



Zusammenstellung der Praxisversuche 2010-2011 in einem Silo und Erkenntnisse über PH3-Rückstände in Getreide

Bettina Landau¹ und Daniel Fassbind²

¹ Forschungsinstitut für biologischen Landbau (FiBL); ² Desinfecta AG

11.05.2011

EXCELLENCE FOR SUSTAINABILITY

Das FiBL hat Standorte in der Schweiz, Deutschland und Österreich
FiBL offices located in Switzerland, Germany and Austria
FiBL est basé en Suisse, Allemagne et Autriche

FiBL Schweiz / Suisse
Ackerstrasse, CH-5070 Frick
Tel. +41 (0)62 865 72 72
info.suisse@fibl.org, www.fibl.org

Executive Summary

Immer wieder wurden geringe Phosphorwasserstoff-Rückstände nahe der Nachweisgrenze (0.1 µg/kg) in gelagerten Getreide, Hülsenfrüchten und Trockenprodukten aus biologischer Produktion gemessen, ohne dass eine Ursache für diese Rückstände klar identifiziert werden konnte. Obwohl PH₃ ein kleiner, aber wichtiger Teil des natürlichen Phosphorzyklus auf der Erde ist, erscheint es unwahrscheinlich, dass die geringe Mengen an Phosphorwasserstoff (PH₃) in Böden und Mist zu den gemessenen PH₃-Konzentrationen in gelagertem Erntegut führen können. Vergangene Versuche mit PH₃-Begasungen in der Praxis und im Labor zeigten, dass die geringfügigen PH₃-Gehalte im Bio-Getreide nicht von Begasungen in benachbarten Silozellen mit Magnesium-Phosphit-Plates oder Aluminium-Phosphit-Pellets herkommen. Eine mögliche Kontaminationsquelle ist belasteter Getreidestaub, der von konventionellem Getreide stammt, welches mit PH₃ begast wurde.

Ein erstes Ziel der Untersuchungen war die Verifizierung der PH₃-Belastung des Getreidestaubs in einem Silo. Weiterhin sollten die PH₃-Konzentration von begastem und nicht begastem Getreidekörnern in der Siloanlage verglichen, die Probenahme selbst genauer untersucht, die Mechanismen der Kontamination des Getreides innerhalb der Silozelle beleuchtet und die Wirkung von eingeleiteten Reinigungs- und Sanierungsmassnahmen in der Förderanlage und der Annahmegosse im Silo überprüft werden.

Die Praxisversuche zeigten, dass der Getreidestaub in der Siloanlage hochgradig mit PH₃ kontaminiert ist. Da im untersuchten Silo der Aspirationsstaub der eingelagerten Ware zurückgeführt wurde, ist dieser belastete Getreidestaub eine wichtige PH₃-Kontaminationsquelle.

Nach Begasung mit PH₃-Pellets haben Weizenkörner höhere PH₃-Messerte als nach Begasung mit PH₃-Plates oder *nicht* begaste Weizenkörner. Nicht begaste Weizenkörner weisen PH₃ auf wegen der Kontaminationen durch belasteten Getreidestaub. Es gibt eine Überschneidung bei den PH₃-Messwerten von *nicht* begastem Weizenkörnern und denen von Weizenkörnern nach Begasung mit PH₃-Plates.

Die getrennte Entsorgung der Aspirationsstäube bei Einlagerung der Ware und die Reinigungsmassnahmen bei diversen Elementen der Förderanlage und Siloböden haben die PH₃-Belastung des Getreidestaubs in der Siloanlage gesenkt. Durch diese Massnahmen kann die PH₃-Kontamination der Ware durch belasteten Getreidestaub während ihres Transports zwischen Annahmegosse bis zum Eingang der Zelle zum Teil vermieden werden. Die Wirkung der Reinigungsmassnahmen hält allerdings nur begrenzte Zeit an. Eine erneute PH₃-Kontamination der Förderanlage und der Annahmegosse kann durch die Bewegung PH₃-belasteter Ware stattfinden.

Weiterhin haben die Innenwände der Silozellen PH₃-belasteten Staub, welcher die Getreidekörner in der Silozelle mit PH₃ kontaminiert. Vermutlich reissen die ersten Getreideladungen den belasteten Staub mit nach unten, so dass die letzten Ladungen weniger belastete Zelleninnenwände vorfinden. Dies führt zu einer deutlich höheren PH₃-Kontamination der Weizenkörner unten in der Silozelle als oben in der Zelle.

Die Verteilung der PH₃-Rückstände ist nicht gleichmässig in der Getreidecharge; diese treten in „Nestern“ auf. Somit sind Proben an der Getreideoberfläche in der Zelle und am Auslauf der Zelle nicht repräsentativ für die tatsächliche PH₃-Konzentration der gesamten Getreidecharge.

Basierend auf den Ergebnissen des Praxisversuchs im Silo, wird empfohlen die Aspirationsstäube separat zu entsorgen. Weiterhin muss Bioware immer nur in Biozellen gelagert werden, wobei die Biozelle vor der ersten Einlagerung von Bioware innen gereinigt werden muss, so dass keine belasteten Getreidestäube mehr an den Innenwänden und an der Decke der Silozelle vorhanden sind. Künftig soll auf den Einsatz von PH₃-Pellets und PH₃-Plates in gemischten Silos (Lagerung von Bioware und konventioneller Ware) verzichtet werden. Alternativ wird angeregt die Behandlung von Ware, die mit Schädlingen befallen ist, mit inerten Gasen durchzuführen. Mit dem Ziel eine erneute Kontamination der Förderanlage durch die Bewegung von belasteter Ware zu minimieren, sollen die Annahmegosse, die Überlaufklappen der Reedler, die Elevatorenfüsse, die Filter, die Silooberräume und -unterräume alle 3 Monate gereinigt werden. Der Bodenstaub muss von den Öffnungen der Silozellen stets fern gehalten werden.

Für ein Rückstellmuster, sollen mindestens 5-6 Einzelproben ab LKW, Container bzw. Bahnwagen während der gesamten Dauer der Einlagerung genommen, gemischt und als eine Sammelprobe analysiert werden. Für die Beprobung von bereits eingelagerter Ware in einer Silozelle ist ein Rundlauf notwendig. Während der gesamten Dauer des Rundlaufs werden mehrere Einzelproben genommen, anschliessend gemischt und als eine Sammelprobe analysiert. Die Anzahl der Einzelproben hängt von der Menge der gelagerten Ware ab.

Weiterführende Untersuchungen in anderen Silos werden empfohlen, um die Ergebnisse zu bestätigen. Insbesondere braucht es Untersuchungen in Silos, die unterschiedliche Anlagen und eine unterschiedliche PH₃-Grundbelastung im Staub haben. Ferner haben die Ergebnisse gezeigt, dass PH₃-belasteter Staub an den Innenwänden der Silozellen eine wichtige Kontaminationsquelle für die gelagerte Ware sein kann. Diese Ergebnisse sollen in weiteren Untersuchungen bestätigt werden, da sie Auswirkungen auf Empfehlungen für Reinigungs- und Sanierungsmassnahmen von Silozellen haben. Die Saugfähigkeit der Aspirationsanlage und die Reinigungsfähigkeit des Separators eines Silos können entscheidend für die Vermeidung der PH₃-Kontamination einer Anlage sein. Ihre Wirkung auf die PH₃-Grundbelastung im Staub einer Siloanlage soll beleuchtet werden, um Empfehlungen diesbezüglich aussprechen zu können.

Inhaltsverzeichnis

Executive Summary	2
1. Einleitung	5
1.1 Ausgangslage	5
1.2 Ziele der Untersuchungen	6
2. Methoden	7
2.1 Rahmenbedingungen im Silo bei VERSUCHSSTART	8
3. Ergebnisse	9
3.1 PH3-Belastung der Staubproben im Silo – Stand der Dinge	9
3.2 PH3-Belastung der Getreideproben – Stand der Dinge	9
3.2.1 Weizen begast mit PH3-Pellets	10
3.2.2 Weizen begast mit PH3-Plates	11
3.2.3 Weizen NICHT mit PH3 begast	11
3.2.4 Vergleich Weizen unbegast und mit unterschiedlichen Methoden mit PH3 begast	12
3.3 Reinigungs- und Sanierungsmassnahmen	12
3.4 PH3-Belastung der Staubproben im Silo – Vergleich VOR und NACH Reinigungs- und Sanierungsmassnahmen	14
3.5 PH3-Kontamination von Weizen über die Annahmegosse und über die Fördererelemente bis ‚nach Waage‘ NACH Reinigungs- und Sanierungsmassnahmen	15
3.6 PH3-Kontamination von Weizen über die Fördererelemente ‚nach Waage‘ bis ‚vor Eingang der Silozelle‘ NACH Reinigungs- und Sanierungsmassnahmen	16
3.7 PH3-Kontamination von Weizen in der Silozelle	18
3.8 PH3-Belastung des Staubs an den Innenwänden der Silozellen eines anderen Silos	18
3.9 Auswirkung des Abriebs der Getreidekörner an die Innenwände der Annahmegosse auf die PH3-Belastung des Staubs in der Annahmegosse	19
3.10 Verteilung der PH3-Kontamination innerhalb einer Getreidecharge	21
4. Empfehlungen technischer Natur	22
5. Einschränkungen und Empfehlungen für die nächsten Schritte	22
6. ANHANG	24
6.1 PH3-Belastung von Staubproben entlang der Förderkette, im Silounterraum und im Verteilerboden VOR und NACH den Reinigungs- und Sanierungsmassnahmen im Silo	24
6.2 PH3-Belastung von Staubproben in der Annahmegosse VOR und NACH den Reinigungs- und Sanierungsmassnahmen im Silo	28
6.3 PH3-Belastung von begastem und nicht begastem Weizen in Silozellen, VOR den Reinigungs- und Sanierungsmassnahmen im Silo	29
6.4 PH3-Kontamination von Weizen über die Annahmegosse und Fördererelemente bis zur Probenahme nach Waage NACH Reinigungs- und Sanierungsmassnahmen	31
6.5 PH3-Kontamination von Weizen über die Fördererelemente nach Waage bis zum Zelleingang NACH Reinigungs- und Sanierungsmassnahmen	36

1. Einleitung

1.1 Ausgangslage

Immer wieder werden geringe PH₃¹-Rückstände nahe der Nachweisgrenze (0.1 µg/kg) in gelagerten Getreide, Hülsenfrüchten und Trockenprodukten aus biologischer Produktion gemessen, ohne dass eine Ursache für diese Rückstände klar identifiziert werden konnte.

