

Ob sich die Rindennekrosen weiter ausbreiten und schließlich doch zu größeren Verlusten führen werden, dürfte im wesentlichen von der künftigen physiologischen Belastung der Pflanzen abhängen.

Literatur

- [1] BALACHOWSKY, M. A., 1936: Note préliminaire sur les dégâts occasionnés par *Tettigoniella viridis* L. aux cultures fruitières du Marais Niortais. – Comptes Rendus hebdomadaires des séances Académie d'Agriculture de France **22**, 1057–64.
- [2] BALACHOWSKY, M. A., 1941: Biologie et dégâts de la cicadelle verte (*Tettigoniella viridis* L.) en France. – Annales Epiphyties; S. 65–83.
- [3] BERTRAM, L., und B. MANNHEIMS, 1939: Die Zikade *Cicadella viridis* L. als Obstbaumschädling. – Anzeiger f. Schädlkde. **15**, 29–31.
- [4] CHORBADZHIEV, P., 1936: Über die schädlichen Insekten und andere Feinde der Kulturpflanzen in Bulgarien. – Mitteilungen der Bulgarischen Entomologischen Gesellschaft in Sofia **9**, 151–170.
- [5] FREDIANI, D., 1955: Note morfo-biologiche sulla *Cicadella viridis* L. – Bolletino del Laboratorio di entomologia agraria «Filippo Silvestri» Bd. 14.
- [6] MÜLLER, H. J., 1942: Über Bau und Funktion des Legeapparates der Zikaden. – Zeitschr. f. Morphologie und Ökologie der Tiere Bd. 38, Heft 3.
- [7] PAETZOLDT, M., und R. SCHNEIDER, 1966: Absterbeerscheinungen bei jungen Sandbirken, verursacht durch *Myxosporium devastans*. – Nachrichtenbl. Deut. Pflanzschutd. (Brschw.) **18**, 18–20.
- [8] SCHINDLER, U., 1960: Die grüne Zikade (*Cicadella viridis* L.), ein Schädling an jungen Laubhölzern. – Der Forst- u. Holzwirt **15**, 49.
- [9] SCHMUTTERER, H., 1953: Die Zikade *Cicadella viridis* (L.) als Roterlenschädling. – Forstwirtschaftl. Zentralbl. **72**, 247–254.

Nachrichtenbl. Deut. Pflanzenschutd., **36** (3), S. 36–39, 1984, ISSN 0027-7479.
© Eugen Ulmer GmbH & Co., Stuttgart

Biologische Bundesanstalt für Land- und Forstwirtschaft, Abteilung für Ökologische Chemie, Fachgruppe für Pflanzenschuttmittelforschung, Berlin

Methode zur gaschromatographischen Rückstandsbestimmung von Aldicarb und dessen toxikologisch bedeutsamen Metaboliten Aldicarb-sulfoxid und -sulfon in Erdbeeren, Erdbeerpflanzen, Zuckerrüben und Boden

Method for the gas chromatographic determination of residues of aldicarb and its toxicologically important metabolites aldicarb sulfoxide and aldicarb sulfone in strawberry fruits and plants, sugarbeets, and soils

Von A. Koßmann und W. Ebing

Zusammenfassung

Es wird die erste für die Bestimmung von Aldicarb-Rückständen und deren relevanten Metaboliten in Erdbeerpflanzen und -früchten ausgearbeitete Methode beschrieben, die auch zur Ermittlung dieser Rückstände in Zuckerrüben geeignet ist. Sie erfüllt hinsichtlich Anwendungs- und Empfindlichkeitsbereich die aus der amtlichen Zulassung und Höchstmengenfestsetzung der Bundesrepublik Deutschland sich ergebenden Anforderungen. Die Wiederfindensraten wurden für jeden der drei Stoffe in jedem Anwendungsfalle gesondert geprüft. Sie betragen mehr als 80 %.

