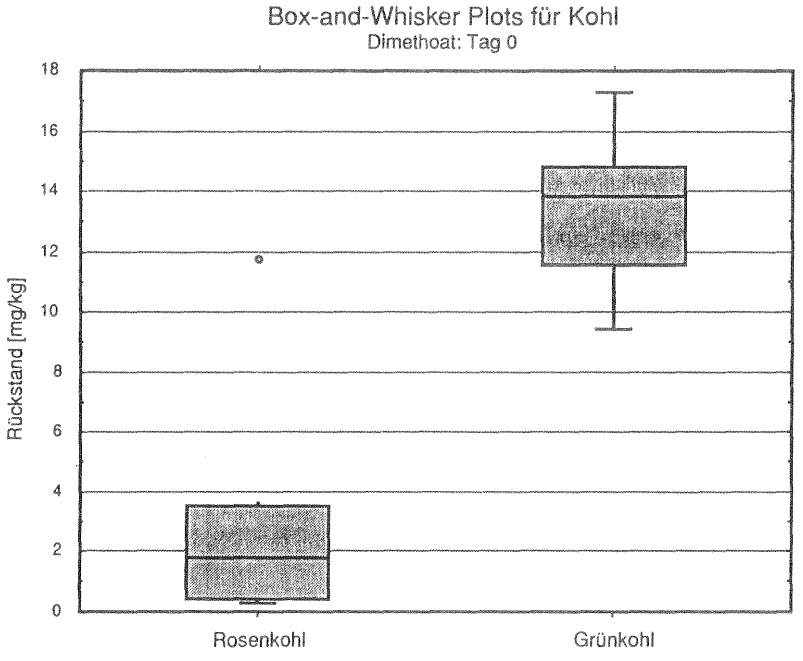


Abbildung 23: Werte in Tabelle 1 und 2

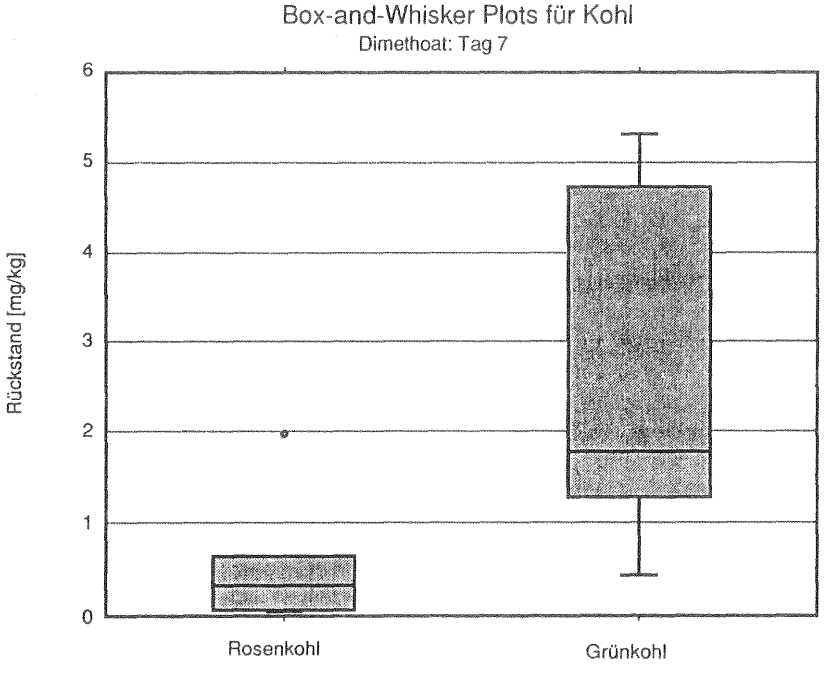


Abbildung 24: Werte in Tabelle 1 und 2

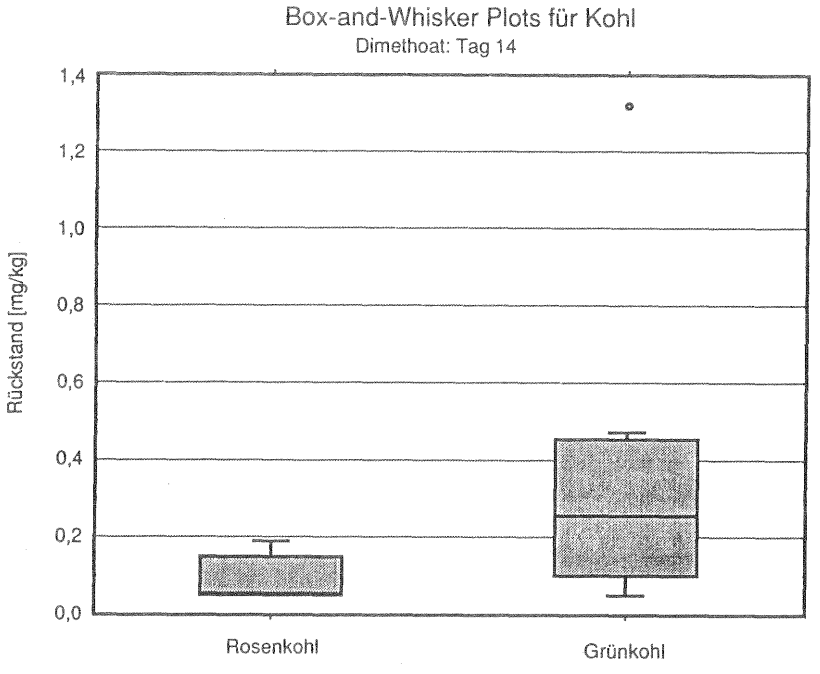


Abbildung 25: Werte in Tabelle 1 und 2

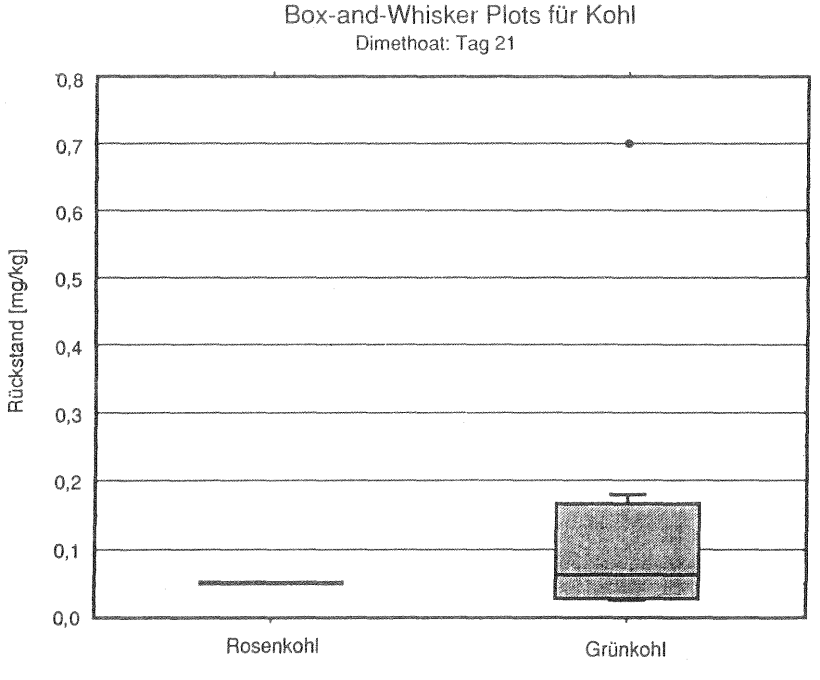


Abbildung 26: Werte in Tabelle 1 und 2

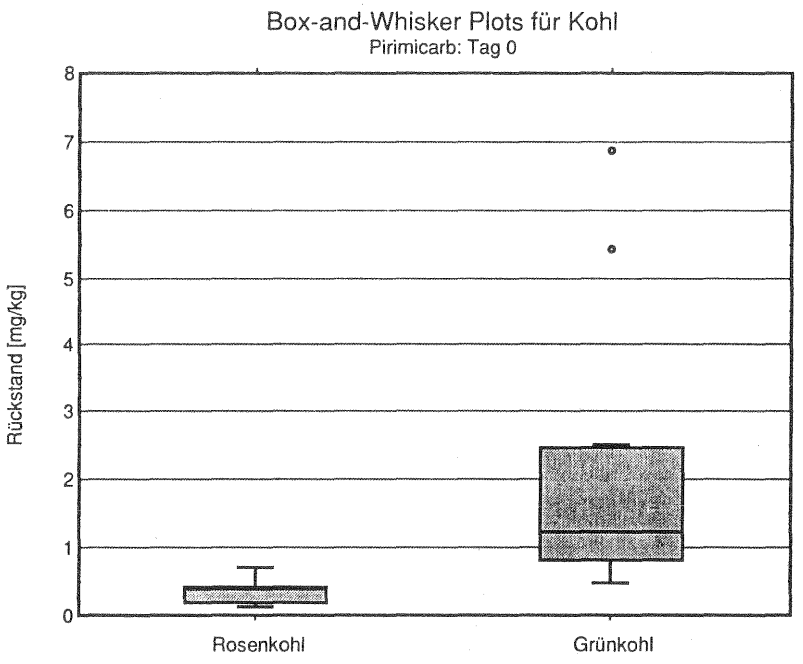


Abbildung 27: Werte in Tabelle 3 und 4

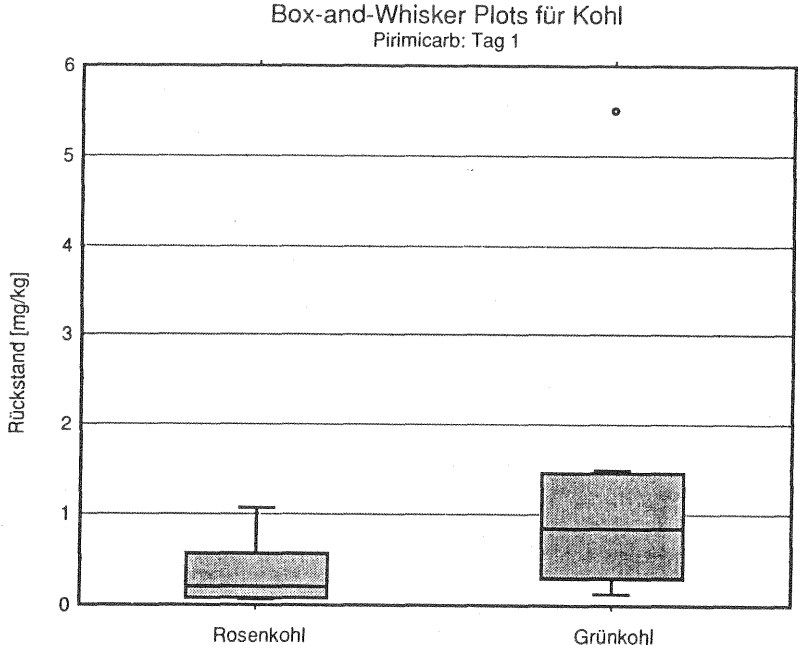