PH₃ ist ein kleiner, aber wichtiger Teil des natürlichen Phosphorzyklus auf der Erde und die Atmosphäre stellt einen wichtigen Transportweg dar, über den PH₃ als Spurengas über den ganzen Globus verteilt wird [^{2,3}]. PH₃ konnte in Böden, in Sedimenten von Gewässern, in Reisfeldern, in Klärschlamm sowie in Rinder- und Schweinemist nachgewiesen werden [^{4,5,6,7,8,9}]. Die Konzentration von PH₃ ist sehr gering und variierte von wenigen Nanogramm bis einigen hundert Mikrogramm je Kilogramm, je nach Matrix. Es erscheint unwahrscheinlich, dass die geringen Mengen an PH₃ in Böden, Rinder- und Schweinehaltung zu den gemessenen PH₃-Konzentrationen in Getreide und Trockenprodukten führen können. Weiterhin ist bisher die Aufnahme von PH₃ im Boden seitens der Pflanzen und dessen Transport bis zu den Samen (z. B. Getreidekörner) noch nicht aufgezeigt worden.

2000 berichteten Han et al.¹⁰ über ihre Messungen von PH₃ in der Umgebungsluft und im Boden von Reisfeldern während der Vegetationszeit. Die PH₃-Messwerte bis zu 10 ng/kg unterlagen starken saisonalen und auch tageszeitlichen Schwankungen. FiBL und das Laboratorium der Urkantone konnten diese Ergebnisse in ihren Untersuchungen im Jahre 2006 nicht bestätigen. Das natürliche Vorkommen von PH₃ in Reiskörnern, den entsprechenden Bodenproben sowie in Weizenproben direkt ab Feld unterschiedlicher Herkunft konnte bei einer Nachweisgrenze von 0.1 µg/kg nicht nachgewiesen werden¹¹.

Versuche mit PH₃-Begasungen in der Praxis und im Labor, welche vom Laboratorium der Urkantone, Desinfesta und FiBL in 2009¹² durchgeführt wurden, zeigten, dass die geringfügigen PH₃-Gehalte im Bio-Getreide nicht von Begasungen in benachbarten Silozellen mit Magnesium-Phosphit-Plates oder Aluminium-Phosphit-Pellets herkommen.

¹ PH₃: Monophosphan, Phosphin, Phosphorwasserstoff. Begasungsmittel für die Schädlingsbekämpfung in der Lagerung von konventionellen Trockenprodukten und Getreide.

² Glindemann, D. & A. Bergmann (1996): *Phosphine in the lower terrestrial troposphere*. Naturwissenschaften 83, 131-133.

³ Cao, H., J. Liu, Y. Zhuang, & D. Glindemann (2000): *Emission sources of atmospheric phosphine and simulation of phosphine formation*. Science in China, Series B: Chemistry 43 (2), 162-168.

⁴ I. Dévai, L. Felföldy, I. Wittner, S. Plosz (1989): *Detection of phosphine: new aspects of the phosphorus cycle in the hydrosphere*. Nature 333, 343 - 345.

⁵ D. Glindemann, U. Stottmeister, A. Bergmann (1996): *Phosphine from the anaerobic biosphere*. Environmental Sciences and Pollution Residues 3 (1), 17-19.

⁶ F. Eismann, A. Bergmann, D. Glindemann, P. Kusch (1997): *Phosphine emissions from animal housing*. 9th International Congress in Animal Hygiene 1997.

⁷ F. Eismann, D. Glindemann, A. Bergmann, P. Kusch (1997): *Soils as source and sink of phosphine*. Chemosphere 35 (3), 523 - 533.

⁸ I. Devai, R.D. DeLaune, G. Devai, W.H. Patrick, I. Czegeny (1999): *Phosphine production potential of various wastewater and sewage sludge sources*. Analytical letters, 32 (7), 1447-1457.

⁹ C. Han, X. Gu, J. Geng, Y. Hong, R. Zhang, X. Wang, S. Gao (2010): *Production and emission of phosphine gas from wetland ecosystems*. Journal of Environmental Sciences, 22 (9), 1309 - 1311.

¹⁰ Han, S. Y. Zhuanga, J. Liub, & D. Glindemann (2000): *Phosphorus cycling through phosphine in paddy fields*. The Science of the Total Environment 258, 195-203.

¹¹ Wyss, G. (2006): *Qualitätssicherung bei Getreide – Rückstandsproblematik*. FiBL-Bericht.

¹² Landau, B. (2010): *Zusammenstellung der Versuche 2009 und Erkenntnisse über PH₃-Rückstände in Bio-Getreide*. FiBL-Bericht.

1981 publizierten Suckow & Meuser¹³, dass hohe PH₃-Gehalte im Getreidestaub nach Begasungen von Getreide mit Aluminium-Phosphit-Pellets vorkommen. Es wurde der Entschluss gefasst, diesem Hinweis zu folgen.

1.2 Ziele der Untersuchungen

Ein erstes Ziel der Untersuchungen war die Verifizierung der PH₃-Belastung des Getreidestaubs in einem Silo. Dazu sollte der Status quo der PH₃-Belastung des Staubs in der Siloanlage ermittelt werden.

Weiterhin sollte die PH₃-Konzentration von Getreidekörnern, die mit PH₃ begast wurden, mit der PH₃-Konzentration in nicht begastem Getreide in der Siloanlage verglichen werden.

Als bald es klar war, dass die Anlage vom Silo stark mit PH₃ belastet war, sollte die Wirkung von eingeleiteten Reinigungs- und Sanierungsmassnahmen in der Förderanlage und der Annahmegasse im Silo überprüft werden.

Als die Ergebnisse zeigten, dass die PH₃-Belastung im Getreide nicht gleichmässig verteilt ist, wurde die Probenahme selbst genauer untersucht.

Aufgrund weiterer Ergebnisse der Untersuchungen, wurde entschlossen auch die Mechanismen der Kontamination des Getreides innerhalb der Silozelle zu beleuchten.

¹³ Suckow, P & F. Meuser (1981): *Rückstände von Phosphorwasserstoff und Methylbromid in Getreide und Getreideprodukten*. In „Rückstände in Getreide und Getreideprodukten“, Bericht über das Kolloquium am 12.-13.10.1978, Deutsche Forschungsgemeinschaft. Anon. Harald Boldt Verlag, Boppard.

2. Methoden

Die Praxisversuche haben im Silo von August 2010 bis März 2011 stattgefunden.

Die **Probenahme** wurde meistens von Desinfecta mit Unterstützung von Silo-Mitarbeitern durchgeführt. In einzelnen Fällen haben das Laboratorium der Urkantone und FiBL auch Proben genommen.

Jede **Staubprobe** wurde mit den Händen gesammelt, in einen Plastiksack (Safe Pack) abgepackt und dort bis zur Laboranalyse aufbewahrt. In der Regel wurden ca. 100 g Staub je Probe genommen. Wenn nicht anders vermerkt, handelt es sich bei diesen Staubproben um Sammelproben, die an den Wänden, Böden oder spezifischen Punkten/Fördererelementen entlang der Förderanlage gesammelt wurden.

Getreideproben wurden nach verschiedenen Methoden gezogen. Hierbei handelt es sich stets um ungereinigte Getreidekörner.

Die Proben ab LKW wurden beim Verladen des Getreides in die Annahmegosse vom Silo genommen. Hierbei handelte es sich um Sammelproben aus 5-10 Einzelproben. Jede Einzelprobe bestand aus ca. 100 g Getreidekörner. Die Einzelproben wurden mit der Hand direkt ab Verladeklappe, wenn die Weizenkörner in die Annahmegosse fallen, genommen. Die Beprobung erfolgte während der gesamten Dauer des Verladens. Die Einzelproben wurden in einem PE-Plastiksack (SafePack) vereint und blieben dort abgepackt bis zur Laboranalyse. Allein die Probe der Gerste von Zelle 315 wurde in Gläschen abgepackt. Jede LKW-Getreideladung wurde separat beprobt.

Die Proben nach Waage wurden während der Einlagerung des Getreides gezogen. Auch hier handelte es sich um Sammelproben aus 5-6 Einzelproben. Jede Einzelprobe bestand aus ca. 800 g Weizenkörnern, die mit einem Plastikmessbecher mit der Hand aus der Förderanlage nach der Waage genommen wurden. Die Einzelproben wurden in einem Plastikeimer vereinigt und gut gemischt. Aus dem Probengemisch wurde wiederum ein Teilprobe von 800-1000 g entnommen und in einen PE-Plastiksack (SafePack) bis zur Laboranalyse abgepackt. Nur die Probe der Gerste von Zelle 315 wurde in Gläschen abgepackt. Auch hier wurde jede LKW-Getreideladung separat beprobt.

Die Proben aus dem Eingangsrohr vor der Silozelle wurden während der Einlagerung des Getreides gezogen. Auch hier handelte es sich um Sammelproben aus 5-6 Einzelproben. Jede Einzelprobe bestand aus ca. 100 g Getreidekörner. Die Einzelproben wurden mit der Hand direkt aus einer Öffnung des Eingangsrohrs kurz vor dem Eingang der Silozelle genommen. Wenn nicht anders vermerkt, erfolgte die Beprobung innerhalb von ca. 20 Minuten im Verlauf der Einlagerung. Die Einzelproben wurden in einem PE-Plastiksack (SafePack) vereint und blieben dort abgepackt bis zur Laboranalyse. Allein die Probe der Gerste von Zelle 315 wurde in Gläschen abgepackt. Unterschiedliche LKW-Getreideladungen wurden separat beprobt.

Die Proben an der Getreideoberfläche in den Silozellen waren Sammelproben aus 3-5 Einzelproben. Jede Einzelprobe besteht aus ca. 200 g Weizenkörner, die mit dem Wurfbecher direkt an der Oberfläche des Getreides in der Silozelle genommen wurden. Die Einzelproben wurden in einem PE-Plastiksack (SafePack) vereint und blieben dort abgepackt bis zur Laboranalyse.

