

Hans-Gerd Corinth¹, Christoph Reichmuth²

Kohlendioxid unter atmosphärischem und hohem Druck

Carbon Dioxide under Atmospheric and High Pressure

Zusammenfassung

Kohlendioxid hat sich wegen seiner Eigenschaften als Inertgas bei der Bekämpfung von Schadinsekten bewährt. So wird es heute dabei zum Teil den toxischen Gasen Phosphorwasserstoff und Sulfurylfluorid vorgezogen. Die Wirkung des Gases beruht auf dem Sauerstoffentzug durch Luftverdrängung sowie auf der Übersäuerung der Zellsäfte in den behandelten Organismen. Es ist einerseits als ungefährlich eingestuft, bedarf aber zur Anwendung in der Schädlingsbekämpfung einer Zulassung nach Pflanzenschutzgesetz oder Biozidverordnung. Nach den allgemeinen Regeln zur Minderung des Einsatzes giftiger Substanzen sollte es trotz eines etwas höheren Preises den Vorzug vor toxischen Stoffen erhalten.

Stichwörter: Kohlendioxid, Hochdruck, Schädlingsbekämpfung, Vorratsschutz

Abstract

Because of its properties as inert gas, carbon dioxide increases to be used for pest control. Today it is often preferred against phosphine and sulfur fluoride. The lethal effect is based on deficiency of oxygen when the air is replaced by this gas as well as by the increase of acidity in the cell liquids of treated organisms. On one side it is categorized as safe, on the other hand a registration is

required for use as pest control agent according either to the Plant Protection Law or the Biocidal Directive. Following the general rule for the minimization of the use of toxic substances as much as possible, it should be preferred as pest control agent against toxic substances despite its possible higher price.

Key words: Carbon dioxide, high pressure, pest control, stored product protection

Warum Kohlendioxid (CO₂)?

Bei der Begasung mit Kohlendioxid unter Normal- oder Hochdruck zur Schädlingsbekämpfung im Vorratsschutz handelt es sich um ein umweltfreundliches und rückstandsfreies Verfahren. Es eignet sich in diversen Anwendungsgebieten als Ersatz für den Einsatz toxischer Gase wie Phosphorwasserstoff (PH₃) und Sulfurylfluorid (SO₂F₂).

Kohlendioxid wird seit geraumer Zeit im Vorratsschutz zur Entwesung gelagerter pflanzlicher Vorräte eingesetzt (ADLER und REICHMUTH, 1989; ADLER et al., 2000; CORINTH und REICHMUTH, 1990, 1991, 1992, 1995, PROZELL und REICHMUTH, 1994; REICHMUTH, 1998, 2000, 2007; REICHMUTH et al., 1993, 1994a, b). Die Abb. 1–9 (am Ende des Artikels) geben einen Überblick über die Anwendungen von Kohlendioxid in der Praxis des heutigen Vorratsschutzes.

Institut

Yarra Industrial GmbH, Bad Hönningen¹

Julius Kühn-Institut – Bundesforschungsinstitut für Kulturpflanzen, Institut für ökologische Chemie, Pflanzenanalytik und Vorratsschutz, Berlin²

Kontaktanschrift

Hans-Gerd Corinth, Yarra Industrial GmbH, Sprudelstraße 3, 53557 Bad Hönningen, www.yarra.de,

E-Mail: hans-gerd.corinth@yarra.com;

Prof. Dr. Christoph Reichmuth, Carstennstraße 16, 12205 Berlin, E-Mail: Reichmuth@t-online.de

Zur Veröffentlichung angenommen

14. September 2012

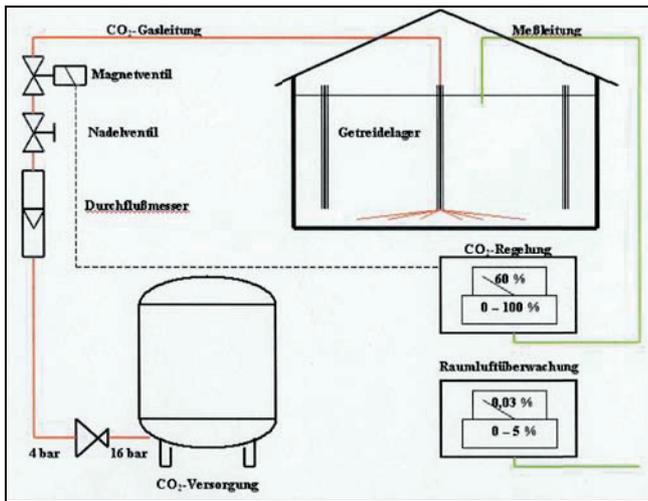


Abb. 1. Prinzipskizze zur atmosphärischen Behandlung eines Getreideschüttlagers mit Kohlendioxid; automatische Regelung auf 60 Vol.-% CO₂ in Luft, Raumluftüberwachung auf 0,03 Vol.-% CO₂ in Luft, Gasversorgung aus einem stationären Tank.