Abbildung 28: Werte in Tabelle 3 und 4

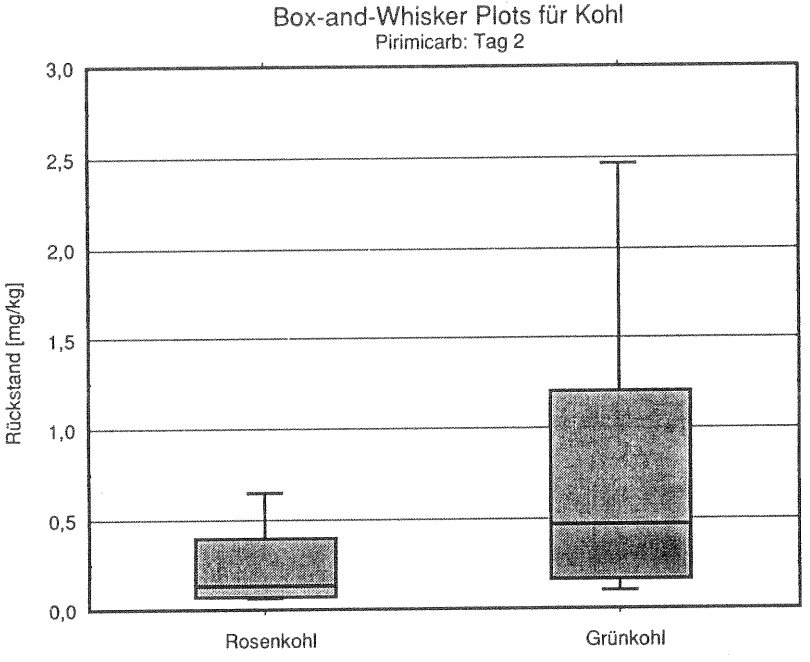


Abbildung 29: Werte in Tabelle 3 und 4

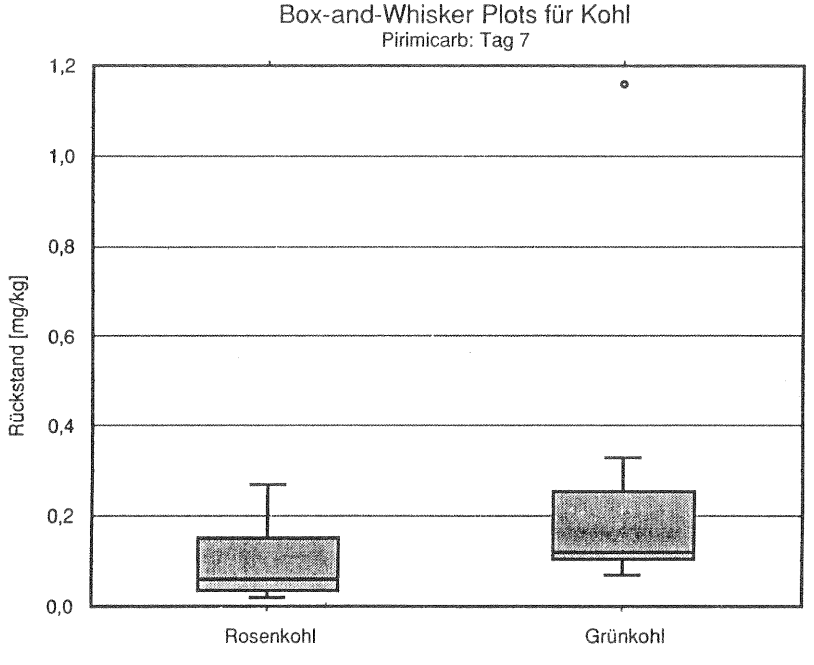


Abbildung 30: Werte in Tabelle 3 und 4

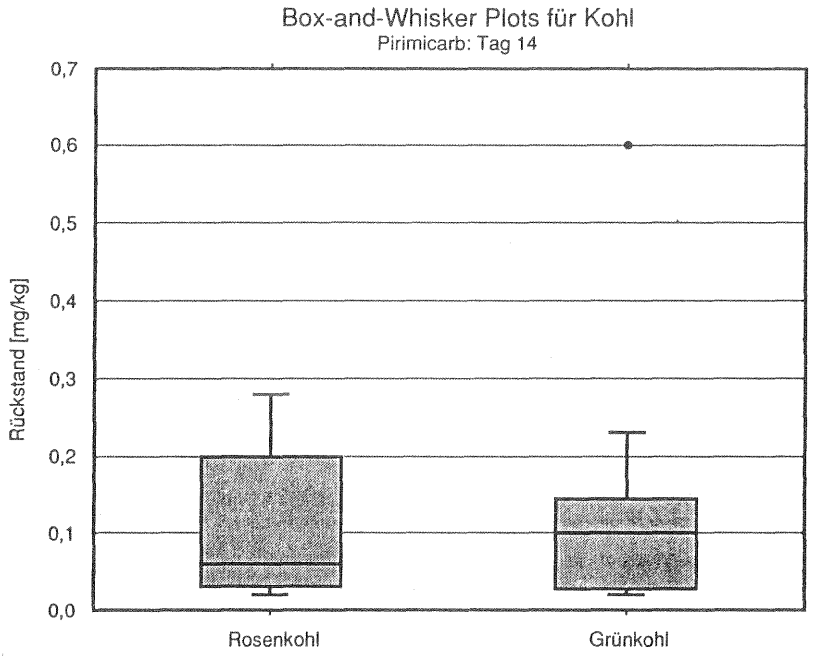


Abbildung 31: Werte in Tabelle 3 und 4

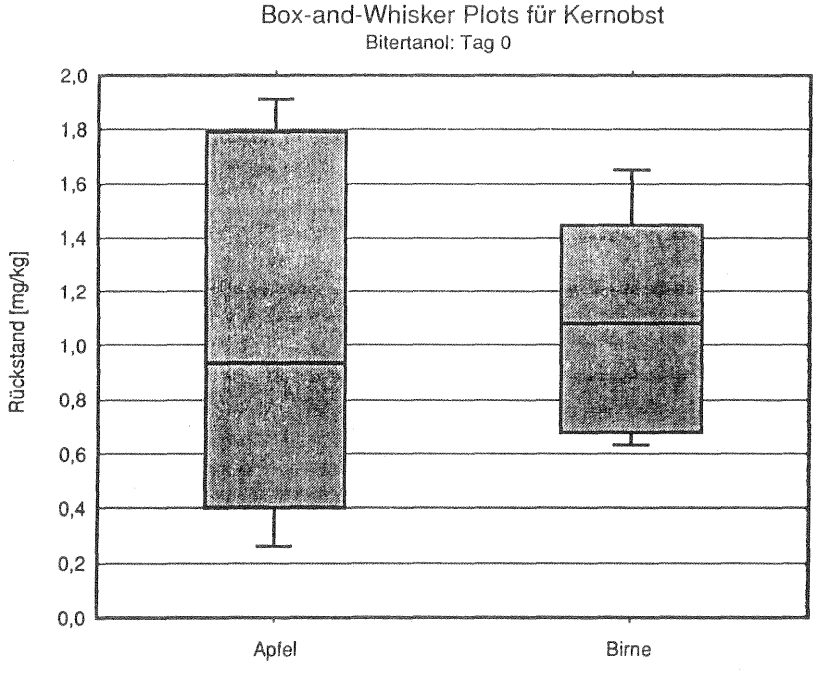


Abbildung 32: Werte in Tabelle 5 und 6

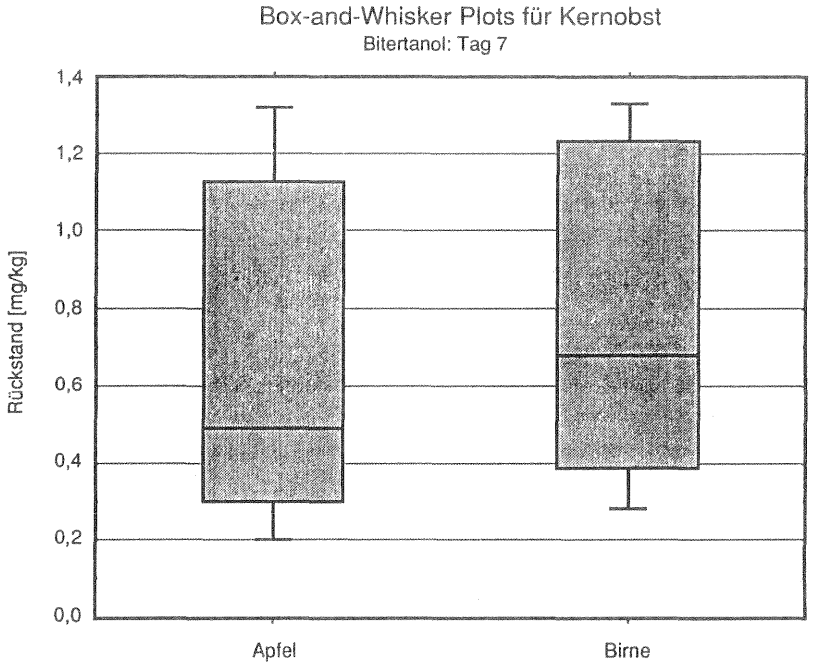


Abbildung 33: Werte in Tabelle 5 und 6