Abstract

This is the first method describing residue determination of aldicarb and its relevant metabolites in strawberry plants and fruits which is suitable for determining those residues in sugarbeets as well. The method accomplishes all demands from official regulation and tolerance announcements by the government of the Federal Republic of Germany, as there are aldicarb application cases and sensitivity of residue detection. The recovery data in each application type had been

evaluated for each of the three compounds separately and had been found above 80 percent.

Aldicarb (2-Methyl-2-(methylthio)-propionaldehyd-O-(methylcarbamoyl)-oxim) ist in der Bundesrepublik Deutschland in Form des Handelspräparates Temik 5 G zur Bekämpfung der Blattläuse in Erdbeeranbaubeständen sowie zur Bekämpfung von Blattläusen, Rübenfliegen, Rübenkopfläusen und Rübennematoden bei Zuckerrüben zugelassen – soweit für die Ernährung bestimmte, landwirtschaftliche Kulturen angesprochen sind. Für die Erzeugnisse Erdbeeren und Zuckerrüben schreibt die deutsche Pflanzenschuttmittel-Höchstmengenverordnung in der derzeit gültigen Fassung vom 24. 6. 1982 maximal zulässige Rückstände von 0,05 mg/kg Aldicarb einschließlich seiner beiden oxydativen und toxikologisch relevanten Metaboliten Aldicarb-sulfoxid und -sulfon vor.

Die hier vorgestellte Methode war 1977 für die damaligen Bedürfnisse in der Bundesrepublik Deutschland entwickelt worden. Seinerzeit stand die Überwachung der Rückstandssi-

tuation lediglich im Erdbeeranbau im Blickpunkt des Interesses. Eine für Erdbeerpflanzen und -früchte erprobte Methode gab und gibt es bis heute in der Literatur nicht. Inzwischen ist die nunmehr entwickelte Methode von der Arbeitsgruppe „Analytik“ in der Pflanzenschutzmittel-Kommission der Deutschen Forschungsgemeinschaft erfolgreich überprüft und in die von ihr herausgegebene Methodensammlung (Deutsche Forschungsgemeinschaft, 1984) aufgenommen worden. Nach dieser Überprüfung halten wir es für gerechtfertigt, die Methode auch einem breiteren Interessentenkreis zugänglich zu machen.

Rückstandsanalytische Methoden zur Bestimmung des Aldicarb und seiner relevanten Metaboliten sind zahlreich vorgeschlagen worden. Während die frühzeitig entwickelten, meist spektrophotometrischen Methoden (z. B. MEAGHER et al. 1967; JOHNSON & STANSBURY, jr. 1966; PAREEK et al. 1978) in der Regel keine Anwendung mehr finden, werden zur Zeit gaschromatographische, neuerdings auch flüssigkeitschromatographische (COCHRANE & LANOUILLE 1981; WRIGHT et al. 1982; SPALIK et al. 1982; NARANG et al. 1982 und COCHRANE et al. 1982) Methoden bevorzugt eingesetzt.

Gaschromatographisch kann man Aldicarb, sein Sulfoxid und sein Sulfon trennen und unmodifiziert nebeneinander qualitativ bestimmen (BECKMAN et al. 1969; COUSSEMENT, 1972; GENTRY et al. 1976 und eigene Erfahrungen). Die beiden erstgenannten Arbeitsgruppen haben dies sogar zur Rückstandsbestimmung in Zuckerrüben angewandt. Bei der Analyse größerer Probenserien merkt man indes, daß die quantitative Bestimmung des Sulfoxids nicht immer gut reproduziert werden kann. Auch eluiert der Originalwirkstoff im Gaschromatogramm unerwünscht frühzeitig, weshalb MAITLEN et al. 1968 bei Rückstandsbestimmungen in Zuckerrüben die über Florisil-Chromatographie abgetrennte Aldicarb-Fraktion zum Sulfon oxydierten und als dieses bestimmten.

LEISTRA et al. 1976 bestimmten das Sulfoxid durch Errechnen aus der Differenz der Werte aus den Gaschromatogrammen von der unmodifizierten und der zum Sulfon durchoxydierten Probe. Dagegen trennten CAREY & HELRICH 1970, GALOUX et al. 1979, sowie DEJONCKHEERE et al. 1982 Aldicarb, sein Sulfoxid und sein Sulfon säulenchromatographisch an Florisil voneinander und oxydierten die Verbindungen separat zum Sulfon für getrennte gaschromatographische Messungen.