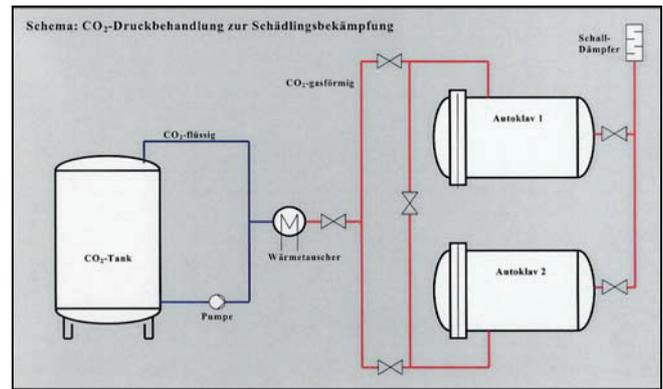


Abb. 2. Doppelkammersystem zur CO₂ Entwässerung unter Hochdruck; Gasversorgung aus stationärem Tank mit Vorwärmung des Gases; Einsatz eines Schalldämpfers bei der Druckentlastung; ca. die Hälfte des in einer Kammer eingesetzten Gases kann später in der zweiten Kammer wieder verwendet werden.



Abb. 3. Entwesung von Getreideschüttlagern unterschiedlicher Bauart mit ca. 60 Vol.-% Kohlendioxid in Luft unter atmosphärischem Druck.



Abb. 4. Äußere Abdichtung eines Getreidelagers vor einer Behandlung mit Kohlendioxid.



Abb. 5. Hermetische Abdichtung der Getreideoberfläche in Getreidelagern vor einer Begasung der Ware mit Kohlendioxid.



Abb. 6. Käfige, Beutel und Sonden mit Tierproben zum Beleg der Wirksamkeit.

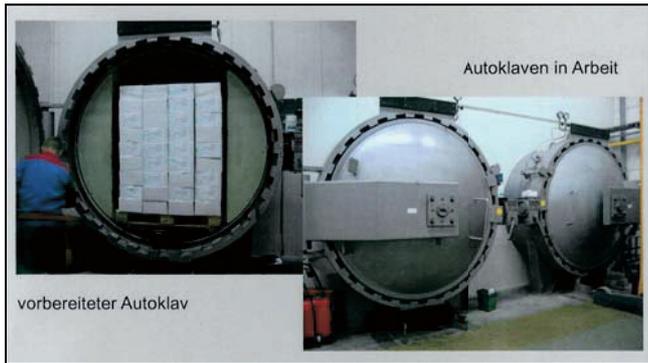


Abb. 7. Verwendung einer Doppelkammeranlage zur Entwesung diverser Tonnen Insekten-befallener hochwertiger Vorratsgüter, linkes Bild: beladene Kammer mit Einbauten zur Verminderung des freien Volumens.

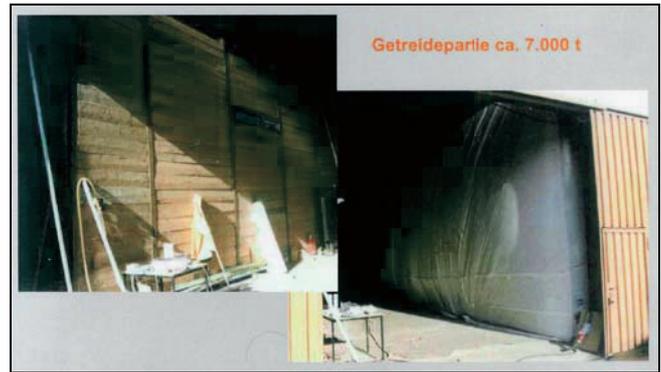


Abb. 8. Abdichtung des mit Holzverschalung und Doppel-T-Trägern eingekofferten Getreides in einem Schüttlager, rechtes Bild: Kohlendioxid-begastes Schüttgetreide in dem Schüttlager, die deutliche Ausbeulung trotz der gasdurchlässigen Holzeinfassung [Parkwand] deutet auf das höhere spezifische Gewicht des Gases im Verhältnis zur umgebenden atmosphärischen Luft, auf diese Weise werden auch Käfer außen an der Parkwand abgetötet.