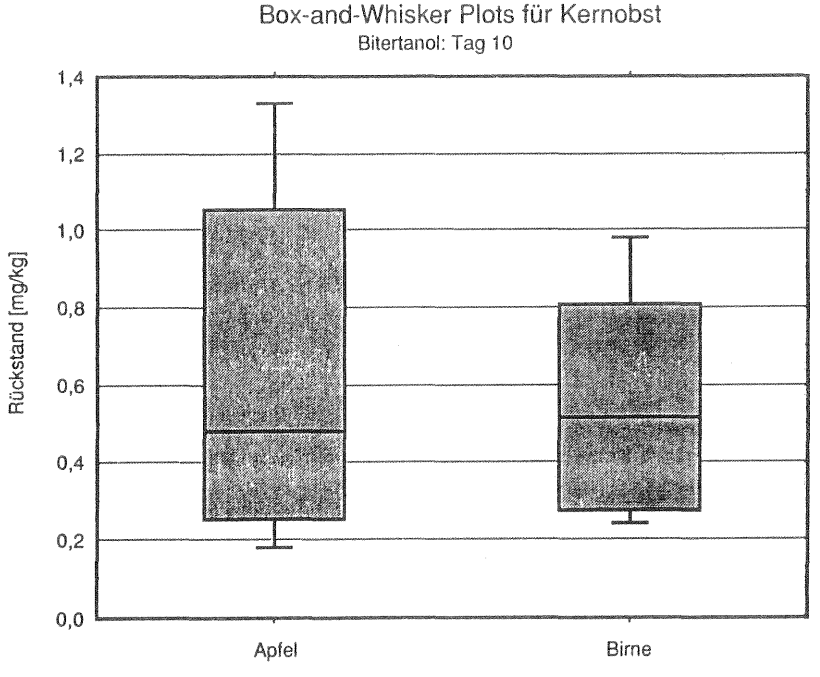


Abbildung 34: Werte in Tabelle 5 und 6

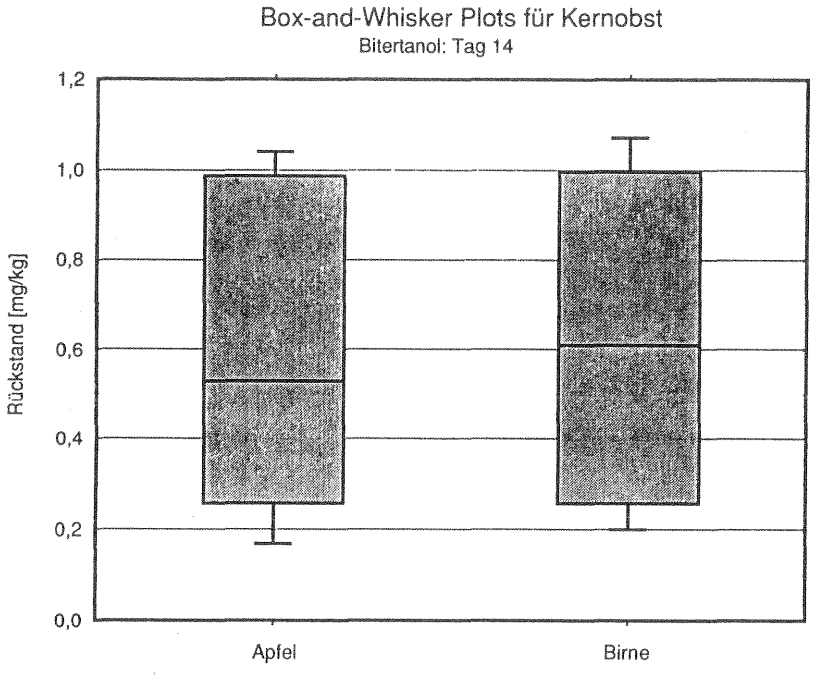


Abbildung 35: Werte in Tabelle 5 und 6

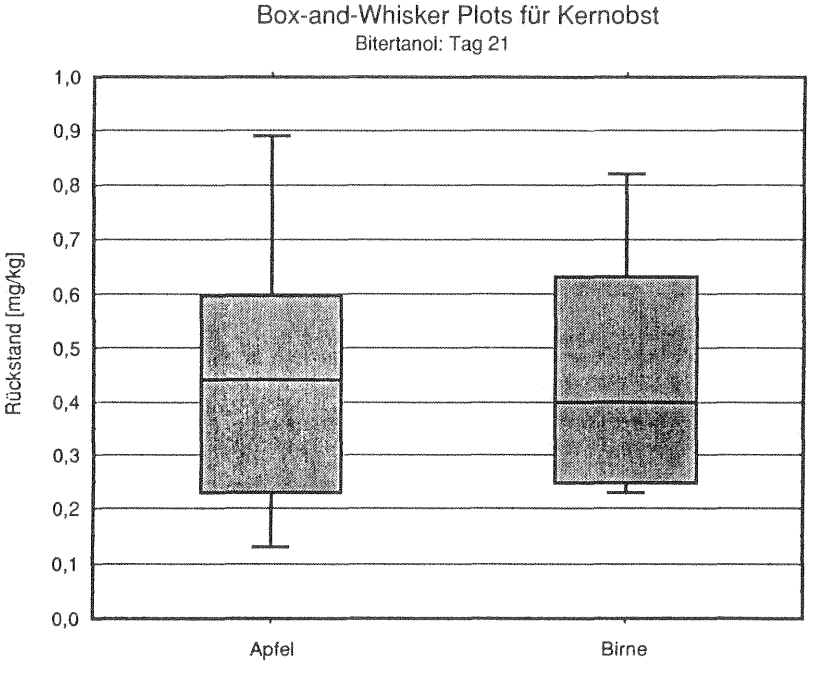


Abbildung 36: Werte in Tabelle 5 und 6

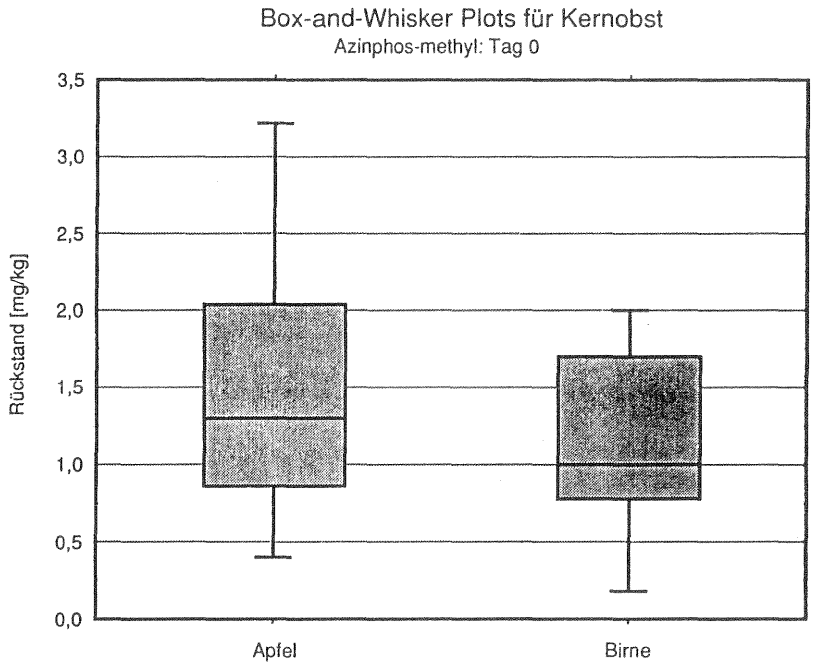


Abbildung 37: Werte in Tabelle 7 und 8

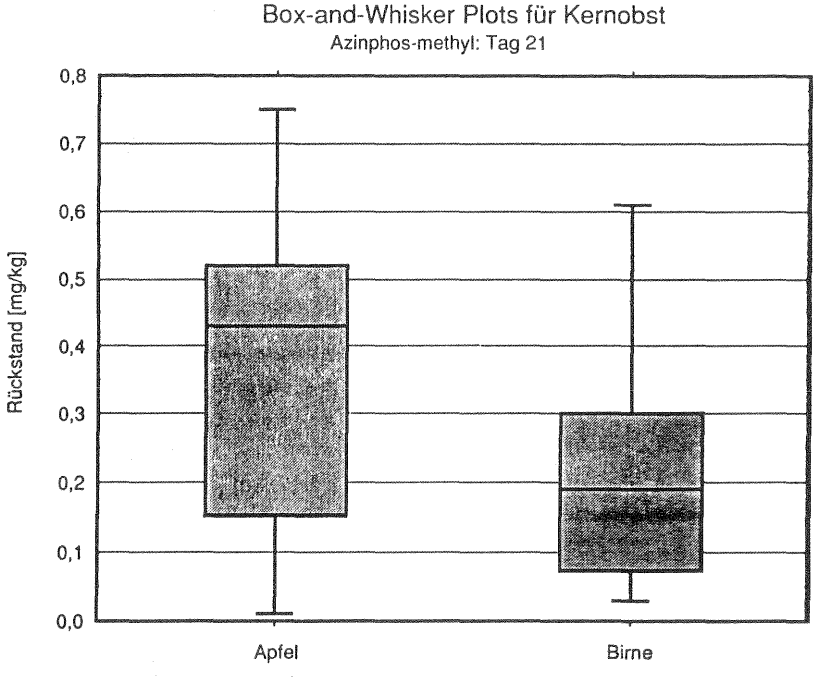


Abbildung 38: Werte in Tabelle 7 und 8

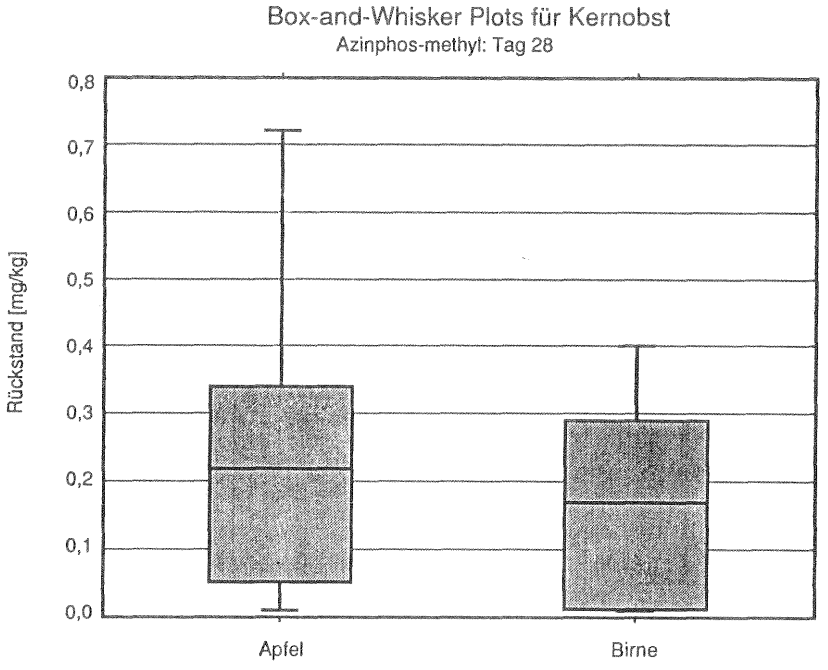