Für die Probenahme aus Rundlauf wurden 14-16 t Weizen aus dem unteren Teil der Silozelle rausgelassen und über die Förderanlage oben in die Ursprungszelle wieder eingelagert. Die Proben aus Rundlauf waren Sammelproben aus 5-6 Einzelproben. Jede Einzelprobe bestand aus ca. 800 g Weizenkörnern, die mit einem Plastikmessbecher mit der Hand aus der Förderanlage nach der Waage genommen wurden. Die Einzelproben wurden in einem Plastikeimer vereinigt und gut gemischt. Aus dem Probengemisch wurde wieder-

rum ein Teilprobe von 800-1000 g entnommen und in einen PE-Plastiksack (SafePack) bis zur Laboranalyse abgepackt.

Bei der Probenahme aus Umlauf wurde der gesamte Inhalt einer Zelle rausgelassen und über die Förderanlage in eine andere Silozelle eingelagert. Die Proben aus Umlauf waren Sammelproben aus mindestens 5-6 Einzelproben, die während der gesamten Dauer des Umlaufs gezogen wurden. Die Anzahl der Einzelproben richtete sich nach der Menge des Getreides im Umlauf. Dabei wurde wie bei den Proben aus Rundlauf vorgegangen. Bei der Probenahme während der Auslagerung wurde ein Teil oder die gesamte Ware einer Silozelle herausgelassen und über die Förderanlage nach aussen transportiert. Die Proben aus Auslagerung waren Sammelproben aus mindestens 5-6 Einzelproben, die während der gesamten Dauer der Auslagerung gezogen wurden. Die Anzahl der Einzelproben richtete sich nach der Menge des Getreides, das ausgelagert wurde. Dabei wurde wie bei den Proben aus Umlauf vorgegangen.

Die **PH3-Analysen** wurden vom Laboratorium der Urkantone durchgeführt. Dafür wurde die GC/FPD-Methode¹⁴ angewendet. Die Nachweisgrenze für PH3 beträgt bei dieser Analysenmethode 0.1 µg/kg.

Der **Zeitraum zwischen Probenahme und Laboranalyse** betrug 5-10 Tage bei den Staubproben und maximal 20 Tage bei den Getreideproben.

2.1 Rahmenbedingungen im Silo bei VERSUCHSSTART

Das Silo, in dem die Versuche durchgeführt wurden, ist ein Lagerist, der die Ware im Auftrag von Kunden lagert und den Kunden Lagerraum vermietet. Die eingelagerte Ware gehört den Kunden. Unter anderem befinden sich Getreide, Erbsen, Linsen und Mais in den Silozellen.

Im Silo wird sowohl Bio wie auch konventionelle Ware gelagert. Es gibt keine separate Förderanlage für Bio-Ware: Konventionelle und Bio-Ware werden über die gleiche Annahmegasse und die gleiche Förderanlage ein- und ausgelagert. Bio-Ware wird nicht immer in exklusiven Biozellen gelagert.

Im Silo werden die Aspirationsstäube zur Ware zurückgeführt. Seit Jahrzehnten wird bei Schädlingsbefall konventionelle Ware mit PH3-Pellets begast. Ein Teil der angelieferten Ware hat PH3-Rückstände bereits vor der Einlagerung.

Zur Behandlung von Bio Produkten wird seit einigen Jahren CO₂ in gasdichten Zellen angewendet. Seit 2010 ist auch eine Anlage mit kontrollierter Atmosphäre in Betrieb.

14 GC/FPD: Gas Chromatography with Flame Photometric Detection; Gaschromatographie mit Flammenphotometrischem Detektor. Amstutz, R., A. Knecht, & D. Andrey (2003): Detection of phosphine residues in organic cereals. Mitteilungen aus Lebensmitteluntersuchung und Hygiene 94 (6): 603-608.

3. Ergebnisse

3.1 PH3-Belastung der Staubproben im Silo – Stand der Dinge

Als erster Schritt wurden Staubproben in der Siloanlage genommen, um die Belastung des Staubs mit PH3 festzustellen. Dies diente der Verifizierung der Annahme, dass PH3-belasteter Staub eine Kontaminationsquelle für Getreide (und andere gelagerte Ware) sein könnte.

Tabelle 1: Ausgangslage der PH3-Konzentration in Staubproben VOR Reinigungs- und Sanierungsmassnahmen. Die Staubproben wurden an unterschiedlichen Orten des Silos genommen: Boden im Silounterraum, Verteilerboden, Elevatorenfüsse, Staubabgänge der Filter, Überlaufklappen der Reedler.

Entnahmestelle	Probentyp	PH3 (µg/kg)
Annahmegosse	Staub	5'590
Reedler, Überlaufklappe	Staub	83 - 6'540
Elevatorenfüsse	Staub vom Fuss	337 - 8'200
Filter	Staubabgang, Filterabgang	403 - 20'000
Aspirationsrohr Filter	Aspirationsstaub	65'200
Kellerboden, Nähe Taxationstisch	Staub vom Boden	22
Kellerboden, Silounterraum	Staub vom Boden	> 3'000
Verteilerboden, Silooberraum	Staub vom Boden	> 3'000

Schlussfolgerung:

- Der Staub im Silo ist hochgradig mit PH3 belastet. PH3-belasteter Staub könnte eine Kontaminationsquelle für das Getreide sein.

3.2 PH3-Belastung der Getreideproben – Stand der Dinge

Als nächster Schritt soll die PH3-Konzentration von Weizenkörnern, die in Silozellen gelagert sind und mit unterschiedlichen Methoden mit PH3 begast wurden, mit der PH3-Konzentration von nicht begastem Weizenkörnern (konventionell und Bio), die ebenfalls in im gleichen Silo gelagert sind, verglichen werden. Es sollte festgestellt werden, ob Weizenkörner mit PH3-Begasung von denen unterschieden werden können, die keine PH3-Behandlung bekommen haben, aber durch eine Querkontamination mit PH3 belastet sind.

Es wurde ein repräsentativer Anteil aller Silozellen mit Weizen im Silo beprobt (ca. 10%). Dabei wurden Zellen auf dem gesamten Verteilerboden des Silos ausgesucht. Weiterhin

wurde darauf geachtet, dass der Anteil an begaste und nicht begaste Zellen vergleichbar ist.

Bei der Analyse der Ergebnisse wurde einerseits unterschieden, ob die praxisübliche Begasung mit Aluminium-Phosphit-Pellets (5 g Pellets/t) oder mit Magnesium-Phosphit-Plates (CO₂-Schleppbegasung) durchgeführt wurde. Andererseits wurde bei den behandelten Weizenkörnern die unterschiedlich lange Zeit nach der PH₃-Behandlung beachtet. Weiterhin wurde bei den unbehandelten Weizenkörnern die unterschiedlich lange Lagerzeit registriert.

3.2.1 Weizen begast mit PH₃-Pellets

Tabelle 2: PH₃-Konzentration in Weizenkörnern unterschiedliche Zeit nach der Begasung mit Aluminium-Phosphit-Pellets gemäss guter Begasungspraxis (VOR Reinigungs- und Sanierungsmassnahmen). Die Proben der Weizenkörner wurden mit unterschiedlichen Beprobungsmethoden genommen und stammen alle aus unterschiedlichen Silozellen vom Silo.

Probenahme	Zeitabstand nach PH ₃ -Begasung (Monate)	PH ₃ (µg/kg)
Sammelproben Getreideoberfläche unterschiedliche Silozellen	7.5	900
	8.5	66
	13.0	128
Sammelproben diverse Rundläufe, nach Waage	7.0	525
	12.5	232
Sammelproben diverse Auslagerungen, nach Waage	13.0	343
	27.0	22

Mehr Details zum Versuch sind in Tabelle 15 im Anhang zu finden.

3.2.2 Weizen begast mit PH3-Plates

Tabelle 3: PH3-Konzentration in Weizenkörnern unterschiedliche Zeit nach der Begasung mit Magnesium-Phosphit-Plates gemäss guter Begasungspraxis (CO₂-Schleppbegasung) (VOR Reinigungs- und Sanierungsmassnahmen). Die Proben der Weizenkörner wurden mit unterschiedlichen Beprobungsmethoden genommen und stammen alle aus unterschiedlichen Silozellen vom Silo.

Probenahme	Zeitabstand nach PH3-Begasung (Monate)	PH3 (µg/kg)
Sammelprobe Getreideoberfläche Silozelle	9.0	13.0
Sammelproben Auslagerung, nach Waage	12.0	5.1
		1.6

Mehr Details zum Versuch sind in Tabelle 16 im Anhang zu finden.

3.2.3 Weizen NICHT mit PH3 begast

Tabelle 4: PH3-Konzentration in unbehandelten Weizenkörnern unterschiedliche Zeit nach ihrer Einlagerung im Silo, VOR Reinigungs- und Sanierungsmassnahmen. Die Proben der Weizenkörner wurden mit unterschiedlichen Beprobungsmethoden genommen und stammen alle aus unterschiedlichen Silozellen vom Silo.

Probenahme	Lagerungszeit (Monate)	PH3 (µg/kg)
Einzelproben Getreideoberfläche gleiche Silozelle	18.0	1.3
		1.5
		1.5
Sammelproben Getreideoberfläche unterschiedliche Silozellen	27.5	6.9
	36.0	17.0
Sammelprobe Rundlauf, nach Waage	29.0	2.8

Mehr Details zum Versuch sind in Tabelle 17 im Anhang zu finden.