In den gesetzlichen Bestimmungen vieler Länder – auch in der deutschen Pflanzenschutzmittel-Höchstmengenverordnung – wird jedoch für Aldicarb und die beiden Metaboliten eine auf eine einheitliche Formel bezogene Rückstands-Summenangabe verlangt. Aus diesem Grunde haben sich die meisten Arbeitsgruppen bemüht, durch gemeinsame Oxydation aller Rückstände in der Probe eine Summenbestimmung als Sulfon durchzuführen (MAITLEN & DONOUGH 1969; LINDQUIST et al. 1972; WOODHAM et al. 1973; CONE & MAITLEN 1976; IWATA et al. 1977; SMELT et al. 1977; AARONSON et al. 1980; MAITLEN & POWELL 1982), wobei sich die Arbeitsvorschriften in der Regel an der Erstveröffentlichung dieser Methodik (MAITLEN & DONOUGH 1969) deutlich orientieren.

Versuche, Aldicarb durch Reaktion mit Trimethylphenylammoniumhydroxid als Methoxim- oder Nitril-Derivate zu erfassen, schlugen insofern fehl, als zwar der Originalwirkstoff zu 91 % in das Methoxim umgewandelt wurde, nicht aber die beiden Metaboliten (BROMILOW & LORD 1976).

Die hier vorgestellte Methode – die, wie bereits erwähnt, für die Erdbeerpflanze entwickelt und anschließend noch für die Zuckerrüben geprüft wurde – sieht ebenfalls die Oxydation des gesamten Extraktes und die gemeinsame Bestimmung von

Wirkstoff und oxydativen Metaboliten als Aldicarb-sulfon vor. Der Aceton-/Wasser-Extrakt wird mit Dichlormethan ausgeschüttelt. Die eingedampfte Dichlormethanlösung wird mit Peressigsäure oxydiert. Die anschließende Reinigung erfolgt an einer Kieselgel/Aktivkohle-Säule. Der Gesamtrückstand wird als Aldicarb-sulfon gaschromatographisch mit schwefelspezifischem Flammenphotometerdetektor bestimmt und als Aldicarb berechnet.

Material und Methode

Benötigte Geräte:

Ultra-Turrax. – Laborschüttelmaschine. – Vakuum-Rotationsverdampfer, Badtemp.: ca. 40 °C. – Porzellan-Filternutsche, Ø = 10 cm. – Saugflasche, 1 l. – Rundfilter, Ø = 9 cm, Nr. 595 (Schleicher & Schüll). – Selecta-Faltenfilter, Ø = 24 cm, Nr. 1450 1/2 (Schleicher & Schüll). – Rundkolben, 500 ml. – Scheidetrichter, 250 ml mit Teflonhahn. – Laborzentrifuge (optional). – Erlenmeyerkolben, 250 ml + 500 ml, mit Schließ. – Meßzylinder, 100 ml. – Magnetrührgerät mit Teflonrührstäbchen. – Kuderna-Danish-Kolben, 1 l. – Spitzkölbchen für Kuderna-Birne, 50 ml. – Chromatographie-säule, Glas mit Fritte und Teflonhahn (25 cm lang; i. Ø = 25 cm). – Abblasvorrichtung mit Stickstoff. – Meßkolben, 1 ml. – Gaschromatograph mit Flammenphotometerdetektor (S-Filter). – Mikroinjektionsspritze, 10 µl.

Benötigte Reagenzien:

Aceton z. Rückstandsanalyse (z. R.). – Dichlormethan z. R. – Methanol z. R. – Petroleumbenzin p. A., Siedebereich 60–80 °C. – Acetonitril p. A. – Perhydrol p. A., 30%ig. – Essigsäureanhydrid p. A. – Schwefelsäure p. A. 95–97%. – Kieselgel 60 (0.063–0.200 mm). – Aktivkohle zur Analyse, Merck Nr. 2186. – Natriumhydrogencarbonat p. A. – Natriumsulfat p. A., wasserfrei. – Natriumchlorid p. A., krist. – Benzylrhodanid 98%. – Celite 545.