Abbildung 39: Werte in Tabelle 7 und 8

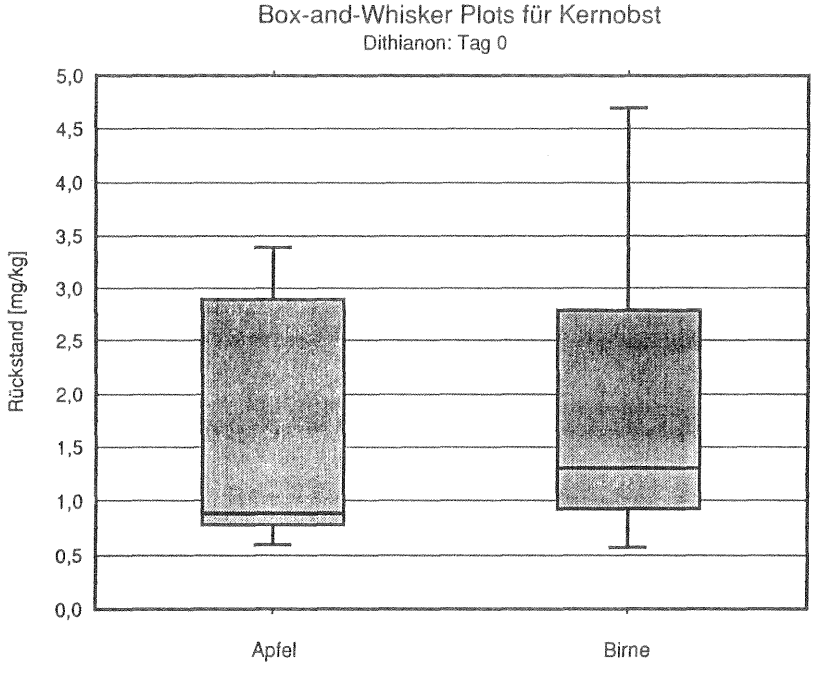


Abbildung 40: Werte in Tabelle 9 und 10

Abbildung 41: Werte in Abbildung 9 und 10

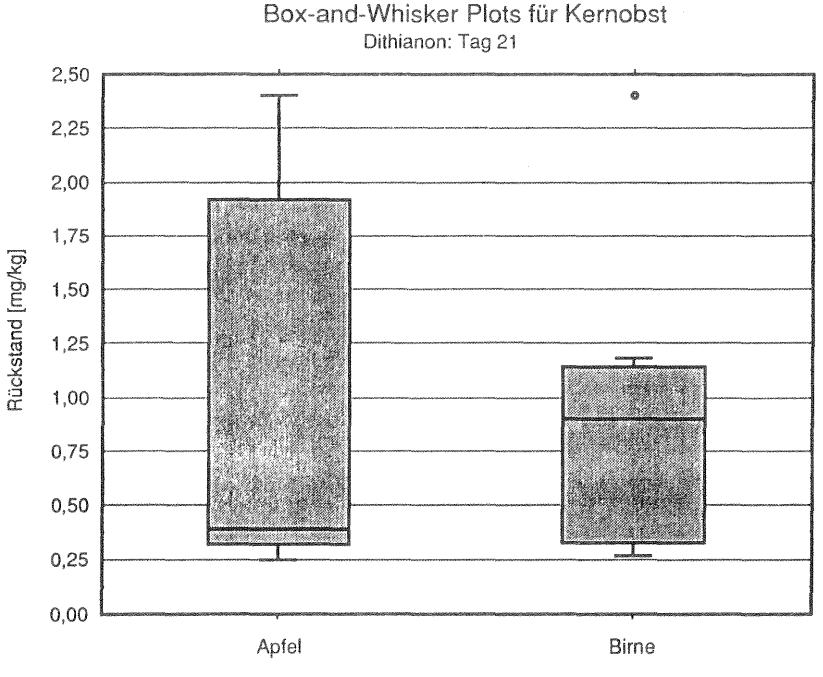


Abbildung 42: Werte in Tabelle 9 und 10

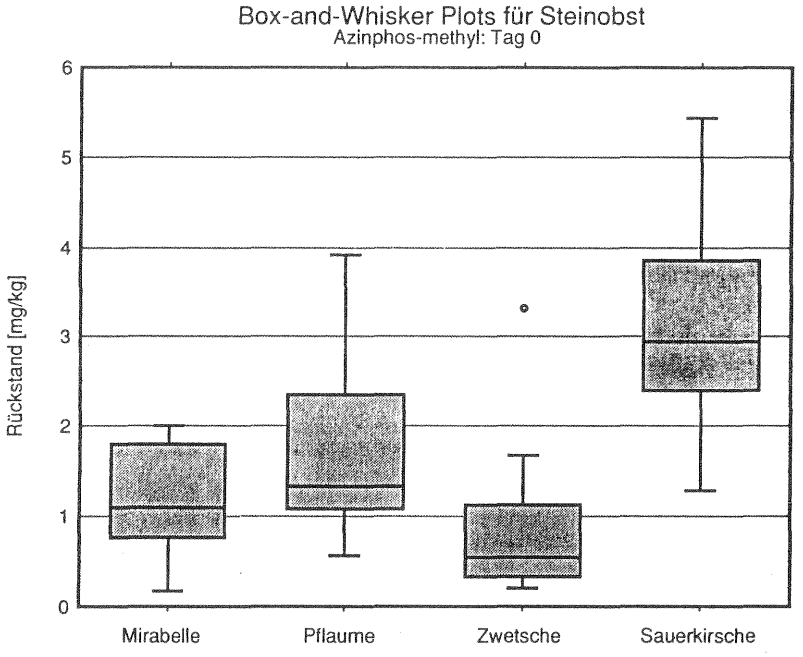


Abbildung 43: Werte in Tabelle 11-14

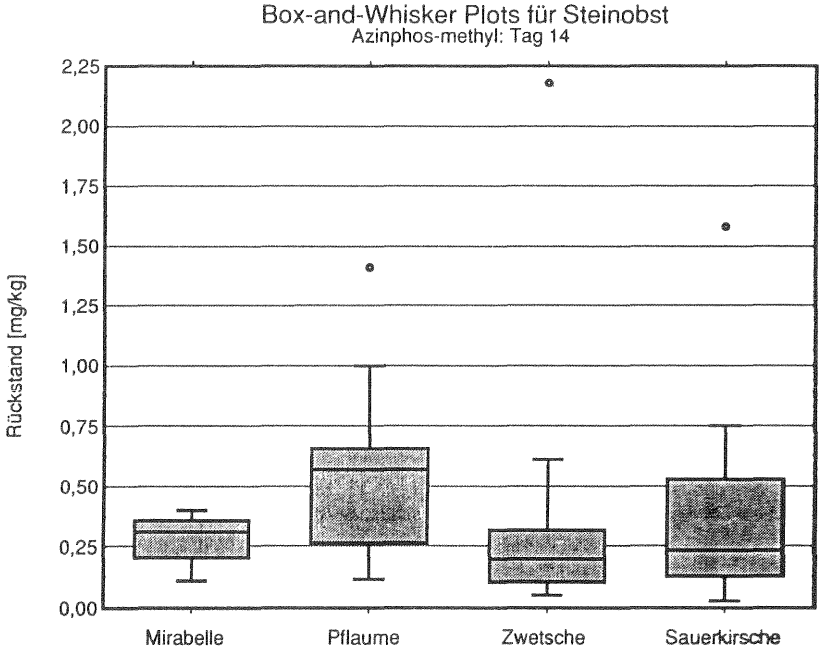


Abbildung 44: Werte in Tabelle 11-14

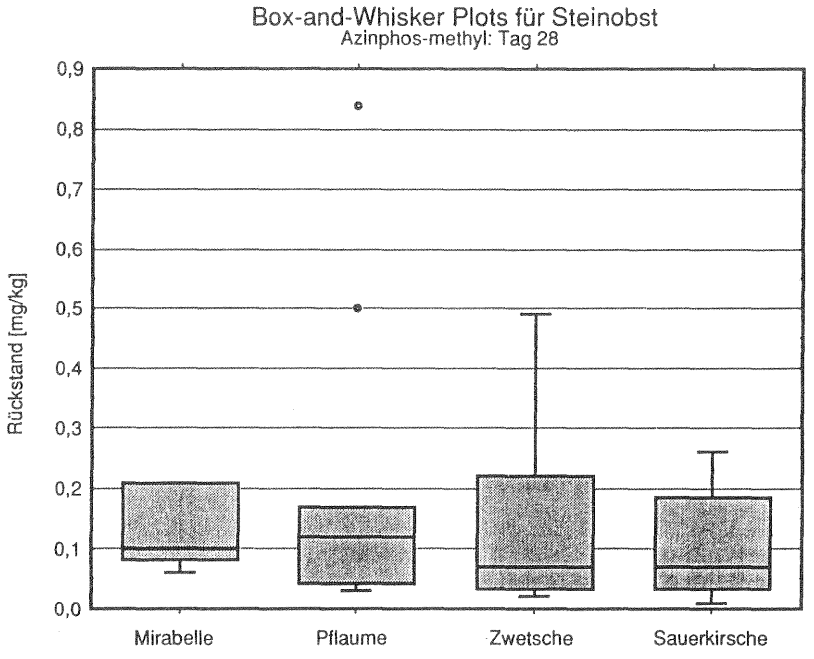