Abb. 9. Abgedichtetes, eingekoffertes Getreide in einer Holzbox, eine so genannte abgedichtete Getreidescheibe; die gasdichte Plastikfolie ist am Boden des Lagers gasdicht fixiert.

Das Gas ist:

- farblos, geruchlos, neutral, nicht brennbar, nicht giftig und lebensmittelrechtlich zugelassen
- als Gas etwa 1,5 mal schwerer als Luft
- des weiteren in Anwendung bei der Verpackung von Lebensmitteln zur Haltbarkeitsverlängerung, zum Kühlen und Frostern von Lebensmitteln, zum Betäuben von Schlachtschweinen und -geflügel, zum Karbonisieren von Getränken.

Wie ist die Auswirkung von CO₂ auf den Schädling?

Das Gas ist in unserer Atmosphäre zu etwa 0,036 Vol.-% enthalten und ist für Menschen, Tiere und Pflanzen lebensnotwendig.

Höhere Gehalte in Luft von 3 bis 10 Vol.-Prozenten können beim Menschen zu Kopfschmerzen, Atemstörungen, bis hin zu Atemstillstand und Tod führen. Die Wirkung von Kohlendioxid beruht auf einer Ausschaltung des Atemreflexes, die ab einer bestimmten Konzentration

im Blut eintritt. Durch Aufnahme von Kohlendioxid wird der pH-Wert im Zellsaft von Lebewesen herabgesetzt und übersäuert. Diese schädliche Wirkung wird bei der Schädlingsbekämpfung ausgenutzt. Darüber hinaus wird bei der intensiven Anwendung des Gases der Sauerstoffgehalt der Atemluft durch Verdrängung verringert, wodurch die letale Wirkung solcher Gasmischungen von Luft und Kohlendioxid verstärkt wird.

Welche gesetzlichen Vorschriften regeln die Anwendung von Kohlendioxid?

Kohlendioxid

- ist in der Unfallverhütungsvorschrift Gase als ungefährliches Gas eingestuft,
- fällt nicht unter die Regelungen der Rechnerischen Regeln Gefahrstoffe (TRGS) 512 Begasungen (ANONYMUS, 2008),
- ist nicht in der Gefahrstoffverordnung gelistet und fällt demzufolge nicht unter besondere Vorschriften für bestimmte Gefahrstoffe und Tätigkeiten, die ansonsten im Anhang III Nr.4 und Nr. 5 beschrieben sind,
- unterliegt im Transport der Gefahr-Gut-Verordnung-Straße (GGVS) und ist als Gefahrgut Klasse 2 Ziffer 5a bzw. 7a eingestuft,
- bedarf für die Anwendung als Pflanzenschutzmittel im Vorratsschutz nach dem Gesetz für Kulturpflanzen (Pflanzenschutzgesetz, PflSchG, 2012 b) einer amtlichen Zulassung durch das Bundesamt für Verbraucherschutz und Lebensmittelsicherheit (BVL),
- bedarf für die Anwendung als Schädlingsbekämpfungsmittel gemäß Abschnitt IIa des Chemikaliengesetzes (2012 a) im Zuständigkeitsbereich des Biozidgesetzes (ANONYMUS, 2002; z.B. Produktart 14 (Rodentizide) und Produktart 18 (Insektizide, Akarizide und Produkte gegen andere Arthropoden)) einer Zulassung durch die Bundesanstalt für Arbeitsschutz und Arbeitsmedizin (BAuA) (vgl. Tab. 1).

Tab. 1. Zu beachtende Fristen für die Marktfähigkeit des Biozid-Produktes Kohlendioxid

Wirkstoff	CAS-Nummer	Produktart	Einreichfrist für Anträge in Deutschland	Erfüllungsfrist
Kohlendioxid	124-38-9	14; Bekämpfungsmittel gegen Mäuse, Ratten und andere Nagetiere	25.07.2010	31.10.2011
Kohlendioxid	124-38-9	18; Insektizide, Akarizide und Produkte gegen andere Arthropoden	10.11.2012	31.10.2014