Herstellung der 15%igen Peressigsäure:

0,5 ml konz. Schwefelsäure werden unter Köhlen zu 50 ml Perhydrol gegeben. Unter weiterer Kühlung fügt man 50 ml Essigsäureanhydrid hinzu und läßt das Ganze über Nacht bei Raumtemperatur stehen. Die Mischung sollte wöchentlich neu hergestellt und im Kühlschrank aufbewahrt werden.

Extraktion des Pflanzenmaterials

20 g der Analysenprobe werden nach Zugabe von 5 g Celite 545 mit 100 ml Aceton/dest. Wasser (1:1) am Ultra-Turrax zerkleinert. Das Mazerat wird über eine Filternutsche abgesaugt und mit 100 ml Methanol/dest. Wasser (1:1) nachgespült.

Das Filtrat wird im Rundkolben im Vakuumrotationsverdampfer von Aceton und Methanol befreit. Die verbliebene wäßrige Phase wird im Scheidetrichter 5mal mit je 30 ml Dichlormethan ausgeschüttelt. Zur besseren Phasenabtrennung setzt man 25 ml 20%ige Natriumchloridlösung zu. Bei Erdbeerblättern trennen sich die Schichten erst über Nacht, oder es muß zentrifugiert werden. Die vereinigten Dichlormethan-Phasen trocknet man eine halbe Stunde über geglühtem Natriumsulfat, filtriert, spült nach und dampft das Filtrat bis zur Trockene ein.

Extraktion des Bodens

20 g der Analysenprobe werden nach Zugabe von 1 g Celite 545 eine Stunde mit 100 ml Aceton/dest. Wasser (1:1) auf der

Laborschüttelmaschine extrahiert, durch ein Faltenfilter filtriert, und der Filtrerrückstand wird mit 100 ml Methanol/dest. Wasser (1:1) nachgespült. Anschließend wird wie bei dem Pflanzenmaterial im zweiten Absatz beschrieben weiter vorgegangen.

Oxydation

Der Abdampfrückstand des Extraktes wird mit Aceton (5×1 ml) in einen 250-ml-Erlenmeyerkolben überspült und mit 25 ml dest. Wasser versetzt. Unter Rühren (Magnetrührer) setzt man 2 ml der 15%igen Peressigsäure und 5 ml Perhydrol zu und rührt 25 Minuten weiter. Zur Neutralisation der überschüssigen Säure wird die Mischung mit ca. 70 ml 10%iger Natriumhydrogencarbonatlösung versetzt und eine halbe Stunde weitergerührt. Die neutralisierte Mischung wird fünfmal mit je 20 ml Dichlormethan ausgeschüttelt. Die gesammelten organischen Phasen werden eine halbe Stunde über geglühtem Natriumsulfat getrocknet. Danach wird filtriert und das Filtrat im Vakuumrotationsverdampfer zur Trockene eingeeengt. Zur Verhinderung einer Weiteroxydation ist die Reinigung zeitlich unmittelbar anzuschließen.

Reinigung

5 g Kieselgel werden mit 20 ml Petroleumbenzin/Dichlormethan (6:4) in die Chromatographiesäule eingeschlämmt. Anschließend werden 15 g Kieselgel mit 1 g Aktivkohle vermischt und mit 40 ml Petroleumbenzin/Dichlormethan (6:4) bei geöffnetem Hahn auf die Kieselgelschicht gegeben. Die Füllung wird mit 5 g geglühtem Natriumsulfat abgedeckt.

Der Abdampfrückstand aus der Oxydation wird portionsweise in insgesamt 10 ml Petroleumbenzin/Dichlormethan (6:4) gelöst und in das Chromatographierrohr überführt. Der Kolben wird mit 20 ml des gleichen Gemisches ausgespült und diese Lösung ebenfalls auf die Säule gegeben. Danach wird mit 100 ml Petroleumbenzin/Dichlormethan (6:4) vorgespült und das Eluat verworfen. Anschließend wird mit 150 ml Aceton/Dichlormethan (1:1) eluiert und das Eluat am Rotationsverdampfer zur Trockene eingeeengt.