Abbildung 45: Werte in Tabelle 11-14

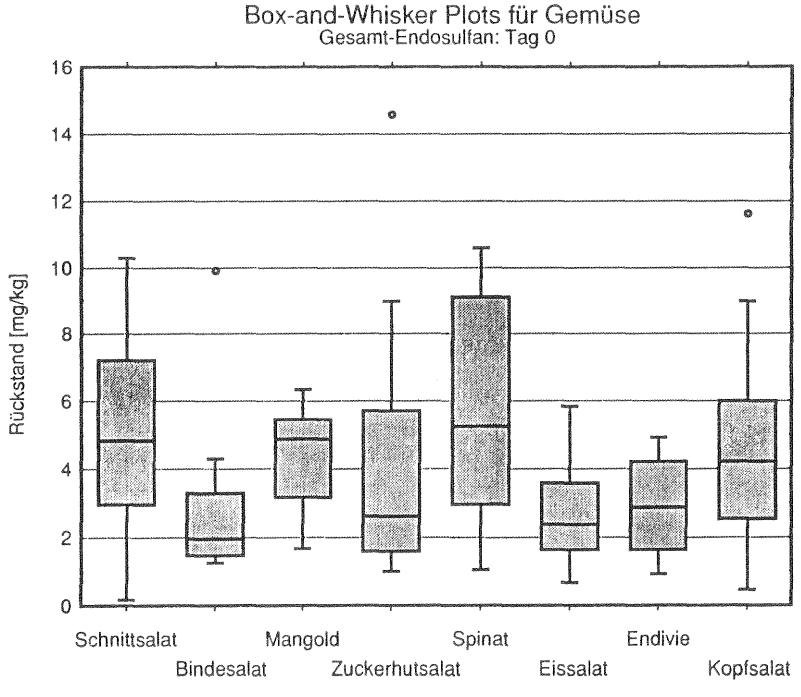


Abbildung 46: Werte in Tabelle 15-22

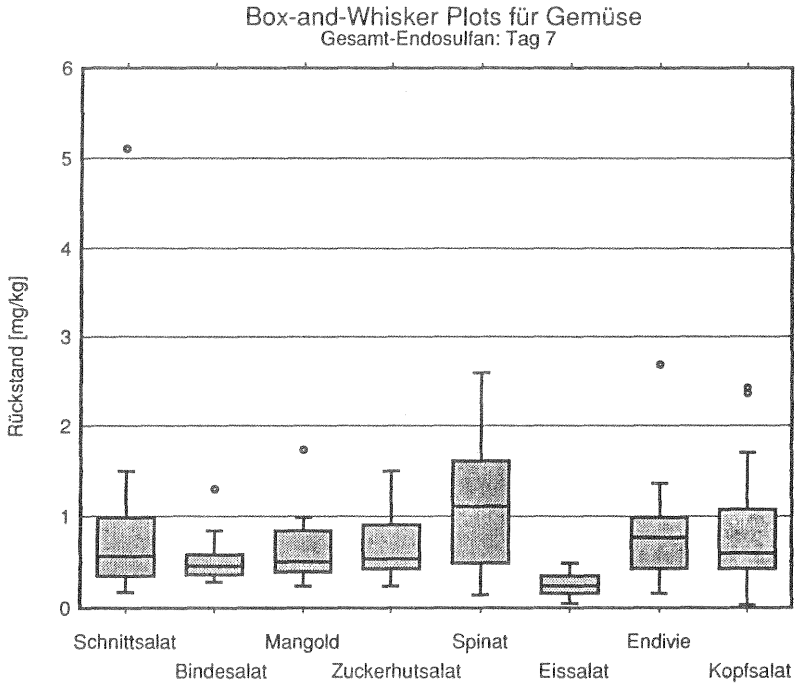


Abbildung 47: Werte in Tabelle 15-22

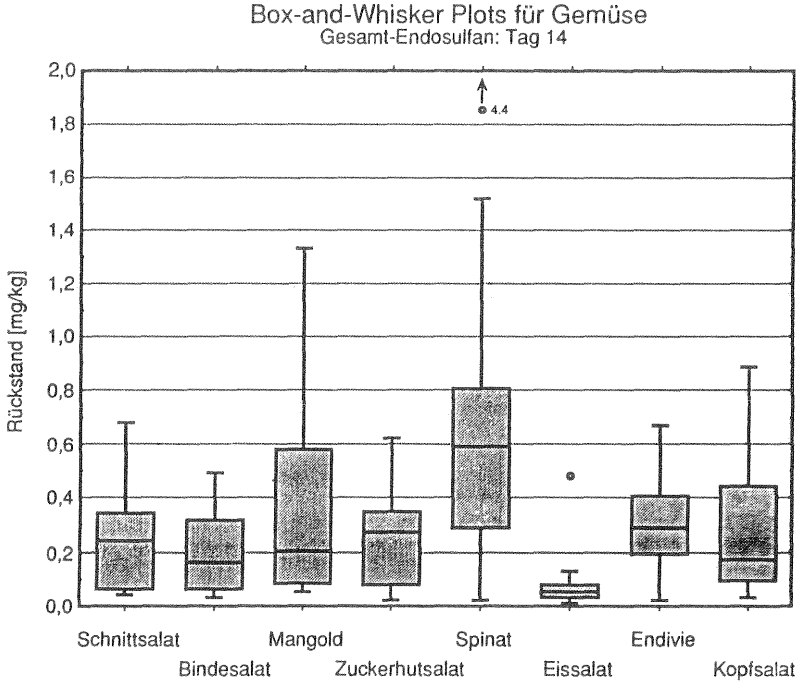


Abbildung 48: Werte in Tabelle 15-22

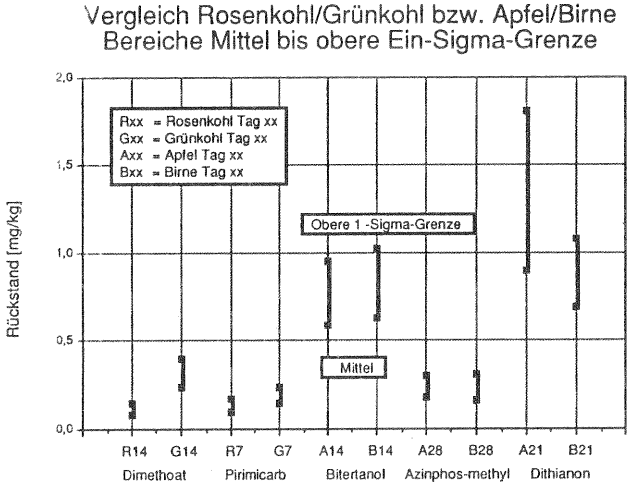


Abbildung 49: Vergleich der Überlappungsbereiche
- Verfahren für normal verteilte Daten
Werte aus Tabelle 23