Nach der Information auf der Homepage der Bundesanstalt für Arbeitsschutz und Arbeitsmedizin (BAuA) (www.baua.de) besitzt Kohlendioxid die CAS-Nummer: 204-696-9. Es ist von der Firma Rentokil Initial (Großbritannien) für die Produktarten 14 (Rodentizide) und 18 (Insektizide) sowie von einer CO₂-Task-Force für die Produktart 19 (Lockstoffe und Repellentien) eingereicht worden. Die Entscheidung zur Aufnahme in den Anhang IA der Biozid-Richtlinie (ANONYMUS, 2002) für die Produktart 14 wurde am 30.11.2007 veröffentlicht; die Entscheidung zur Aufnahme in den Anhang I für die Produktart 14 am 25.07.2008. Die Aufnahme in den Anhang I für die Produktart 18 (Insektizide) wurde am 10.11.2010 veröffentlicht. Eine mögliche Aufnahme für die Produktart 19 (Repellentien) wird derzeit noch diskutiert. Die Aufnahme des Wirkstoffs in den Anhang IA bezieht sich auf Produkte, in denen die Ratte bzw. Maus in einer Falle gefangen wird und diese anschließend durch eine Kartusche unter Kohlendioxid-Atmosphäre gesetzt wird. Solche Produkte können für eine gewerbliche Nutzung in Innenräumen eingesetzt werden und benötigen lediglich eine Registrierung. Für andere Anwendungen (beispielsweise die Begasung von Flugzeugen) ist eine Zulassung erforderlich. Die Biozid-Richtlinie regelt die Zulassung und das Inverkehrbringen von Biozid-Produkten auf dem europäischen Markt. Die BAuA ist mit der Änderung des Chemikaliengesetzes (2012a) als Zulassungsstelle und als Einvernehmensstelle für den Arbeitsschutz benannt. Sie nimmt darüber hinaus die routinemäßige Bearbeitung von Anträgen auf Zulassung und gegenseitige Anerkennung von Biozid-Produkten in Deutschland wahr. Im Rahmen der Biozid-Meldeverordnung müssen darüber hinaus alle Biozid-Produkte der Zulassungsstelle gemeldet werden, die in Deutschland vermarktet werden sollen. Damit Produkte mit Altwirkstoffen kontinuierlich vermarktet werden können, müssen bestimmte Fristen eingehalten werden. Das bedeutet: 24 Monate nach Veröffentlichung der Aufnahme-richtlinie des im Produkt enthaltenen Wirkstoffs muss ein vollständiger Zulassungsantrag für das Produkt vorliegen. Ansonsten verliert das Produkt an diesem Tag seine Marktfähigkeit und darf erst wieder in Verkehr gebracht werden, wenn eine Zulassung erteilt worden ist. Außerdem ist in der Aufnahme-richtlinie eine Erfüllungsfrist angegeben. Dies ist der Zeitpunkt, an dem die eigentliche Forderung der Richtlinie 98/8/EG (ANONYMUS, 2002) er-

füllt sein muss: die erteilte Zulassung für ein Biozid-Produkt. Bis zu diesem Datum kann daher auch ohne eine erteilte Zulassung vermarktet werden, insofern ein Zulassungsantrag gestellt und dieser nicht abgelehnt worden ist. Nach Ende der Erfüllungsfrist muss ein Produkt über eine Zulassung verfügen, ansonsten ist die Marktfähigkeit bis zur erteilten Zulassung nicht gegeben.

Entsprechend den in Abschnitt 4 der GefStoffV (2011) niedergelegten Bestimmungen zu Schutzmaßnahmen in den § 8 und § 9 dieser Verordnung hat der Arbeitgeber dafür zu sorgen, dass die durch einen Gefahrstoff bedingte Gefährdung der Gesundheit und Sicherheit der Beschäftigten bei der Arbeit durch die in der Gefährdungsbeurteilung (§ 6) festgelegten Maßnahmen beseitigt oder auf ein Mindestmaß verringert wird.

Um dieser Verpflichtung nachzukommen, hat der Arbeitgeber bevorzugt eine Substitution durchzuführen. Insbesondere hat er Tätigkeiten mit Gefahrstoffen zu vermeiden oder Gefahrstoffe durch Stoffe, Zubereitungen oder Erzeugnisse oder Verfahren zu ersetzen, die unter den jeweiligen Verwendungsbedingungen für die Gesundheit und Sicherheit der Beschäftigten nicht oder weniger gefährlich sind. Der Verzicht auf eine mögliche Substitution ist in der Dokumentation der Gefährdungsbeurteilung zu begründen. [§ 6 (1) 4.]