Gaschromatographische Messung

Der Abdampfrückstand des gereinigten Extraktes wird mit Aceton gelöst und in ein 1-ml-Meßkölbchen überführt. Bei stark wachshaltigem Material (z. B. Erdbeerblätter) ist der Rückstand in Acetonitril aufzunehmen, durch ein Filter in das 1-ml-Meßkölbchen zu überführen, mit Stickstoff zur Trockene abzublase und mit Aceton aufzunehmen. Für die gaschromatographische Messung wird Benzylrhodanid in einer Konzentration von $1 \mu\text{g/ml}$ der Probe als innerer Standard zugefügt.

Gaschromatographische Bedingungen:

Gerät	Hewlett-Packard 7620 A mit automatischem Probenaufgeber HP 7670 A und on-line Varian Chromatography Data System 620 L-100
Säule	Glas, 2,05 m 2 mm i. D. , 5% Carbowachs 20 M auf Chromosorb W-HP (DMCS) 100/120 mesh.
Temperaturprogramm	$100^\circ\text{C} \rightarrow 210^\circ\text{C}$ 10 min, $8^\circ/\text{min}$
Einspritzblocktemperatur	240°C
Detektor	Flammenphotometer mit Schwefel-Filter, Temperatur 180°C ; Transferline 220°C

Tab. 1. Wiederfindensraten (in %) aus Zusatzversuchen mit den einzeln geprüften drei Rückstandskomponenten im $0,05 \text{ mg/kg}$ -Bereich gemessen als Aldicarb-sulfon

Substrat	Aldicarb	Aldicarb-sulfoxid	Aldicarb-sulfon
Boden	83–90	83–109	80–115
Erdbeerblätter	83–118	83–107	83–118
Erdbeerfrüchte	81–104	92–106	81–95
Zuckerrüben (Körper)	82–105	93–113	82–88

Trägergas	Stickstoff, 20 ml/min
Detektorgase	Stickstoff, 40 ml/min; Sauerstoff, 30 ml/min; Wasserstoff, 100 ml/min; Luft, 50 ml/min
Retentionszeit für Aldicarb-sulfon	11 min

Die Auswertung erfolgt über die Bestimmung der Peak-Fläche durch Vergleich mit den Peak-Flächen des Wirkstoffs aus der Standardlösung. Von den Extraktlösungen und den Standards wurden jeweils gleiche Volumina injiziert.

Ergebnisse und Diskussion

Die Leistungsfähigkeit der Methode wurde von uns für jeden der drei Kontaminanten einzeln untersucht. Nach Optimierung aller Methodenschritte wurden jeweils 10 parallele Zusatzversuche mit stets $0,05 \text{ mg/kg}$ vorgenommen. Die Ergebnisse davon sind in Tabelle 1 zusammengefaßt.

Dabei stellte sich heraus, daß nur durch peinlich genaue Befolgung der Arbeitsvorschrift gewährleistet ist, daß jeder der drei möglicherweise in der Probe vorhandenen Fremdstoffe zu mehr als 80 % wiedergefunden wird.

Eine saubere Aldicarb-sulfon-Vergleichssubstanz ist schwierig herzustellen und oft nicht käuflich beschaffbar. In diesen Fällen ist die Standard-Vergleichslösung so herzustellen, daß eine reine Lösung mit einer definierten Menge Originalwirkstoff Aldicarb der gesamten Analysenprozedur einschließlich der Oxydationsvorschrift unterworfen wird.

Die untere Grenze des praktischen Arbeitsbereiches liegt bei etwa $0,03 \text{ mg/kg}$, die Nachweisgrenze bei $0,002 \text{ mg/kg}$. Damit ist die Methode für die Zwecke der deutschen gesetzlichen Bestimmungen hinreichend brauchbar.

Danksagung

Wir danken Frau E. MALSCH-HAHN für ihre äußerst geschickte und umsichtige experimentelle Unterstützung.

