

Analysespektrum für die Untersuchung von Bio-Produkten auf Pestizidrückstände

Dezember 2020

1 Einleitung

Rückstandsanalysen sind heute ein fester Bestandteil der Qualitätssicherung für Bio-Produkte. Sie liefern wichtige Hinweise zu Schwachstellen in der Warenkette. Beispiele sind unerlaubter Einsatz von Pflanzenschutzmitteln oder gebeiztem Saatgut, Kontaminationen mit unerwünschten Stoffen sowie Verwechslung oder Vermischung von biologischen mit konventionellen Warenposten. Solche Schwachstellen können im Anbau, bei Ernte, Transport, Lagerung oder Verarbeitung auftreten. Die Schweizerische Bioverordnung (SR 910.18) verlangt, dass Vorkehrungen zur Verminderung von Kontaminationen getroffen werden. Dies bedeutet, dass die Ursachen der Kontamination abgeklärt werden sollen um, wenn möglich, entsprechende Massnahmen zu ergreifen.

Um zu bestimmen welche Proben gezogen und analysiert werden sollen, muss jeder Betrieb mit Hilfe einer Risikoanalyse die kritischen Kontaminationspunkte festlegen. Daraus ergibt sich ein Analysenkonzept, welches festlegt, welche Produkte aus welchen Prozessschritten, bzw. von welchen Lieferanten wie häufig beprobt werden sollen. Es legt zudem fest, nach welchen Substanzen in den Proben gesucht werden soll.

Für diesen Aspekt bietet das vorliegende Analysespektrum Unterstützung. Es zeigt auf, bei welchen Produkten welche Substanzen als Rückstände vorkommen können. Es ist aufgeteilt nach Substanzen, welche regelmässig vorkommen können (Kap. 2) und solchen, welche unregelmässig, aber dennoch vereinzelt auftreten (Kap. 3)¹. Für das Monitoring ist es sinnvoll, in erster Linie nach regelmässig vorkommenden Substanzen zu suchen. Daneben kann es je nach Fragestellung vereinzelt notwendig sein, auch nach seltener vorkommenden Substanzen zu suchen.

Empfehlungen:

Bio Suisse empfiehlt, im Rahmen des Pestizidmonitorings in erster Linie (Bsp. 90%) die regelmässig vorkommenden Substanzen gemäss Kapitel 2 zu analysieren, gelegentlich (Bsp. 10%) aber auch seltener vorkommende Substanzen gemäss Kapitel 3 zu untersuchen.

Es empfiehlt sich im Vorfeld abzuklären, ob das ausgewählte Labor für die Analysemethode akkreditiert ist.

Dieses Merkblatt befasst sich nur mit Pestizidanalysen. Daneben können (ebenfalls je nach Lebensmittel und Herkunft) weitere Analysenmethoden wie zum Beispiel GVO, Schwermetalle, Mykotoxine etc. wichtig sein.

2 Regelmässig vorkommende Substanzen und Analysemethoden zu deren Nachweis

In diesem Kapitel sind diejenigen Substanzen kurz beschrieben, welche regelmässig als Rückstände vorkommen. Für diese bieten die Labore standardmässig Untersuchungen an. Mit Ausnahme des Pestizidscreenings werden die Methoden nach den Substanzen bezeichnet, welche damit nachgewiesen werden können.

¹ Quelle: EFSA Pestizidmonitoring (2015)

2.1 Pestizidscreening

Fast alle Labore bieten ein sogenanntes Pestizidscreening an (es sind verschiedene Bezeichnungen üblich). Dabei handelt es sich um technische Verfahren, mit denen gleichzeitig nach mehreren hundert Substanzen gesucht werden kann. Gemessen wird eine vom Labor festgelegte Auswahl der häufigsten Pestizide, manchmal ergänzt durch deren Abbauprodukte und weitere Schadstoffe. Das Pestizidscreening kann die grosse Mehrheit aller Fungizide, Insektizide, Herbizide und anderer Pestizide nachweisen und ist deshalb besonders empfehlenswert, wenn routinemässig im Rahmen des Monitorings (das heisst: ohne Verdacht) nach Schwachstellen, Verwechslungen oder Kontaminationsquellen gesucht wird. Die Auswahl der Substanzen im Screening wird von den Laboren bei neuen Erkenntnissen oder Substanzen angepasst.