3.2.4 Vergleich Weizen unbegast und mit unterschiedlichen Methoden mit PH₃ begast

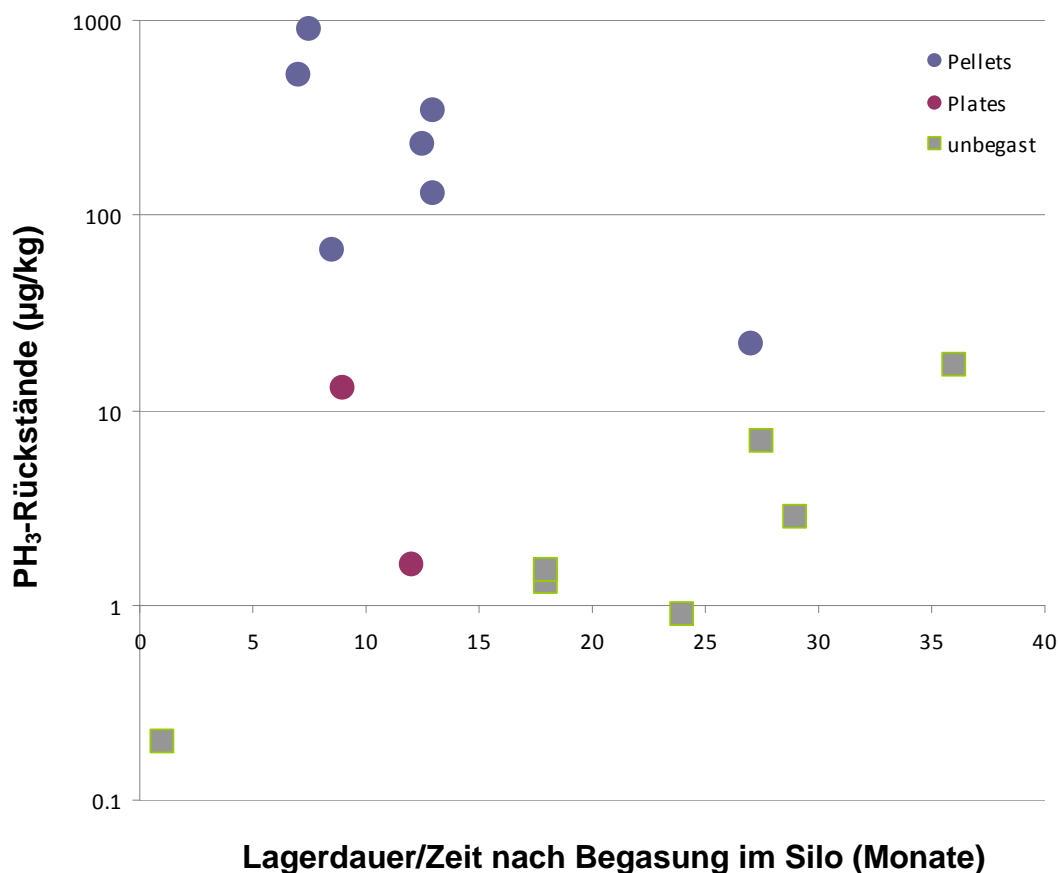


Abbildung 1: PH₃-Messwerte von unbegasteten und begasteten Weizenkörnern in Abhängigkeit der Zeit nach der Begasung (behandelte Weizenkörner) bzw. nach der Einlagerung (unbehandelte Weizenkörner). Hierbei handelt es sich um Praxisbegasungen mit Aluminium-Phosphit-Pellets bzw. mit Magnesium-Phosphit-Plates (CO₂-Schleppbegasung).

Schlussfolgerung:

- Weizenkörner nach Begasung mit PH₃-Pellets haben höhere PH₃-Messerte als Weizenkörner nach Begasung mit PH₃-Plates oder nicht begaste.
- Nicht begaste Weizenkörner weisen PH₃ auf, vermutlich wegen der Kontaminationen durch belasteten Getreidestaub.
- Es gibt eine Überschneidung bei den PH₃-Messwerten von nicht begasteten Weizenkörnern und denen von Weizenkörnern nach Begasung mit PH₃-Plates.

3.3 Reinigungs- und Sanierungsmassnahmen

Nachdem die Belastung des Staubs der Anlage festgestellt und PH₃ in nicht begasteten Weizenkörnern gemessen wurde, wurde der Entschluss gefasst diverse Reinigungs- und Sanierungsmassnahmen im Silo durchzuführen, um den belasteten Staub aus der Anlage zu entfernen. In der Tabelle 5 sind diese Reinigungsmassnahmen und der Zeitpunkt ihrer Durchführung gelistet. Grün hinterlegt sind die Massnahmen vom August 2010, gelb hinter-

legt die vom September 2010 und rot hinterlegt die Massnahmen, die im Oktober 2010 durchgeführt wurden.

Tabelle 5: Reinigungsmassnahmen in der Annahmegosse und Förderanlage im Silo. Diese Massnahmen wurden zwischen August und Oktober 2010 durchgeführt, um den belasteten Getreidestaub aus der Anlage zu entfernen.

Datum	Beschreibung Reinigungsmassnahmen
<i>Annahmegosse</i>	
17.08.2010	Reinigung besenrein intensiv
16.09.2010	Reinigung nass ausgespült
<i>Filter</i>	
02.08.2010	Stäube abgesackt und separat entsorgt
18.08.2010	Filter gereinigt
25.10.2010	Filterschläuche gewechselt
<i>Elevatoren</i>	
02.09.2010	Elevatorenfüsse gereinigt
<i>Reedler</i>	
03.09.2010	Überlaufklappen gereinigt
<i>Siloberraum und -unterraum</i>	
17.08.2010	Siloberraum mit Staubsauger und Besen
17.08.2010	Staub wird von Silozellendeckeln ferngehalten
17.08.2010	Deckel auf Biozellen
18.08.2010	Gründliche Reinigung Verteilerboden
20.08.2010	Teilweise feuchte Reinigung der Böden

3.4 PH3-Belastung der Staubproben im Silo – Vergleich VOR und NACH Reinigungs- und Sanierungsmassnahmen

Jede Warencharge wird in die gleiche Annahmegosse entladen und von dort über die gleiche Förderanlage in das Silo weitertransportiert. Es ist anzunehmen, dass bei Waren, die mit PH3-Staub belastet sind, ein Teil des belasteten Staubs in der Annahmegosse und in den Förderelementen zurückbleibt und die nächste Warencharge kontaminiert.

Mit dem Ziel die Wirksamkeit der Reinigung der Annahmegosse und diverser Elemente der Förderanlage zu überprüfen, wurden Staubproben vor und nach den Reinigungs- und Sanierungsmassnahmen an unterschiedlichen Stationen entlang der Förderanlage genommen. Die Staubproben wurden auf ihren PH3-Gehalt untersucht. Die Messwerte sind in Tabelle 6 dargestellt. Die Reinigungsmassnahmen sind in Tabelle 5 aufgeführt. Mehr Details zu den Messwerten und den Sanierungsmassnahmen sind in Tabelle 13 im Anhang zu finden.

Der Vergleich der PH3-Belastung der Staubproben vom Kellerboden im Silounterraum und vom Verteilerboden im Silooberraum vor und nach Reinigungs- und Sanierungsmassnahmen (siehe Tabelle 6) kann nur bedingt erfolgen. Die Analysen des Staubs vor der Reinigung wurden bei 3000 µg/kg gestoppt und die genauere Bestimmung des Messwertes nicht weiterverfolgt. Es ist davon auszugehen, dass die tatsächlichen Messwerte weitaus höher als 3000 µg/kg sind.

Tabelle 6: Vergleich der PH3-Konzentration in Staubproben vor und nach Reinigungs- und Sanierungsmassnahmen. Die Staubproben wurden an unterschiedlichen Stationen entlang der Förderanlage im Silo genommen.

Entnahmestelle	PH3 (µg/kg) VOR SM	PH3 (µg/kg) NACH SM
Annahmegosse	5'590	368
Elevatorenfüsse	337 - 8'200	122 - 261
Filter	403 - 20'000	4'901 – 41'780
Aspirationsrohr Filter	65'200	16'811
Kellerboden, Silounterraum	> 3'000 *	15'449 - >500'000
Verteilerboden, Silooberraum	> 3'000 *	28'961

SM: Reinigungs- und Sanierungsmassnahmen; * Tatsächliche Messwerte höher, Analyse nicht weiter durchgeführt

Schlussfolgerung:

- Die Wirkung der Nassreinigung der Annahmegosse hält 4 Monate nach Reinigung an. Die PH3-Belastung des Staubs ist wesentlich niedriger nach der Reinigung.
- Die Wirkung der Reinigung der Elevatorenfüsse hält 4.5 Wochen nach Reinigung an. Die PH3-Belastung des Staubs ist wesentlich niedriger nach der Reinigung.

- Die Wirkung des Filterschlauchwechsels ist 2.5 Monate nach Wechsel nicht deutlich (bei einigen Filtern ist die Belastung im Staub zurückgegangen, bei anderen ist sie gestiegen). Die PH3-Belastung des Staubs in Filtern bleibt hoch weil begaste Ware weiterhin in der Anlage bewegt wird.
- Die Wirkung der Bodenreinigung nicht eindeutig, weil die Werte vor Reinigung ungenau sind. 5 Monate nach Reinigung ist die PH3-Belastung im Bodenstaub hoch. Die PH3-Belastung des Bodenstaubs bleibt hoch weil begaste Ware weiterhin in der Anlage bewegt wird.
- Im Aspirationsrohr des Filters wird nach dem Absacken und dem getrennten Entsorgen der Aspirationsstäube weniger PH3 im Aspirationsstaub gemessen.

3.5 PH3-Kontamination von Weizen über die Annahmegosse und über die Fördererelemente bis ‚nach Waage‘ NACH Reinigungs- und Sanierungsmassnahmen

Es soll das Kontaminationspotential bei Einlagerung im ersten Abschnitt der Förderanlage - Annahmegosse und der darauffolgenden Fördererelemente (Reedler und Elevatoren) bis zum Probenahmepunkt ‚nach Waage‘ - ermittelt werden. Dabei soll verglichen werden, wie effektiv die durchgeführten Sanierungs- und Reinigungsmassnahmen sind und wie lange der Reinigungseffekt anhält. In Tabelle 7 werden die durchgeführten Reinigungs- und Sanierungsmassnahmen in Zusammenhang zur PH3-Kontamination von frisch eingelagerter Ware (ohne nachweisbares PH3) gebracht. Weitere Details zu den Versuchen den Tabelle 18 bis Tabelle 23 im Anhang zu entnehmen.