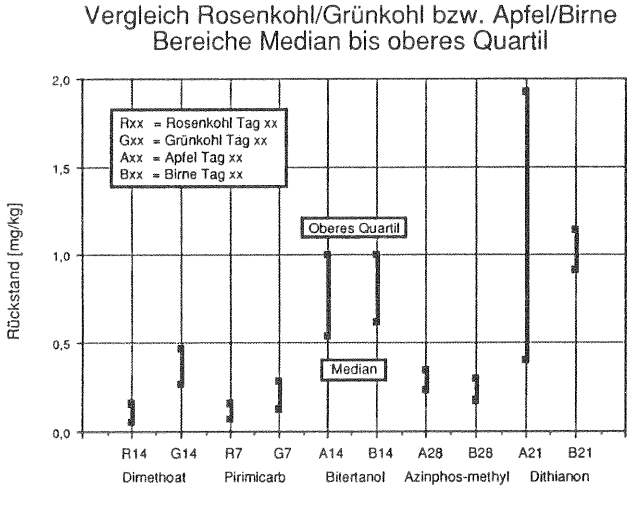


Abbildung 50: Vergleich der Überlappungsbereiche
- Verteilungsfreies Verfahren
Werte aus Tabelle 24

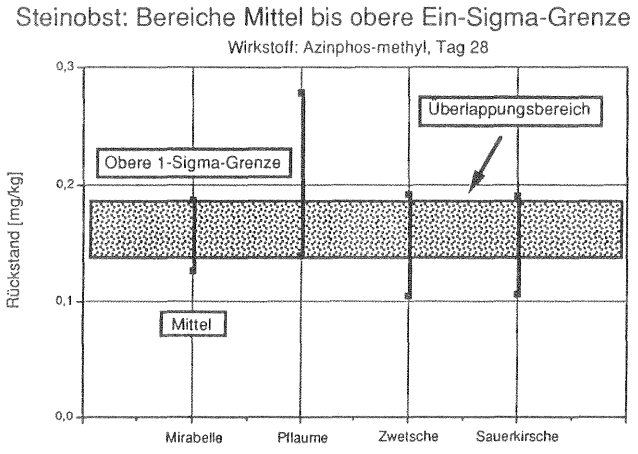


Abbildung 51: Vergleich der Überlappungsbereiche
- Verfahren für normalverteilte Daten
Werte aus Tabelle 23

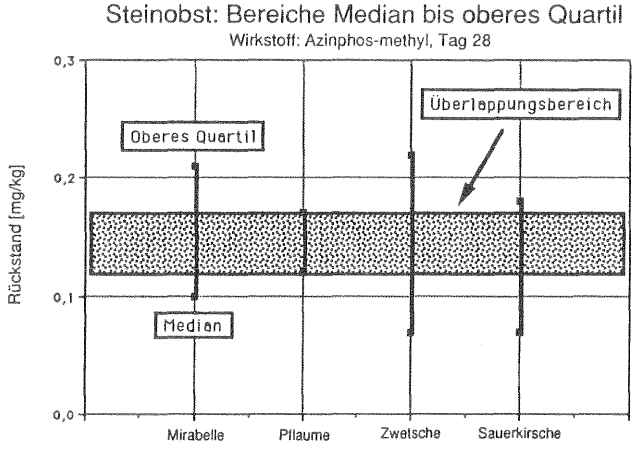


Abbildung 52: Vergleich der Überlappungsbereiche
- Verteilungsfreies Verfahren
Werte aus Tabelle 24

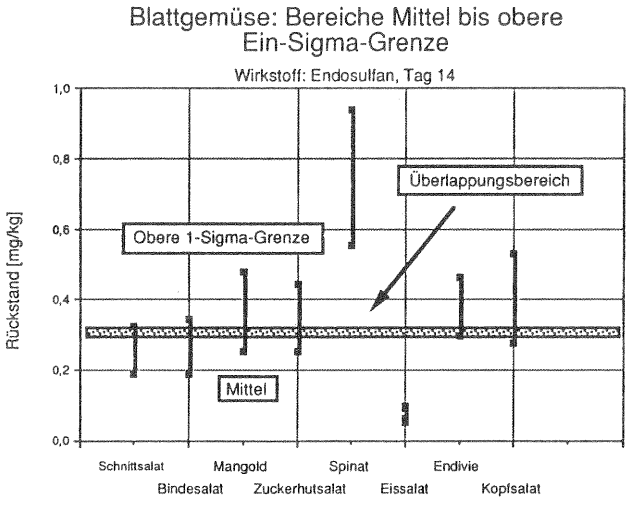


Abbildung 53: Vergleich der Überlappungsbereiche
- Verfahren für normalverteilte Daten
Werte aus Tabelle 23

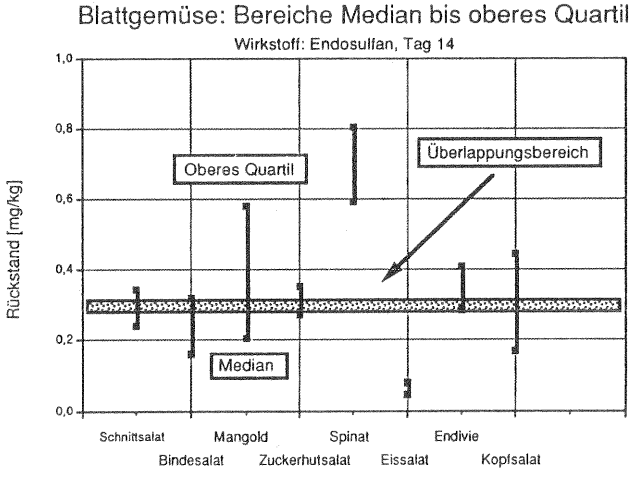


Abbildung 54: Vergleich der Überlappungsbereiche
- Verteilungsfreies Verfahren
Werte aus Tabelle 24

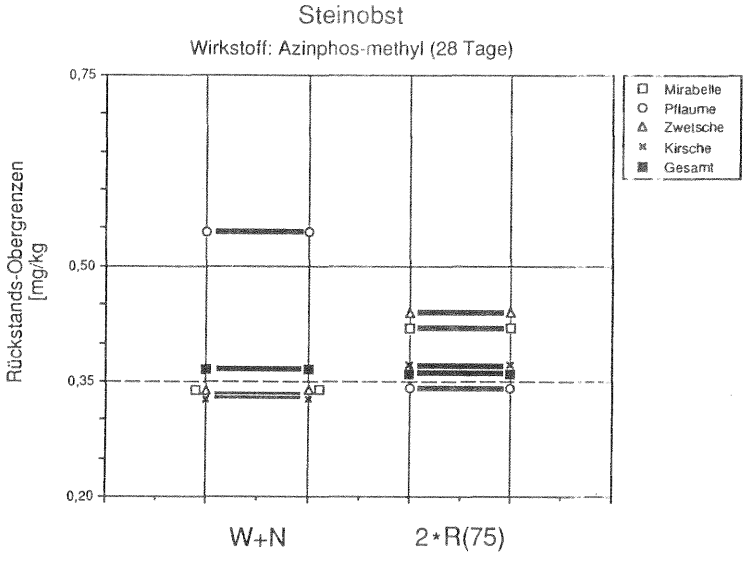


Abbildung 55: Zuordnung der Rückstandsobergrenzen zum Erntezeitpunkt zu Höchstmengenklassen (Azinphos-methyl in Steinobst)

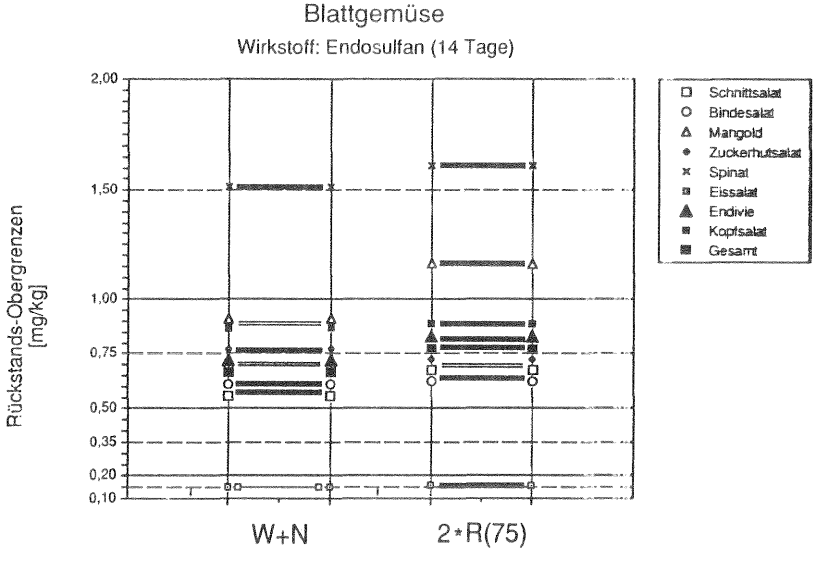


Abbildung 56: Zuordnung der Rückstandsobergrenzen zum Erntezeitpunkt zu Höchstmengenklassen (Endosulfan in Blattgemüse)