Literatur

- AARONSON, M. J., J. D. TESSARI, E. P. SAVAGE & E. A. GOES, 1980: Determination of aldicarb sulfone in hydroponically grown cucumbers. – *J. Food Safety* **2**, 171–181.
- BECKMAN, H., B. Y. GIANG & J. QUALIA, 1969: Preparation and detection of derivatives of Temik and its metabolites as residues. – *J. Agric. Food Chem.* **17**, 70–74.
- BROMILOW, R. H. & K. A. LORD, 1976: Analysis of sulfur-containing carbamates by formation of derivatives in the gas-liquid chromatograph using trimethylphenylammonium hydroxide. – *J. Chromatog.* **125**, 495–502.
- CAREY, W. F. & K. HELRICH, 1970: Improved quantitative method for the determination of aldicarb and its oxidation products in plant materials. – *J. Assoc. Offic. Anal. Chemists* **53**, 1296–1299.

- COCHRANE, W. P. & M. LANOUEITE, 1981: High pressure liquid chromatographic determination of aldicarb, aldicarb sulfoxide, and aldicarb sulfone in potatoes. – *J. Assoc. Offic. Anal. Chemists* **64**, 724–728.
- COCHRANE, W. P., M. LANOUEITE & S. TRUDEAU, 1982: Determination of aldicarb, aldicarb sulfoxide, aldicarb sulfone, and carbofuran residues in water using high-performance liquid chromatography. – *J. Chromatog.* **243**, 307–314.
- CONE, W. W. & J. C. MAITLEN, 1976: Systemic activity of aldicarb against twospotted spider mites on hops and aldicarb residues in hop cones. – *J. Econ. Entomol.* **69**, 533–534.
- COUSSEMENT, S., 1972: Méthode de dosage de l'aldicarbe et de ses métabolites dans les betteraves sucrières. – *Phytiatrie-Phytopharmacie* **21**, 229–236.
- DEJONCKHEERE, W., G. MELKEBEKE, W. STEURBAUT, R. H. KIPS, 1982: Uptake and residues of aldicarb in sugarbeet leaves. – *Pesticide Sci.* **13**, 341–350.
- Deutsche Forschungsgemeinschaft, 1984: „Rückstandsanalytik von Pflanzenschutzmitteln“. – Mitt. VI der Senatskommission für Pflanzenschutz-, Pflanzenbehandlungs- und Vorratsschutzmittel. Methodensammlung der Arbeitsgruppe „Analytik“. 7. Lieferung 1984. Verlag Chemie, Weinheim (in Vorbereitung).
- GALOUX, M., J.-C. VAN DAMME, A. BERNES & J. POTVIN, 1979: Gas-liquid chromatographic determination of aldicarb, aldicarb sulfoxide and aldicarb sulfone in soils and water using a Hall electrolytic conductivity detector. – *J. Chromatog.* **177**, 245–253.
- GENTRY, C. R., R. A. SIMONAITIS, S. G. POLLES & J. M. ZEHNER, 1976: Control of pecan aphids on mature pecan trees with aldicarb. – *J. Econ. Entomol.* **69**, 523–526.
- IWATA, Y., W. E. WESTLAKE, J. H. BARKLEY, G. E. CARMAN & F. A. GUNTHER, 1977: Aldicarb residues in oranges, citrus by-products, orange leaves, and soil after an aldicarb soil-application in an orange grove. – *J. Agric. Food Chem.* **25**, 933–937.
- JOHNSON, D. P. & H. A. STANSBURY, jr., 1966: Determination of Temik residues in raw fruits and vegetables. – *J. Assoc. Offic. Anal. Chemists* **49**, 399–403.
- LEISTRA, M., J. H. SMELT & T. M. LEXMOND, 1976: Conversion and leaching of aldicarb in soil columns. – *Pesticide Sci.* **7**, 471–482.
- LINDQUIST, R. K., H. R. KRUEGER, R. R. SPADAFORA & J. F. MASON, 1972: Application of aldicarb to greenhouse tomatoes: plant growth, fruit yields, greenhouse whitefly control, and residues in fruits. – *J. Econ. Entomol.* **65**, 862–864.
- MAITLEN, J. C., L. M. MCDONOUGH & M. BEROZA, 1968: Determination of residues of 2-methyl-2(methylthio)-propionaldehyde-O-(methylcarbamoyle) oxime (UC-21149, Temik), its sulfoxide, and its sulfone by gas chromatography. – *J. Agric. Food Chem.* **16**, 549–553.
- MAITLEN, J. C. & L. M. MCDONOUGH, 1969: Rapid method for the extraction, cleanup, and GLC determination of toxic residues of Temik. – *J. Assoc. Offic. Anal. Chemists* **52**, 786–789.
- MAITLEN, J. C. & D. M. POWELL, 1982: Persistence of aldicarb in soil relative to the carry-over of residues into crops. – *J. Agric. Food Chem.* **30**, 589–592.
- MEAGHER, W. R., R. HENDRICKSON & B. G. SHIVELY, 1967: Spectrophotometric determination of Temik residues in citrus. – *J. Assoc. Offic. Anal. Chemists* **50**, 1242–1246.
- NARANG, A. S. & G. EADON, 1982: Use of XAD-2 macroreticular resin for the recovery of aldicarb and its metabolites in drinking water. – *Internat. J. Environ. Anal. Chem.* **11**, 167–174.
- PAREEK, B. L., H. C. L. GUPTA, K. P. SHARMA & A. C. MAHESWARI, 1978: Estimation of aldicarb and phorate residues in cauliflower. – *Entomon.* **3**, 178–188.
- SMELT, J. H., N. W. H. HOUX, T. M. LEXMOND & H. M. NOLLEN, 1977: Residues of aldicarb and its oxidation products in potato tubers after field application. – *Agric. & Environ.* **3**, 337–347.
- SPALIK, J., G. E. JANAUER & M. LAU, 1982: Rapid two-step preconcentration procedure of aldicarb determination in water by high-performance liquid chromatography using a 254-nm detector. – *J. Chromatog.* **253**, 289–294.
- WOODHAM, D. W., R. R. EDWARDS, R. G. REEVES & R. L. SCHUTZMANN, 1973: Total toxic aldicarb residues in soil, cottonseed, and cotton lint following a soil treatment with the insecticide on the Texas High Plains. – *J. Agric. Food Chem.* **21**, 303–307.
- WRIGHT, L. H., M. D. JACKSON & R. G. LEWIS, 1982: Determination of aldicarb residues in water by combined high performance liquid chromatography/mass spectrometry. – *Bull. Environ. Contam. Toxicol.* **28**, 740–747.