Tabelle 7: PH3-Belastung von Weizenkörnern unterschiedlicher Chargen bei ihrer Einlagerung im Silo. Kontamination der Weizenkörner mit PH3 nach ihrem Transport über die Förderanlage bis zur Station ‚nach Waage‘ in Abhängigkeit des Zeitabstands zu den Reinigungs- und Sanierungsmassnahmen.

PH3-Messwert (µg/kg) in Weizenkörnern		Zeit nach Reinigung/Sanierung (Wochen)		
ab LKW	nach Waage	Aspirations- stäube sepa- rat entsorgt	Annahmegosse und Filter	Elevatorenfüsse und Überlauf- klappen Reedler
<0.1	<0.1 – 0.2	2.0	0	Noch keine Reinigung
<0.1	<0.1 – 0.2	2.5	0.5	
<0.1	<0.1	4.5 – 5.0	2.5 – 3.0	0 - 0.5
nn – <0.1 (0.72)	nn – <0.1	5.5 – 6.0	3.5 – 4.0	1 – 1.5
nn – <0.1	nn – <0.1	5.5 – 6.0	3.5 – 4.0	1 – 1.5
<0.1	0.60	15.5	13.5	11.0

Schlussfolgerung:

- Es findet eine PH3-Kontamination der Ware während ihres Transports in der Siloanlage durch belasteten Getreidestaub über Annahmegosse und Fördererelemente bis ‚nach Waage‘ trotz Absacken und getrenntem Entsorgen des Aspirationsstaub statt.
- Eine geringe PH3-Kontamination der Ware durch belasteten Getreidestaub über Annahmegosse und Fördererelemente bis ‚nach Waage‘ findet trotz zusätzlicher Reinigung der Annahmegosse und der Filter statt.
- Die PH3-Kontamination der Ware durch belasteten Getreidestaub über Annahmegosse und Fördererelemente bis ‚nach Waage‘ kann durch die zusätzliche Reinigung der Elevatorenfüsse und der Überlaufklappen der Reedler wirksam vermieden werden.
- Die PH3-Kontamination der Ware zwischen Annahmegosse und ‚nach Waage‘ kann nicht durch einzelne Reinigungsaktionen vermieden werden. Es braucht das Gesamtpaket aller Reinigungsmassnahmen.
- Der Reinigungseffekt hält nur begrenzte Zeit an. Eine erneute PH3-Kontamination der Förderanlage und der Annahmegosse findet durch die Bewegung belasteter Ware statt.

3.6 PH3-Kontamination von Weizen über die Fördererelemente ‚nach Waage‘ bis ‚vor Eingang der Silozelle‘ NACH Reinigungs- und Sanierungsmassnahmen

Parallel zu den Reinigungs- und Sanierungsmassnahmen der Förderanlage des Silos, wurde bei jeder Einlagerung überprüft, wie hoch die PH3- Kontamination des eingelagerten Getreides durch die Förderanlage ist (siehe auch Kapitel 3.5). Es sollte das Kontaminationspotential der Fördererelemente (Reedler und Elevatoren) zwischen den Probenahmepunkten ‚nach Waage‘ und ‚Eingangrohr vor der Silozelle‘ ermittelt werden. Dabei sollte verglichen werden, wie effektiv die durchgeführten Sanierungs- und Reinigungsmassnahmen sind und wie lange der Reinigungseffekt anhält.

Hier wurde die PH3-Kontamination der gleichen Chargen von Kapitel 3.5 bei ihrer Einlagerung im zweiten Abschnitt der Förderanlage - zwischen den Stationen ‚nach Waage‘ und ‚Eingangrohr vor der Silozelle‘ – betrachtet. Die PH3-Kontamination wurde in Tabelle 8 in Zusammenhang zu den durchgeführten Reinigungs- und Sanierungsmassnahmen gebracht. Details zu den Messwerten und Proben sind der Tabelle 24 im Anhang zu entnehmen.

Tabelle 8: PH3-Belastung von Weizenkörnern unterschiedlicher Chargen bei ihrer Einlagerung im Silo. Hierbei handelt es sich um die gleichen Chargen, die in der Tabelle 7 dargestellt sind. Kontamination der Weizenkörner mit PH3 nach ihrem Transport über die Förderanlage zwischen den Stationen ‚nach Waage‘ und ‚Eingangrohr vor der Silozelle‘ in Abhängigkeit des Zeitabstands zu den Reinigungs- und Sanierungsmassnahmen.

PH3-Messwert (µg/kg) in Weizenkörnern		Zeit nach Reinigung/Sanierung (Wochen)			
nach Waage	Eingangrohr vor Silozelle	Aspirationsstäube separat entsorgt	Filter gereinigt	Siloberaum gereinigt	Elevatorenfüsse und Überlaufklappen Reedler
<0.1	Keine Proben genommen	2.0	0	0 – 0.5	Noch keine Reinigung
<0.1 – 0.2		2.5	0.5	0	
<0.1	Keine Proben genommen	4.5 – 5.0	2.5 – 3.0	2.5 - 3.0	0 – 0.5
nn – <0.1	<0.1 - 0.6	5.5 – 6.0	3.5 – 4.0	3.5 – 4.0	1.0 - 1.5
nn – <0.1	<0.1 - 0.15	5.5 – 6.0	3.5 – 4.0	3.5 – 4.0	1.0 - 1.5
0.60	0.1 - 1.7	15.5	13.5	13.5	11.0

Schlussfolgerung:

- Eine PH3-Kontamination der Ware zwischen ‚nach Waage‘ und ‚Eingangrohr vor der Silozelle‘ findet trotz der Reinigung der Förderanlage (Filter, Elevatorenfüsse, Überlaufklappen der Reedler) und des Siloberaums bzw. der getrennten Entsorgung der Aspirationsstäube statt.
- Der Reinigungseffekt lässt 11.0 Wochen nach der Reinigung der Elevatorenfüsse und der Überlaufklappen der Reedler bzw. 13.5 Wochen nach der Reinigung des Siloberaums und der Filter nach.

3.7 PH3-Kontamination von Weizen in der Silozelle

Die Kontamination von Weizenkörnern über die Förderanlage wurde in den Kapiteln 3.5 und 3.6 von der Annahmegasse bis zum Eingangsrohr vor der Silozelle analysiert. Hier wird die PH3-Kontamination der Weizenkörner betrachtet, welche im Inneren der Silozelle stattfindet.

Tabelle 9: PH3-Belastung von Weizenkörnern unterschiedlicher Chargen bei ihrer Einlagerung in Silozellen im Silo. In drei unterschiedlichen Silozellen wurden nach abgeschlossener Einlagerung Proben an der Oberfläche des eingelagerten Getreides und am Auslauf derselben Zelle genommen.

PH3-Messwert ($\mu\text{g}/\text{kg}$) in Weizenkörnern	
Oberfläche des Getreides in der Zelle	Getreide unten in der Zelle (Auslauf der Zelle)
0.50	3.70
<0.10	7.10
0.40	2.40

Schlussfolgerung:

- Die Weizenkörner werden in der Silozelle mit PH3 kontaminiert.
- Die PH3-Kontamination der Weizenkörner ist unten in der Silozelle deutlich höher als oben in der Zelle.

3.8 PH3-Belastung des Staubs an den Innenwänden der Silozellen eines anderen Silos

Um einen Hinweis zu der Quelle der PH3-Kontamination der Weizenkörner im Inneren der Silozellen zu bekommen, wurden Staubproben an den Innenwänden von Silozellen genommen und auf PH3 analysiert. In Tabelle 10 sind Messwerte aus zwei Silozellen von einem weiteren Silo aufgeführt.

Tabelle 10: PH3-Konzentration von Staubproben genommen an den Innenwänden oben von zwei Silozellen in einem zweiten Silo.

PH3-Messwert ($\mu\text{g}/\text{kg}$) in Staub Innenwände Silozellen oben
245
48

Schlussfolgerung:

- Die Innenwände der Silozellen haben PH3-belasteten Staub.

3.9 Auswirkung des Abriebs der Getreidekörner an die Innenwände der Annahmegosse auf die PH3-Belastung des Staubs in der Annahmegosse

Beim Verladen ab LKW prallen die Getreidekörner gegen die Wände der Annahmegosse und reiben sich mit zunehmender Warenmenge daran. Durch diesen Abrieb könnte (PH3-belasteter) Staub von den Wänden gerissen werden. Dieses gleiche Phänomen könnte bei der Einlagerung der Getreidekörner in die Silozellen eine Rolle spielen, wenn die Körner gegen die Innenwände der Silozellen prallen bzw. sich an ihnen reiben. Hier soll der Abrieb der Getreidekörner in Zusammenhang mit der PH3-Belastung des Staubs an den Innenwänden der Annahmegosse gebracht werden.