Anhang 1

Übersicht über die eingesetzten Analysenmethoden

Wirkstoff/ Kultur	Untersuchungsstelle	Analysenmethode
Azinphos-methyl	BBA-FC	63-FC-1982 (BBA) DFG 63-A, modifiziert
Apfel	Inst. Kuhlmann	DFG 63-A
Birne	BASF	DFG 63-A
Mirabelle	Schering	DFG 63-A
Pflaume	BAYER	DFG 63-A
Zwetsche	Celamerck	DFG 63-A
Sauerkirsche		
Bitertanol	BAYER	Specht, W. und Tillkes, M.: Pflanzenschutzn. Bayer 33, 61-85 (1980); modifiziert
Apfel		
Birne		
Dimethoat	BBA-FC	DFG S-19 DFG 236-(42)
Rosenkohl		
Grünkohl		
Dithianon	BBA-FC Celamerck	DFG 45-B CM-RU 501/02/10 (Celamerck)
Apfel		
Birne		
Endosulfan	BBA-FC	AL 9/83-1 (Hoechst)
	Hoechst	AL 09/83 u. 42/80 (Hoechst)
Schnittsalat	Celamerck	AL 09/83 u. 42/80 (Hoechst)
Bindesalat	Ciba Geigy	AL 9/83 (Hoechst)
Mangold	Inst. Kuhlmann	AL 9/83 (Hoechst)
Zuckerhutsalat		
Spinat		
Eissalat		
Endivie		
Kopfsalat		
Pirimicarb	BBA-FC ICI	DFG 309 PPRAM No. 15/1 (ICI)
Rosenkohl		
Grünkohl		

Anhang 2

Kurzfassung der Analysenmethoden
zur Bestimmung von Pflanzenschutzmittel-Rückständen

Wirkstoff : **Azinphos-methyl** BBA-Nr.: 0063

---

1. Autor, Zitat : J. Siebers, H.-G. Nolting, Azinphos-methyl, Mikromethode, BBA, 63-FC-1982 (23. Juni 1982)

2. Metabolit : -

3. Probematerial : Äpfel, Birnen

4. Extraktion : Aceton

5. Reinigung und Derivatisierung : Dichlormethan-Verteilung, Säulenreinigung an Florisil, Elution mit Aceton-n-Hexan (7+3)

6. Endbestimmung als : Azinphos-mehyl

7. Bestimmungsprinzip: GC-ECD

8. Bestimmungsgrenze : 0,1 mg/kg

9. Wiederfindungsrate: 69 - 97%

10. Blindwerte : < 0,1 mg/kg

11. Bemerkungen :

Anhang 2

Kurzfassung der Analysenmethode
zur Bestimmung von Pflanzenschutzmittel-Rückständen

Wirkstoff : **Azinphos-methyl** BBA-Nr.: 0063

1.	Autor, Zitat	: K. Wagner, Methode 63A der DFG-Methodensammlung 'Rückstandsanalytik von Pflanzenschutzmitteln', 1.-10. Lieferung, VCH-Verlagsgesellschaft, Weinheim 1989
2.	Metabolit	: -
3.	Probematerial	: Apfel, Birne, Mirabelle, Pflaume, Zwetsche, Sauerkirsche
4.	Extraktion	: Aceton
5.	Reinigung und Derivatisierung	: Dichlormethan-Verteilung, evtl. Phosphat-Fällung und Säulenchromatographie an Aluminiumoxid
6.	Endbestimmung als	: Azinphos-methyl
7.	Bestimmungsprinzip	: GC-PND
8.	Bestimmungsgrenze	: 0,01 - 0,1 mg/kg, je nach Untersuchungslabor
9.	Wiederfindungsrate	: 84 - 110%
10.	Blindwerte	: < 0,01 - < 0,1 mg/kg, je nach Untersuchungslabor
11.	Bemerkungen	: BBA-Modifikation: Gelchromatographische Reinigung anstelle der in der Methode beschriebenen Phosphat-Fällung und Säulenchromatographie an Aluminiumoxid. Die Methode DFG 63 A wird z.T. auch als AL 25/86 bezeichnet.

Anhang 2

Kurzfassung der Analysenmethode
zur Bestimmung von Pflanzenschutzmittel-Rückständen

Wirkstoff : **Bitertanol** BBA-Nr.: 0613

1.	Autor, Zitat	: W. Specht und M. Tillkes, Pflanzenschutznachrichten Bayer 33, 61-85 (1980), F 136, ergänzt: RA-1303/82
2.	Metabolit	: -
3.	Probematerial	: Apfel, Birne
4.	Extraktion	: Aceton
5.	Reinigung und Derivatisierung	: Dichlormethan-Verteilung, Säulenchromatographie an Kieselgel, Gelchromatographie
6.	Endbestimmung als	: Bitertanol
7.	Bestimmungsprinzip	: GC-PND
8.	Bestimmungsgrenze	: 0,05 mg/kg
9.	Wiederfindungsrate	: 89 - 105%
10.	Blindwerte	: < 0,05 mg/kg
11.	Bemerkungen	:

Anhang 2

Kurzfassung der Analysenmethode
zur Bestimmung von Pflanzenschutzmittel-Rückständen

Wirkstoff : **Dimethoat** BBA-Nr.: 0042

1.	Autor, Zitat	: K. Wagner, H. Frehse, Methode 236-(42) der DFG-Methodensammlung 'Rückstandsanalytik von Pflanzenschutzmitteln', 1.-10. Lieferung, VCH-Verlagsgesellschaft, Weinheim 1989
2.	Metabolit	: Omethoat kann mit der genannten Methode erfaßt werden, wurde aber bei Grünkohl nach DFG-S 19 bestimmt.
3.	Probematerial	: Grünkohl (nur Dimethoat)
4.	Extraktion	: Aceton
5.	Reinigung und Derivatisierung	: Dichlormethan-Verteilung, Phosphat-Fällung
6.	Endbestimmung als	: Dimethoat
7.	Bestimmungsprinzip	: GC-PND
8.	Bestimmungsgrenze	: 0,05 mg/kg
9.	Wiederfindungsrate	: Im Mittel 80%
10.	Blindwerte	: < 0,05 mg/kg
11.	Bemerkungen	:

Anhang 2

Kurzfassung der Analysenmethode
zur Bestimmung von Pflanzenschutzmittel-Rückständen

Wirkstoff : **Dimethoat** BBA-Nr.: 0042

1.	Autor, Zitat	: W. Specht, H.P. Thier, Methode S 19 der DFG-Methodensammlung 'Rückstandsanalytik von Pflanzenschutzmitteln', 1.-10. Lieferung, VCH-Verlagsgesellschaft, Weinheim 1989
2.	Metabolit	: Omethoat wird ebenfalls erfaßt
3.	Probematerial	: Rosenkohl (Dimethoat und Omethoat) Grünkohl (nur Omethoat)
4.	Extraktion	: Aceton
5.	Reinigung und Derivatisierung	: Gelchromatographie mit Cyclohexan-Essigester (1+1), Säulenchromatographie an Kieselgel
6.	Endbestimmung als	: Dimethoat bzw. Omethoat
7.	Bestimmungsprinzip	: GC-PND
8.	Bestimmungsgrenze	: 0,05 mg/kg; Dimethoat: Rosenkohl 0,1 mg/kg
9.	Wiederfindungsrate	: Im Mittel: Rosenkohl: Dimethoat 82%, Omethoat 85%; Grünkohl: Omethoat 61%
10.	Blindwerte	: < 0,05 mg/kg bzw. < 0,1 mg/kg
11.	Bemerkungen	:

Anhang 2

Kurzfassung der Analysenmethoden
zur Bestimmung von Pflanzenschutzmittel-Rückständen

Wirkstoff : **Dithianon** BBA-Nr.: 0045

1.	Autor, Zitat	: H. Sieper Methode 45 B (Verfahren II) der DFG-Methodensammlung, Rückstandsanalytik von Pflanzenschutzmitteln, 1.-10. Lieferung, VCH-Verlagsgesellschaft
2.	Metabolit	: -
3.	Probematerial	: Apfel, Birne
4.	Extraktion	: Aceton - konz. Salzsäure
5.	Reinigung und Derivatisierung	: Dichlormethan-Verteilung, Schichtchromatographie an Kieselgel, Umsetzung mit Morpholin
6.	Endbestimmung als	: Reaktionsprodukt nach Morpholinzugabe
7.	Bestimmungsprinzip	: Kolorimetrie bei 510 nm
8.	Bestimmungsgrenze	: 0,2 mg/kg
9.	Wiederfindungsrate	: Im Mittel: Äpfel 76%, Birnen 93%
10.	Blindwerte	: < 0,2 mg/kg
11.	Bemerkungen	:

Anhang 2

Kurzfassung der Analysenmethode
zur Bestimmung von Pflanzenschutzmittel-Rückständen