Nachrichtenbl. Deut. Pflanzenschutzd., **36** (3), S. 39–43, 1984, ISSN 0027-7479.
© Eugen Ulmer GmbH & Co., Stuttgart

Biologische Bundesanstalt für Land- und Forstwirtschaft, Institut für biologische Schädlingsbekämpfung, Darmstadt

Neuere Befunde über *Conidiobolus tenthredinis* (Zygomycetes, Entomophthoraceae), ein Pathogen von Blattwespenlarven (Tenthredinidae)

New data on *Conidiobolus tenthredinis* (Zygomycetes, Entomophthoraceae), a pathogen of sawfly larvae (Tenthredinidae)

Von G. Zimmermann und A. M. Huger

Zusammenfassung

Als Erreger einer Mykose bei Blattwespenlarven, wahrscheinlich der Gattung *Dolerus*, wurde der Pilz *Conidiobolus* (= *Entomophthora*) *tenthredinis* nachgewiesen. Neben den Fundangaben werden die Krankheitssymptome und -merk-

male der Wirtstiere, die Morphologie der Pilzstadien sowie die histopathologischen Befunde anhand von gefärbten Schnittpreparaten geschildert und dargestellt. Für die Art besonders charakteristisch sind die im Mittel $47,5 \times 36,5 \mu\text{m}$ großen, vielkernigen, birnenförmigen Konidien, die stark pleomor-