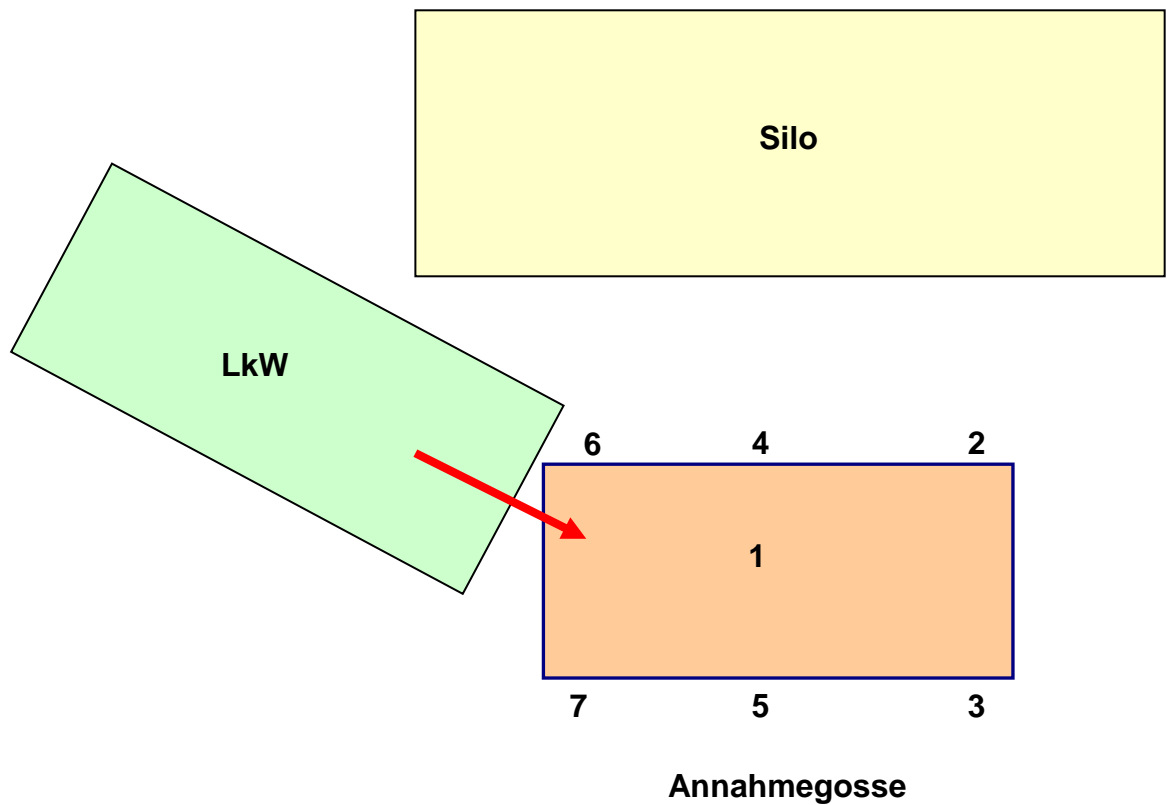


Abbildung 2: Schema der Probenahme in der Annahmegosse vom Silo am 01.02.2011. Der rote Pfeil zeigt die Richtung der Verladung der Ware in die Annahmegosse. Die Zahlen signalisieren die Teile der Innenwände (2 bis 7) und der Decke (1) der Annahmegosse, an denen die Staubproben genommen wurden.

Entnahmestelle in Annahmegosse	Messwerte ($\mu\text{g}/\text{kg}$ PH3)	Bemerkungen
Decke, Nr. 1	984	Decke erhält keinen Abrieb durch neu gelieferte Ware. Dadurch kann sich hier Staub akkumulieren, der von Zeit zu Zeit von der Decke auf die Ware fällt.
Ecke, Nr. 2	167	
Ecke, Nr. 3	345	
Wand, Nr. 4	174	
Wand, Nr. 5	238	
Ecke, Nr. 6	0.20	Diese Ecken haben den höchsten Abrieb durch neu gelieferte Ware. Sie akkumulieren keinen Staub, sondern werden durch neu gelieferte Ware immer wieder gereinigt.
Ecke, Nr. 7	23	

Schlussfolgerung:

- Die PH3-Belastung ist unterschiedlich an den inneren Oberflächen der Annahmegosse. Dort wo der Abrieb höher ist, ist die PH3-Belastung des Staubs geringer.
- Durch den Abrieb wird PH3-belasteter Staub in der Annahmegosse von den Wänden entfernt und von der Ware mittransportiert.
- Der Abrieb der Weizenkörner könnte auch den PH3-belasteten Staub der Silowänden mitreißen. Vermutlich reißen die ersten Getreideladungen den belasteten Staub mit nach unten. Die letzten Ladungen finden weniger belastete Zelleninnenwände vor.

3.10 Verteilung der PH₃-Kontamination innerhalb einer Getreidecharge

Es besteht der Verdacht, dass die PH₃-Rückstände nicht gleichmässig in einer Getreidecharge verteilt sind sondern eher in „Nestern“ auftreten. Um dieser Annahme zu verifizieren wurde der Inhalt einer Silozelle während eines Umlaufs am Auslauf der Ursprungszelle wie am Einlauf der Zielzelle in regelmässigen Zeitabständen beprobt.

Die Proben am Auslauf und am Einlauf sind Einzelproben, welche separat abgepackt bzw. analysiert wurden. Die Proben ‚nach Waage‘ und an der ‚Getreideoberfläche in der Zelle‘ sind Sammelproben (siehe Kapitel 2 - Methoden).

Tabelle 11: PH₃-Konzentration in Einzelproben von Weizenkörnern während des Umlaufs.

Am Auslauf der Ursprungszelle		Nach Waage	Am Einlauf der Zielzelle (Eingangrohr vor der Silozelle)	
Nach 0 t	3.20 µg/kg	7.10 µg/kg	Nach 0 t	5.40 µg/kg
Nach 47.5 t	4.10 µg/kg		Nach 47.5 t	2.20 µg/kg
Nach 95 t	5.90 µg/kg		Nach 95 t	2.20 µg/kg
Nach 142.5 t	4.80 µg/kg		Nach 142.5 t	4.90 µg/kg
Nach 190 t	7.10 µg/kg		Nach 190 t	9.90 µg/kg

Tabelle 12: PH₃-Konzentration in Einzelproben von Weizenkörnern während der Einlagerung bzw. an der Getreideoberfläche in der Zelle und am Auslauf der Zelle nach abgeschlossener Einlagerung.

Am Einlauf der Silozelle (Eingangrohr vor der Silozelle)		Getreideoberfläche in der Zelle*	Am Auslauf der Zielzelle*
Nach 0 Min. / nach 0 t	1.70 µg/kg	0.40 µg/kg	2.40 µg/kg
Nach 5 Min./ nach 8.8 t	0.40 µg/kg		
Nach 10 Min./ nach weiteren 8.8 t	0.30 µg/kg		
Nach 15 Min./ nach weiteren 8.8 t	0.20 µg/kg		
Nach 25 Min./ nach weiteren 17.6 t	0.10 µg/kg		

* Proben genommen nach abgeschlossener Einlagerung.

Schlussfolgerung:

- Die Annahme, dass die Verteilung der PH₃-Rückstände nicht gleichmässig in der Getreidecharge ist und dass diese in „Nestern“ auftreten, konnte bestätigt werden.
- Die Proben an der Getreideoberfläche in der Zelle und am Auslauf der Zelle bilden nicht unbedingt die tatsächliche PH₃-Konzentration der gesamten Getreidecharge ab.
- Für eine repräsentative Probenahme sollten Einzelproben während der gesamten Dauer der Bewegung der Getreidecharge über die Förderanlage genommen und gemischt werden.

4. Empfehlungen technischer Natur

- Aspirationsstäube müssen separat entsorgt werden;
- Bioware muss immer nur in Biozellen gelagert werden;
- Vor der ersten Einlagerung von Bioware, muss die Biozelle innen gereinigt werden, so dass keine belasteten Getreidestäube mehr an den Innenwänden und an der Decke der Silozelle vorhanden sind. Die Reinigung muss protokolliert werden;
- Verzicht auf PH₃-Pellets in gemischten Silos (Lagerung von Bioware und konventioneller Ware);
- Technische Installation vorhanden für Behandlung mit inerten Gasen;
- Verzicht auf Schleppbegasung mit PH₃-Plates;
- Annahmegosse alle 3 Monate nass reinigen;
- Überlaufklappen Reedler, Elevatorenfüsse und Filter alle 3 Monate reinigen;
- Silooberräume alle 3 Monate reinigen und Staub von den Öffnungen der Silozellen stets fern halten;
- Silounterräume alle 3 Monate reinigen;
- Für ein Rückstellmuster, mindestens 5-6 Einzelproben ab LKW, Container bzw. Bahnwagen während der gesamten Dauer der Einlagerung nehmen, mischen und als eine Sammelprobe analysieren lassen;
- Für die Beprobung von bereits eingelagerter Ware in einer Silozelle ist ein Rundlauf notwendig. Während der gesamten Dauer des Rundlaufs werden mehrere Einzelproben genommen, anschliessend gemischt und als eine Sammelprobe analysiert. Die Anzahl der Einzelproben hängt von der Menge der gelagerten Ware ab.

5. Einschränkungen und Empfehlungen für die nächsten Schritte

- Die Untersuchungen beschränken sich bisher nur auf ein Silo. Da andere Silos andere Eigenschaften haben und anders arbeiten, ist es notwendig die Ergebnisse in weiteren Silos mit anderen Eigenschaften zu bestätigen.
- Insbesondere braucht es weiterführende Untersuchungen in Silos, die unterschiedliche Anlagen und eine unterschiedliche PH₃-Grundbelastung im Staub haben.
- Es sollten die Gründe für eine geringere PH₃-Grundbelastung des Staubs in anderen Silos untersucht werden. Diese Ergebnisse erleichtern die Empfehlungen für Sanierungsmassnahmen für Silos mit einer höheren PH₃-Grundbelastung.
- Die Ergebnisse haben gezeigt, dass PH₃-belasteter Staub an den Innenwänden der Silozellen eine wichtige Kontaminationsquelle für die gelagerte Ware sein könnte. Diese Ergebnisse sollten in weiterführenden Untersuchungen bestätigt werden, da sie Auswirkungen auf Empfehlungen für Reinigungs- und Sanierungsmassnahmen von Silozellen haben.
- Es besteht die Annahme, dass die Saugfähigkeit bzw. die Leistung der Aspirationsanlage eines Silos entscheidend für die PH₃-Grundbelastung im Staub einer Siloanlage

sein könnte. Weiterführende Untersuchungen sind notwendig, um diese Annahme zu bestätigen und Empfehlungen diesbezüglich formulieren zu können.

- Es besteht ebenfalls der Verdacht, dass die Reinigungsfähigkeit bzw. Leistung des Separators eines Silos entscheidend für die PH₃-Grundbelastung im Staub einer Siloanlage sein könnte. Weiterführende Untersuchungen sind notwendig, um diese Annahme zu bestätigen und Empfehlungen diesbezüglich formulieren zu können.

6. ANHANG

6.1 PH3-Belastung von Staubproben entlang der Förderkette, im Silounterraum und im Verteilerboden VOR und NACH den Reinigungs- und Sanierungsmassnahmen im Silo

Tabelle 13: Vergleich der PH3-Konzentration in Staubproben vor und nach Reinigungs- und Sanierungsmassnahmen. Die Staubproben wurden an unterschiedlichen Orten des Silos genommen: Boden im Silounterraum, Verteilerboden, Elevatorenfüsse, Staubabgänge der Filter, Überlaufklappen der Reedler.