Wirkstoff : **Dithianon** BBA-Nr.: 0045

---

1. Autor, Zitat : Eichler, Heupt: Prüfungsvorschrift CM RU 501/02/10, Celamerck (15. Sept. 1976)

2. Metabolit : -

3. Probematerial : Apfel, Birne

4. Extraktion : Aceton - konz. Salzsäure

5. Reinigung und Derivatisierung : Chloroform-Verteilung, Säulenchromatographie an Florisil, Elution mit Chloroform, Umsetzung mit Morpholin

6. Endbestimmung als : Reaktionsprodukt mit Morpholin

7. Bestimmungsprinzip: Kolorimetrie bei 510 nm

8. Bestimmungsgrenze : 0,05 mg/kg

9. Wiederfindungsrate: Äpfel 84 - 92%, Birne 84 - 96%

10. Blindwerte : < 0,05 mg/kg

11. Bemerkungen :

Anhang 2

Kurzfassung der Analysenmethode
zur Bestimmung von Pflanzenschutzmittel-Rückständen

Wirkstoff : **Endosulfan** BBA-Nr.: 0050

---

1. Autor, Zitat	: H.J. Wepper, H.-D. Merz, Hoe 002671 (Endosulfan), Rückstandsbestimmung in biologischem Material, Hoechst AL 9/83-1 (28. Mai 1989)
2. Metabolit	: Endosulfansulfat wird erfaßt
3. Probematerial	: Kopfsalat, Mangold, Schnittsalat, Spinat, Endivie, Zuckerhutsalat, Bindesalat, Eissalat
4. Extraktion	: n-Hexan
5. Reinigung und Derivatisierung	: -
6. Endbestimmung als	: Endosulfan bzw. Endosulfansulfat
7. Bestimmungsprinzip	: GC-ECD
8. Bestimmungsgrenze	: 0,02 mg/kg
9. Wiederfindungsrate	: Im Mittel 78 %, Standardabweichung 13 % (alpha- und beta-Endosulfan)
10. Blindwerte	: In der Regel < 0,01 mg/kg bis 0,05 mg/kg, in Einzelfällen bis 0,6 mg/kg
11. Bemerkungen	:

Anhang 2

Kurzfassung der Analysenmethode
zur Bestimmung von Pflanzenschutzmittel-Rückständen

Wirkstoff : **Endosulfan** BBA-Nr.: 050

---

1. Autor, Zitat	: K. Künzler, H. Fechner, Hoe 002671 (Endosulfan) in biologischen Materialien, Rückstandsbestimmung durch Gaschromatographie, Hoechst AL 9/83 (18. März 1983)
2. Metabolit	: Endosulfansulfat wird erfaßt
3. Probematerial	: Kopfsalat, Mangold, Schnittsalat, Spinat, Endivie, Zuckerhutsalat, Bindesalat, Eissalat
4. Extraktion	: Aceton
5. Reinigung und Derivatisierung	: Dichlormethan-Verteilung, Gelchromatographie mit Cyclohexan-Essigester (1+1), Mini-Kieselgelsäule, Elution mit Toluol
6. Endbestimmung als	: Endosulfan bzw. Endosulfansulfat
7. Bestimmungsprinzip	: GC-ECD
8. Bestimmungsgrenze	: 0,01 - 0,02 mg/kg, je nach Untersuchungslabor
9. Wiederfindungsrate	: 62 - 138%
10. Blindwerte	: In der Regel < 0,01 mg/kg bzw. < 0,02 mg/kg, in Einzelfällen bis 0,5 mg/kg
11. Bemerkungen	: Die Methode AL 42/80 ist die Hoechst-Bezeichnung für: W. Specht, M. Tillkes Fresenius Z. Anal. Chem. 301, 300-307 (1980) Diese Methode entspricht in den Grundzügen AL 9/83.

Anhang 2

Kurzfassung der Analysenmethode
zur Bestimmung von Pflanzenschutzmittel-Rückständen

Wirkstoff : **Pirimicarb** BBA-Nr.: 0309

---

1. Autor, Zitat	: D.J.W. Bullock, J.P. Dick, S.H. Kennedy, Determination of residues of pirimicarb and its two carbamate metabolites, ICI, PPRAM No. 15/1
2. Metabolit	: Desmethylformamido- und Desmethyl-Pirimicarb wurden miterfaßt
3. Probematerial	: Grünkohl, Rosenkohl
4. Extraktion	: Methanol
5. Reinigung und Derivatisierung	: Verteilung zwischen n-Hexan und 0,1 M Salzsäure, Säulenchromatographie an Kieselgel
6. Endbestimmung als	: Pirimicarb bzw. Desmethyl-Pirimicarb
7. Bestimmungsprinzip	: GC-PND
8. Nachweisgrenze	: Pirimicarb: 0,01 mg/kg; Metabolite: 0,02 mg/kg
9. Wiederfindungsrate	: Pirimicarb: 64 - 98%, Metabolite: 67 - 95%
10. Blindwerte	: Pirimicarb: < 0,04 mg/kg; Metabolite: in der Regel < 0,05 mg/kg; in Einzelfällen bis 0,13 mg/kg
11. Bemerkungen	: Desmethylformamido-Pirimicarb wandelt sich beim Verteilungsschritt in Desmethyl-Pirimicarb um

Anhang 2

Kurzfassung der Analysenmethode
zur Bestimmung von Pflanzenschutzmittel-Rückständen

Wirkstoff : **Pirimicarb** BBA-Nr.: 0309

1.	Autor, Zitat	: D.J.W. Bullock et al., Methode 309 der DFG-Methodensammlung 'Rückstandsanalytik von Pflanzenschutzmitteln', 1.-10. Lieferung, VCH-Verlagsgesellschaft, Weinheim 1989
2.	Metabolit	: Desmethylformamido-Pirimicarb und Desmethyl-Pirimicarb werden miterfaßt
3.	Probematerial	: Grünkohl, Rosenkohl
4.	Extraktion	: Methanol
5.	Reinigung und Derivatisierung	: Verteilung zwischen n-Hexan und 0,1 M Salzsäure, Säulenchromatographie an Kieselgel
6.	Endbestimmung als	: Pirimicarb bzw. Desmethyl-Pirimicarb
7.	Bestimmungsprinzip	: GC-PND
8.	Bestimmungsgrenze	: 0,1 mg/kg, Nachweisgrenze 0,02 mg/kg
9.	Wiederfindungsrate	: Im Mittel: Grünkohl: Pirimicarb 80%, Metabolite 60%; Rosenkohl: Pirimicarb 100%, Metabolite 80%
10.	Blindwerte	: < 0,1 mg/kg
11.	Bemerkungen	: Desmethylformamido-Pirimicarb wandelt sich beim Verteilungsschritt in Desmethyl-Pirimicarb um

Anhang 3

Liste der beteiligten Prüfstellen der Biologischen Bundesanstalt für Land- und Forstwirtschaft, des amtlichen Pflanzenschutzdienstes und der Pflanzenschutzmittel-Hersteller

Code	Bezeichnung der Prüfstellen
BBA	Biologische Bundesanstalt für Land- und Forstwirtschaft, Braunschweig
BBA-FC	Biologische Bundesanstalt für Land- und Forstwirtschaft, Fachgruppe für chemische Mittelprüfung, Braunschweig
BBA-G	Institut für Pflanzenschutz im Gemüsebau der Biologische Bundesanstalt für Land- und Forstwirtschaft, Hürth-Fischenich
BBA-O PO	Institut für Pflanzenschutz im Obstbau der Biologische Bundesanstalt für Land- und Forstwirtschaft, Dossenheim
BS	Zoologisches Institut der Universität des Saarlandes, Saarbrücken
BW = FP	Pflanzenschutzamt, Berlin-West
FT	Pflanzenschutzamt, Frankfurt/M.
GO	Pflanzenschutzamt, Bonn-Bad Godesberg
HR	Landwirtschaftskammer Hannover, Pflanzenschutzamt
KI	Pflanzenschutzamt, Kiel
MN	Bayerische Landesanstalt für Bodenkultur und Pflanzenbau - Pflanzenschutzdienst, München
MS	Institut für Pflanzenschutz, Saatgutuntersuchung und Bienenkunde der Landwirtschaftskammer Westfalen-Lippe, Münster
MZ	Landespflanzenschutzamt Rheinland-Pfalz, Mainz
OL	Pflanzenschutzamt, Oldenburg
SB	Pflanzenschutzamt, Saarbrücken
SL	Landesanstalt für Pflanzenschutz, Stuttgart
IPSAB	Institut für Pflanzenschutz, Saatgutuntersuchung und Bienenkunde, Münster
AGR	Agrotec GmbH, Kerpen-Sindorf
BAS	BASF Aktiengesellschaft, Pflanzenschutz, Landwirtschaftliche Versuchsstation, Limburgerhof
BAY	Bayer AG, PF-AT/Beratung Deutschland, Pflanzenzenschutzzentrum Monheim, Leverkusen
CGA	Ciba-Geigy GmbH, Division Agro, Frankfurt/M.
CME	Celamerck GmbH & Co. KG, Ingelheim
HOE	Hoechst AG, Geschäftsbereich Landwirtschaft, Frankfurt
ICI	Deutsche ICI GmbH, Agrar-Abteilung, Frankfurt/M.
RST	Ruhrstickstoff AG, Landw. Forschung Hanninghof, Dülmen
SCH	Schering AG, Pflanzenschutz Deutschland, Düsseldorf
SPI	C.F. Spiess & Sohn GmbH & Co., Grünstadt
URA	Pflanzenschutz Urania GmbH, Hamburg