Aus diesen Vorschriften kann auch abgeleitet werden, dass in einigen Anwendungsfällen, in denen toxische Gase zur Schädlingsbekämpfung eingesetzt werden sollen, durch den Arbeitgeber¹ geprüft und dokumentiert werden muss, ob das wesentlich weniger gefährliche Kohlendioxid – wenn es geeignet ist und preislich im vertretbaren Rahmen liegt² – ersatzweise zur Anwendung kommt. Sinnvoll wäre hier z.B. eine Zusatzinformation

¹ Es bleibt zu prüfen, wer in diesem Kontext sinngemäß und sinnvollerweise der Arbeitgeber ist, da einerseits der Leiter der Begasungsfirma (Arbeitgeber) selbst die Alternativen womöglich nicht kennt oder beurteilen kann und auch kein kommerzielles Interesse hat, einen Auftrag zu verlieren und andererseits auch der die Begasung bestellende Auftraggeber nicht über die ausreichende Fachkenntnis verfügt. Dieser ist auch nicht Arbeitgeber des Begasungspersonals. Die Begasung mit toxischen Gasen muss nach Bundesrecht (GefStoffV, TRGS 512) in jedem Fall eine Woche vor Beginn einer jeweils nach Landesrecht zuständigen Behörde angezeigt werden. Diese sollte über ausreichende Fachkenntnisse verfügen oder sich diese beschaffen und in jedem Einzelfall mit abwägen, ob eine ersatzweise Verwendung eines anderen Mittels oder eines gleichermaßen wirksamen und weniger gefährlichen Verfahrens vertretbar ist.

² Es darf im Sinne des Umweltschutzes und des Arbeitsschutzes im Vergleich mit weniger umweltfreundlichen Verfahren die ersatzweise Anwendung von Kohlendioxid durchaus etwas teurer sein!

durch die zulassende Behörde oder andere Fach- und Bewertungsbehörden, die über die ausreichende Expertise zum Vergleich der alternativen Verfahren verfügen (z.B. Julius Kühn-Institut (JKI), Expertise zum Pflanzen- und Vorratsschutz), Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung (BAM), Expertise zum Holzschutz), Umweltbundesamt (UBA), Expertise zum Hygieneschutz) oder Bundesinstitut für Risikobewertung (BfR), Expertise zum Arbeitsschutz und zu Rückständen von Pflanzenschutz- und Vorratsschutzmitteln und Bioziden in entwesten Produkten).

Danksagung

Der Erstautor ist Herrn Prof. Dr. Christoph REICHMUTH für seine langjährige Zusammenarbeit und den gemeinsamen Weg bei der Entwicklung von Kohlendioxid als Schädlingsbekämpfungsmittel für den Vorrats- und Materialschutz zu Dank verbunden.