Entnahmestelle	Prüfgegenstand	Messwerte T1 ¹⁵ (µg/kg PH3)	Sanierungsmassnahmen + Zeitabstand zu T2	Messwerte T2 ¹⁶ (µg/kg PH3)	Bemerkungen
Elevator 1	Probe vom Fuss	1'730	Reinigung der Elevatorenfüsse vor 4.5 Monaten	261	95% aller Auslagerungen
Elevator 2		337		122	80% aller Einlagerungen / 95% aller Auslagerungen
Elevator 3		8'200		123	20% aller Einlagerungen / 5% aller Auslagerungen
Elevator 4		5'550		-----	Sporadischer Einsatz bei Auslagerungen
Filter 1	Staubabgang, Filterabgang	403	Seit 5.5 Monaten werden Aspirationsstäube separat entsorgt Filterschläuche vor 2.5 Monaten gewechselt	41'780	100% aller Aus- und Einlagerungen. Dieser Staub wird separat entsorgt. Es handelt sich hier um den Aspirationsstaub der letzten 2-3 Tage, der vom Transport begaster Ware resultiert.
Filter 1	Staubabgang, Rückstände vom Aspirationsrohr, das die Stäube wegführt	65'200		16'811	100% aller Aus- und Einlagerungen
Filter 2	Staubabgang	20'000		4'901	100% aller Aus- und Einlagerungen

¹⁵ T1 = Proben vom 02./19.08.2010

¹⁶ T2 = Proben vom 12.01.2011

Entnahmestelle	Prüfgegenstand	Messwerte T1 ¹⁷ (µg/kg PH3)	Sanierungsmassnahmen + Zeitabstand zu T2	Messwerte T2 ¹⁸ (µg/kg PH3)	Messwerte T3 ¹⁹ (µg/kg PH3)	Bemerkungen
Filter 3	Staubabgang	10'300	Seit 5.5 Monaten werden Aspirationsstäube separat entsorgt Filterschläuche vor 2.5 Monaten gewechselt	8'917	10% aller Auslagerungen / Neubau	Filter 3
Filter 4	Staubabgang	844		7'608	70% aller Aus- und Einlagerungen / Neubau	Filter 4
Reedler T3	Überlaufklappe	83	Vor 4.5 Monaten Reedler-Überlaufklappen gereinigt	-----	-----	80% aller Einlagerungen der letzten Jahre
Reedler T6	Überlaufklappe	6'540		-----	-----	33% aller Einlagerungen / 10% aller Auslagerungen
Keller, auf dem Taxationstisch	Probe von der Oberfläche des Tisches	-----		661	239	Alle Getreidemuster werden hier verarbeitet.
Keller, rund um den Taxationstisch	Probe vom Boden	22	Der Boden wird täglich mit dem Besen gefegt	-----	-----	
Keller, Altbau	Probe vom Boden	>3'000		326'284		Silounterraum. Probe direkt vom Boden unter Zellenauslauf
					112'995	Silounterraum. Probe direkt vom Boden unter Auslauf der Zellen 405-407
					>500'000	Silounterraum. Probe direkt vom Boden unter Auslauf der Zellen 205-207
				-----	15'449	Unterraum. Werkstatt-raum

¹⁷ T1 = Proben vom 02./19.08.2010; vor oder parallel zu den Sanierungsmassnahmen

¹⁸ T2 = Proben vom 12.01.2011, nach den Sanierungsmassnahmen

¹⁹ T3 = Proben vom 01.02.2011, nach den Sanierungsmassnahmen

(Fortsetzung)

Entnahmestelle	Prüfgegenstand	Messwerte T1 ²⁰ (µg/kg PH3)	Sanierungsmassnahmen + Zeitabstand zu T2	Messwerte T2 ²¹ (µg/kg PH3)	Bemerkungen
Verteilerboden, Altbau	Probe vom Boden	>3'000	Vor 5 Monaten Reinigung Silooberraum mit Staubsauger und Besen	-----	Boden Silooberraum Neubau
Verteilerboden, Neubau		>3'000			
Verteilerboden, Neubau		>3'000	Seit 5 Monaten wird der Staub von den Silodeckeln ferngehalten Seit 5 Monaten sind Biozellen mit Deckel abgedeckt Vor 5 Monaten wurden die Verteilerböden gründlich gereinigt, z. T feuchte Reinigung		
Verteilerboden, Neubau		>3'000			

²⁰ T1 = Proben vom 02./19.08.2010; vor oder parallel zu den Sanierungsmassnahmen

²¹ T2 = Proben vom 12.01.2011, nach den Sanierungsmassnahmen

6.2 PH3-Belastung von Staubproben in der Annahmegosse VOR und NACH den Reinigungs- und Sanierungsmassnahmen im Silo

Tabelle 14: Vergleich der PH3-Konzentration in Staubproben (Sammelproben), die an den inneren Wänden der Annahmegosse vom Silo genommen wurden. Die Staubproben wurden vor und 4-5 Monate nach der Reinigung der Annahmegosse genommen.

Entnahmestelle	Prüfgegenstand	Messwerte T1 ²² (µg/kg PH3)	Sanierungsmassnahmen + Zeitabstand zu T2	Messwerte T2 ²³ (µg/kg PH3)	Bemerkungen
Annahmegosse	Staubprobe	5'590	Vor 5 Monaten gründliche Besenreinigung der Annahmegosse Vor 4 Monaten Nassreinigung der Annahmegosse	368	Es wurde keine PH3-Begasung der Annahmegosse in den letzten Jahren durchgeführt. Zwischen dem Zeitpunkt der Sanierungsmassnahmen und T2 wurde laufend Ware an das Silo geliefert und über die Annahmegosse eingelagert.

²² T1 = Proben vom 02.08.2010, vor den Reinigungsmassnahmen

²³ T2 = Proben vom 12.01.2011, nach den Reinigungsmassnahmen

6.3 PH3-Belastung von begastem und nicht begastem Weizen in Silozellen, VOR den Reinigungs- und Sanierungsmassnahmen im Silo

Tabelle 15: PH3-Konzentration in Weizenkörnern mit unterschiedlichen Lagerzeiten nach der Begasung mit Aluminium-Phosphit-Pellets und unterschiedlichen Methoden der Probenahme

Entnahmestelle	Zeitabstand zwischen Begasung und Analyse	Messergebnis (µg/kg PH3)	Probenahme
Silozelle 301	7.5 Monate	900	Sammelprobe an der Getreideoberfläche in den Silozellen
Silozelle 511	8.5 Monate	66	
Silozelle 620	13.0 Monate	128	
Silozelle 301	7.0 Monate	525	Sammelprobe aus Rundlauf, genommen nach Waage
Silozelle 620	12.5 Monate	232	
Silozelle 503	13.0 Monate	343	Sammelprobe von Auslagerung, genommen nach Waage
Silozelle 411	27.0 Monate	22	

Tabelle 16: PH3-Konzentration in Weizenkörnern mit unterschiedlichen Lagerzeiten nach der Begasung mit Magnesium-Phosphit-Plates und unterschiedlichen Methoden der Probenahme

Entnahmestelle	Zeitabstand zwischen Begasung und Analyse	Messergebnis (µg/kg PH3)	Probenahme	Charge im vorherigen Umlauf mit PH3 begast?
Silozelle 302	9 Monate	13.0	Sammelprobe an der Getreideoberfläche in der Silozelle	-----
Silozelle 310	12 Monate	5.1	Sammelprobe von Auslagerung, genommen nach Waage	Ja
		1.6		nein

Tabelle 17: PH3-Konzentration in Weizenkörnern ohne PH3-Begasung, mit unterschiedlichen Lagerzeiten und unterschiedlichen Methoden der Probenahme

Entnahmestelle	Lagerungszeit	Messergebnis (µg/kg PH3)	Probenahme	Bewegungen der Ware innerhalb des Silos
Silozelle 108	1 Monat	0.2	Sammelprobe aus Umlauf, genommen nach Waage	
Silozelle 525	24 Monate	0.9		
Silozelle 125	29 Monate	2.8	Sammelprobe aus Rundlauf, genommen nach Waage	
Silozelle 516 (Bio-Weizen)	18 Monate	1.3	Einzelproben an der Getreideoberfläche in der Silozelle	Insgesamt 6 Umläufe.
		1.5		
		1.5		
Silozelle 505	27.5 Monate	6.9	Sammelprobe an der Getreideoberfläche in der Silozelle	
Silozelle 105	36 Monate	17.0		

6.4 PH3-Kontamination von Weizen über die Annahmegosse und Förderelemente bis zur Probenahme nach Waage NACH Reinigungs- und Sanierungsmassnahmen

Tabelle 18: Belastung der Annahmegosse und Förderanlage bis ‚nach Waage‘ nach Reinigungs- und Sanierungsmassnahmen – Einlagerung von Bio-Weizen in Silozelle 232 am 18.08.2010

Lieferung	Ab LKW	Nach Waage	Zeitabstand Probenahme zu ERSTEN Sanierungs- und Reinigungsmassnahmen
LKW 1, P1	<0.1 µg/kg	<0.1 µg/kg	Seit 2 Wochen: Aspirationsstäube werden abgesackt und separat entsorgt
LKW 1, P2	<0.1 µg/kg	<0.1 µg/kg	
LKW 2, P1	<0.1 µg/kg	<0.1 µg/kg	1 Tag nach der Besenreinigung der Annahmegosse
LKW 2, P2	<0.1 µg/kg	0.2 µg/kg	
LKW 3, P1	<0.1 µg/kg	<0.1 µg/kg	Am gleichen Tag der Filterreinigung
LKW 3, P2	<0.1 µg/kg	<0.1 µg/kg	
LKW 4, P1	-----	<0.1 µg/kg	
LKW 4, P2	-----	<0.1 µg/kg	

Tabelle 19: Belastung der Annahmegosse und Förderanlage bis ‚nach Waage‘ nach Reinigungs- und Sanierungsmassnahmen – Einlagerung von konventionellem Weizen in Silozelle 314 am 19.-20.08.2010

Lieferung	Ab LKW	Nach Waage	Zeitabstand Probenahme zu ERSTEN Sanierungs- und Reinigungsmassnahmen
LKW 1, P1	<0.1 µg/kg	<0.1 µg/kg	Seit 2.5 Wochen: Aspirationsstäube werden abgesackt und separat entsorgt
LKW 1, P2	<0.1 µg/kg	0.2 µg/kg	
LKW 2, P1	<0.1 µg/kg	0.2 µg/kg	2-3 Tage nach der Besenreinigung der Annahmegosse
LKW 2, P2	<0.1 µg/kg	0.1 µg/kg	
LKW 3, P1	<0.1 µg/kg	0.2 µg/kg	1-2 Tage nach der Reinigung der Filter
LKW 3, P2	<0.1 µg/kg	<0.1 µg/kg	

Tabelle 20: Belastung der Annahmegosse und Förderanlage bis ‚nach Waage‘ nach Reinigungs- und Sanierungsmassnahmen – Einlagerung von konventionellem Weizen in Silozelle 607 am 03.-07.09.2010

Lieferung	Ab LKW	Nach Waage	Zeitabstand Probenahme zu ZWEITEN Sanierungs- und Reinigungsmassnahmen	Zeitabstand Probenahme zu ERSTEN Sanierungs- und Reinigungsmassnahmen
LKW 1	<0.1 µg/kg	<0.1 µg/kg	1-5 Tage nach Reinigung der Elevatorenfüsse	Seit 4.5-5 Wochen: Aspirationsstäube werden abge-sackt und separat entsorgt 2.5-3 Wochen nach der Besenreinigung der An-nahmegosse 2.5-3 Wochen nach der Reinigung der Filter
LKW 2	<0.1 µg/kg	-----	Am gleichen Tag bzw. 4 Tage nach Reinigung der Überlaufklappen der Reed-ler	
LKW 3	<0.1 µg/kg	<0.1 µg/kg		
LKW 4	<0.1 µg/kg	<0.1 µg/kg		
LKW 5	<0.1 µg/kg	<0.1 µg/kg		
LKW 6	<0.1 µg/kg	<0.1 µg/kg		
LKW 7	<0.1 µg/kg	<0.1 µg/kg		

Tabelle 21: Belastung der Annahmegosse und Förderanlage bis ‚nach Waage‘ nach Reinigungs- und Sanierungsmassnahmen – Einlagerung von konventionellem Weizen in Silozelle 127 am 08.-14.09.2010

Lieferung	Ab LKW	Nach Waage	Zeitabstand Probenahme zu ZWEITEN Sanierungs- und Reinigungsmassnahmen	Zeitabstand Probenahme zu ERSTEN Sanierungs- und Reinigungsmassnahmen
LKW 1	<0.1 µg/kg	nn	1-1.5 Wochen nach Reinigung der Elevatorenfüsse	Seit 5-6 Wochen: Aspirationsstäube werden abgesackt und separat entsorgt 3-4 Wochen nach der Besenreinigung der Annahmegosse 3-4 Wochen nach der Reinigung der Filter
LKW 2	<0.1 µg/kg	<0.1 µg/kg	1-1.5 Wochen nach Reinigung der Überlaufklappen der Reedler	
LKW 3	<0.1 µg/kg	<0.1 µg/kg		
LKW 4	<0.1 µg/kg	<0.1 µg/kg		
LKW 5	nn	nn		
LKW 6	<0.1 µg/kg	<0.1 µg/kg		
LKW 7	0.72 µg/kg	<0.1 µg/kg		

Tabelle 22: Belastung der Annahmegosse und Förderanlage bis ‚nach Waage‘ nach Reinigungs- und Sanierungsmassnahmen – Einlagerung von konventionellem Weizen in Silozelle 617 am 09.-14.09.2010

Lieferung	Ab LKW	Nach Waage	Zeitabstand Probenahme zu ZWEITEN Sanierungs- und Reinigungsmassnahmen	Zeitabstand Probenahme zu ERSTEN Sanierungs- und Reinigungsmassnahmen
LKW 1	<0.1 µg/kg	<0.1 µg/kg	1-1.5 Wochen nach Reinigung der Elevatorenfüsse	Seit 5-6 Wochen: Aspirationsstäube werden abgesackt und separat entsorgt 3-4 Wochen nach der Besenreinigung der Annahmegosse 3-4 Wochen nach der Reinigung der Filter
LKW 2	<0.1 µg/kg	nn	1-1.5 Wochen nach Reinigung der Überlaufklappen der Reedler	
LKW 3	<0.1 µg/kg	<0.1 µg/kg		
LKW 4	nn	nn		
LKW 5	nn	nn		
LKW 6	nn	nn		
LKW 7	<0.1 µg/kg	<0.1 µg/kg		
LKW 8	<0.1 µg/kg	<0.1 µg/kg		
LKW 9	nn	nn		
LKW 10	<0.1 µg/kg	nn		
LKW 11	<0.1 µg/kg	-----		
LKW 12	<0.1 µg/kg	<0.1 µg/kg		

Tabelle 23: Belastung der Annahmegosse und Förderanlage bis ‚nach Waage‘ nach Reinigungs- und Sanierungsmassnahmen – Einlagerung von konventioneller Gerste in Silozelle 315 am 19.11.2010

Lieferung	Ab LKW	Nach Waage	Zeitabstand Probenahme zu ZWEITEN Sanierungs- und Reinigungsmassnahmen	Zeitabstand Probenahme zu ERSTEN Sanierungs- und Reinigungsmassnahmen
LKW	<0.1 µg/kg	0.60 µg/kg	11 Wochen nach Reinigung der Elevatorenfüsse 11 Wochen nach Reinigung der Überlaufklappen der Reedler	Seit 15.5 Wochen: Aspirationsstäube werden abgesackt und separat entsorgt 13.5 Wochen nach der Besenreinigung der Annahmegosse 13.5 Wochen nach der Reinigung der Filter

6.5 PH3-Kontamination von Weizen über die Fördererlemente nach Waage bis zum Zelleneingang NACH Reinigungs- und Sanierungsmassnahmen

Tabelle 24: Belastung der Förderanlage zwischen ‚nach Waage‘ und ‚Eingangrohr vor der Silozelle‘ bzw. ‚Getreideoberfläche in der Silozelle‘ nach Reinigungs- und Sanierungsmassnahmen – Einlagerung von Bio- bzw. konventionellem Weizen, der frei von PH3-Rückständen geliefert wurde

Silozelle	Datum Einlagerung	Nach Waage	Eingangrohr vor Silozelle	Getreideoberfläche in Silozelle	Zeitabstand Probenahme zu ERSTEN Sanierungs- und Reinigungsmassnahmen	Zeitabstand Probenahme zu ZWEITEN Sanierungs- und Reinigungsmassnahmen
232	18.08.10	<0.1 µg/kg	-----	0.50 µg/kg	Seit 2 Wochen: Aspirationsstäube werden abgesackt und separat entsorgt 1 Tag nach der Besenreinigung der Annahmegosse Am gleichen Tag der Filterreinigung	-----
314	19.-20. 08.2010	<0.1 µg/kg	-----	0.30 µg/kg	Seit 2.5 Wochen: Aspirationsstäube werden abgesackt und separat entsorgt 2-3 Tage nach der Besenreinigung der Annahmegosse	-----
		0.2 µg/kg	-----	1.40 µg/kg		
		<0.1 µg/kg	-----	0.10 µg/kg	1-2 Tage nach der Reinigung der Filter	
607	03-07. 09. 2010	<0.1 µg/kg	-----	0.86 µg/kg	Seit 4.5-5 Wochen: Aspirationsstäube werden abgesackt und separat entsorgt	1-5 Tage nach Reinigung der Elevatorenfüsse Am gleichen Tag bzw. 4 Tage nach Reinigung der Überlaufklappen der Reedler
		<0.1 µg/kg	-----	1.00 µg/kg	2.5-3 Wochen nach der Besenreinigung der Annahmegosse	
		<0.1 µg/kg	-----	<0.24 µg/kg	2.5-3 Wochen nach der Reinigung der Filter	

(Fort.)

Silozelle	Datum Einlagerung	Nach Waage	Eingangsrrohr vor Silozelle	Getreideoberfläche in Silozelle	Zeitabstand Probenahme zu ERSTEN Sanierungs- und Reinigungsmaßnahmen	Zeitabstand Probenahme zu ZWEITEN Sanierungs- und Reinigungsmaßnahmen
127	08-14. 09.2010	nn	0.6 µg/kg	15.00 µg/kg	Seit 5-6 Wochen: Aspirationsstäube werden abgesackt und separat entsorgt	1-1.5 Wochen nach Reinigung der Elevatorenfüsse
		<0.1 µg/kg	<0.1 µg/kg	18.00 µg/kg	3-4 Wochen nach der Besenreinigung der Annahmegosse	1-1.5 Wochen nach Reinigung der Überlaufklappen der Reedler
		<0.1 µg/kg	<0.1 µg/kg	0.90 µg/kg	3-4 Wochen nach der Reinigung der Filter	
		<0.1 µg/kg	-----	0.50 µg/kg		
		nn	<0.1 µg/kg	-----		
		<0.1 µg/kg	-----	0.50 µg/kg		
617	09.-14. 09-2010	nn	0.15 µg/kg	0.35 µg/kg	Seit 5-6 Wochen: Aspirationsstäube werden abgesackt und separat entsorgt	1-1.5 Wochen nach Reinigung der Elevatorenfüsse
		<0.1 µg/kg	<0.1 µg/kg	-----	3-4 Wochen nach der Besenreinigung der Annahmegosse	1-1.5 Wochen nach Reinigung der Überlaufklappen der Reedler
		nn	<0.1 µg/kg	<0.1 µg/kg	3-4 Wochen nach der Reinigung der Filter	
315	19.11.10	0.60 µg/kg	0.1-1.7 µg/kg	0.40 µg/kg	Seit 15.5 Wochen: Aspirationsstäube werden abgesackt und separat entsorgt 13.5 Wochen nach der Besenreinigung der Annahmegosse 13.5 Wochen nach der Reinigung der Filter	11 Wochen nach Reinigung der Elevatorenfüsse 11 Wochen nach Reinigung der Überlaufklappen der Reedler