Literatur

- ADLER, C., C. REICHMUTH, 1989: Zur Wirksamkeit von Kohlendioxid bzw. Stickstoff auf verschiedene vorratsschädliche Insekten in Stahl-Getreidesilozellen. Nachrichtenblatt des Deutschen Pflanzenschutzdienstes **41**, 177-183.
- ADLER, C., H.-G. CORINTH, C. REICHMUTH, 2000: Modified Atmospheres. In: SUBRAMANYAM, B., W.H. HAGSTRUM (Eds.): Alternatives to Pesticides in Stored-Product IPM. Kluwer Academic Publishers, ISBN 0-7923-7976-4, 437 S., 105-146.
- ANONYMUS, 2002: Gesetz zur Umsetzung der Richtlinie 98/8/EG des Europäischen Parlaments und des Rates vom 16. Februar 1998 über das Inverkehrbringen von Biozid-Produkten – Biozidgesetz – vom 20. Juni 2002 (BGBl. I S. 2076), <http://www.bmu.de/chemikalien/biozide/biozidgesetz/doc/6904.php>.
- ANONYMUS, 2008: Technische Regel für Gefahrstoffe, TRGS 512 Begasungen, <http://www.baua.de/de/Themen-von-A-Z/Gefahrstoffe/TRGS/TRGS-512.html>.
- ANONYMUS, 2011: Verordnung zum Schutz vor Gefahrstoffen (Gefahrstoffverordnung – GefStoffV) vom 26. November 2010 (BGBl. I S. 1643, 1644), die durch Artikel 2 des Gesetzes vom 28. Juli 2011 (BGBl. I S. 1622) geändert worden ist.
- ANONYMUS, 2012a: <http://www.baua.de/de/Chemikaliengesetz-Biozidverfahren/Biozide/Wirkstoff/Kohlendioxid.html>.
- ANONYMUS, 2012b: Gesetz zum Schutz der Kulturpflanzen (Pflanzenschutzgesetz – PflSchG), das Gesetz zur Neuordnung des Pflanzenschutzrechts vom 6. Februar 2012 enthält in Artikel 1 die Neufassung des Gesetzes zum Schutz der Kulturpflanzen (Pflanzenschutzgesetz). Im Artikel 2 wird das Pflanzenschutzgesetz in der Fassung der Bekanntmachung vom 14. Mai 1998 (BGBl. I S. 971, 1527, 3512), das zuletzt durch Artikel 4 des Gesetzes vom 2. November 2011 (BGBl. I S. 2162) aufgehoben. Das Pflanzenschutzgesetz vom 6. Februar 2012 (BGBl. I S. 148) ist am 13. Februar 2012 verkündet worden und gilt seit dem 14. Februar 2012. <http://www.bmelv.de/SharedDocs/Rechtsgrundlagen/P/Pflanzenschutzgesetz.html>.
- CORINTH, H.-G., C. REICHMUTH, 1990: Verfahren zum Entwesen von Gebäuden. Patentschrift, Deutsches Patent, Kohlensäure-Werke RUD. BUSE GmbH & Co., Tag der Veröffentlichung: 20. Dezember 1990, Pat.-Nr. 3929637, 4 S.
- CORINTH, H.-G., C. REICHMUTH, 1991: Verfahren und Einrichtung zum Entwesen von organischem Schüttgut. Patentschrift, Deutsches Patent, Kohlensäure-Werke RUD. BUSE GmbH & Co., Tag der Veröffentlichung: 24. Oktober 1991, Pat.-Nr. 3930470, 6 S.
- CORINTH, H.-G., C. REICHMUTH, 1992: Verfahren und Einrichtung zum Entwesen von organischem Schüttgut. Patentschrift, Europäisches Patent, Kohlensäure-Werke RUD. BUSE GmbH & Co., Tag der Veröffentlichung: 9. September 1992, Pat.-Nr. 0417430, 7 S.
- CORINTH, H.-G., C. REICHMUTH, 1995: Verfahren zum Entwesen von Gebäuden. Patentschrift, Europäisches Patent, Kohlensäure-Werke RUD. BUSE GmbH & Co., Tag der Veröffentlichung: 4. Januar 1995, Pat.-Nr. 0416255, 5 S.
- PROZELL, S., C. REICHMUTH, 1994: Wirkung von CO₂ unter Hochdruck auf den Kornkäfer *Sitophilus granarius* (L.). Phytomedizin, Mitteilungen der Deutschen Phytomedizinischen Gesellschaft **20**, 14.
- REICHMUTH, C., 1998: Inerte Gase zur Schädlingsbekämpfung. Der praktische Schädlingsbekämpfer **50**, 18-24.
- REICHMUTH, C., 2000: Inerte Gase zur Schädlingsbekämpfung. Habilitationsschrift, Landwirtschaftlich-Gärtnerische Fakultät der Humboldt-Universität zu Berlin, 96 S.
- REICHMUTH, C., 2007: Fumigants for pest control in wood protection. In: NOLDT, U., H. MICHELS (Eds.): Beiträge der Internationalen Tagung Holzschädlinge im Fokus – Alternative Maßnahmen zur Erhaltung historischer Gebäude. 28.-30. Juni 2006 im LWL-Freilichtmuseum Detmold/Westfälisches Landesmuseum für Volkskunde, Detmold, Deutschland, 265 pp., Merkur 137-162.
- REICHMUTH, C., H.-G. CORINTH, J. BUCHMÜLLER, 1993: Vorratsschutz: Entwesen mit Kohlendioxid. Die Mühle + Mischfüttertechnik **130**, 667-671.
- REICHMUTH, C., A. UNGER, W. UNGER, 1994a: Schadinsekten in Kunst- und Kulturgut-Bekämpfungsmaßnahmen mit Stickstoff oder Kohlendioxid. Der Praktische Schädlingsbekämpfer **46**, 81-87.
- REICHMUTH, C., H.-G. CORINTH, J. BUCHMÜLLER, 1994b: Vorräte vor Schädlingsbefall schützen, CO₂ eröffnet neue Möglichkeiten der Siloinertisierung. Gas Aktuell **46**, 1-5.