2.1.1 Pestizidscreening mit spezieller Probenaufbereitung

Einige Substanzen werden mit dem standardmässigen Pestizidscreening nur unvollständig nachgewiesen. In diesen Fällen sagt das Pestizidscreening nur aus, ob diese Substanzen vorhanden sind oder nicht. Für eine mengenmässige Bestimmung muss die Analyse mit einer speziellen Probenaufbereitung (sogenannte saure Hydrolyse) wiederholt werden. Bei folgenden Substanzen ist dies beispielsweise der Fall: 2,4-D, 2,4,5-T, 2-Phenylphenol, Acibenzolar acid, Amitraz, Bentazon, Bifenazat, Bromoxynil, Captan, Carbendazim, Carbofuran, Clethodim, Clodinafop, Cycloxidim, Dalapon, Daminozid, Dazomet, Dicamba, Dichlorprop, Diclofop, Dinocap, Dinoseb, Dinoterb, Dithiocarbamate, DNOC, Ethofumesat, Fenoprop, Fenoxaprop-P, Flufenacet, Fluazifop, Fluopyram, Fluroxypyr, Folpet, Haloxyfop, Isoxaflutol, Ioxynil, MCPA, MCPB, Mecoprop, Meptyldinocap, Phosphan, Prochloraz, Propachlor, Pyridat, Quizalofop und Tepraloxymid.

2.2 Standardmässige Einzelanalysen

Neben dem Pestizidscreening bieten die meisten Labore standardmässig einige weitere Messungen an, mit welchen ausgewählte Substanzen nachgewiesen werden können. Diese werden als Einzelanalysen bezeichnet. Die wichtigsten Einzelanalysen sind in den folgenden Abschnitten dieses Kapitels beschrieben.

2.2.1 Glyphosat, Glufosinat und AMPA

Die beiden Herbizide Glyphosat und Glufosinat werden mit einer Einzelmethode nachgewiesen. Die Methode kann meist auch AMPA (Aminomethylphosphonsäure), das wichtigste Abbauprodukt von Glyphosat, nachweisen. Glyphosat ist heute das weltweit meistverwendete Herbizid. Es hat verschiedenste Einsatzgebiete:

- Freihalten des Wurzelbereichs bei Dauerkulturen wie Obstanlagen, Weinbergen, Beeren;
- Voraufbauherbizid bei einjährigen Kulturen (Ackerkulturen, Gemüse);
- Nachaufbauherbizid bei herbizidtoleranten GVO-Kulturen (Soja, Raps, Mais, Zuckerrübe u.a.);
- Einzelstockbekämpfung mehrjähriger Unkräuter in Wiesen und Weiden;
- Unkrautbekämpfung auf nicht-landwirtschaftlichen Flächen wie Hobbygärten, Strassenborde, Bahngleisen, Industrieanlagen etc., sowie Bekämpfung eingeschleppter Pflanzen.
- «Vor-Erntebehandlung» bei Getreide, Hülsenfrüchten und Ölsaaten;

Vor-Erntebehandlung bei Getreide, Hülsenfrüchten und Ölsaaten senken die Feuchtigkeit des Kornes (Sikkation), was vor allem in feuchten Regionen und Jahren wichtig ist. Zudem erleichtern sie die Ernte, weil das Laub der Kulturpflanze und allfälliger Unkräuter abstirbt. Vor-Erntebehandlungen mit Glyphosat verursachen wesentlich höhere Rückstände als alle anderen Anwendungen. Analysen auf Glyphosat sind deshalb speziell wichtig bei Getreide und allen Getreideprodukten, Hülsenfrüchten und Ölsaaten.

2.2.2 Dithiocarbamate

Die Stoffgruppe der Dithiocarbamate umfasst verschiedene Pestizide (Dazomet, Ferbam, Mancozeb, Maneb, Metam, Metiram, Nabam, Propineb, Thiram, Zineb, Ziram und andere). Viele Dithiocarbamate wirken als Fungizide, einige aber auch als Herbizide, Insektizide, Nematizide, Algizide oder Repellentien. Dithiocarbamate werden hauptsächlich (jedoch nicht ausschliesslich) bei Obst und Gemüse eingesetzt. Insbesondere das Fungizid Mancozeb ist weit verbreitet. Einzelne Dithiocarbamate (Disulfiram, Thiram und Ziram) werden zudem bei der Verarbeitung von Latex als Vulkanisationsbeschleuniger eingesetzt und können deshalb in Latexhandschuhen auftreten. Die Verwendung solcher Handschuhe kann ebenfalls zu Rückständen führen².

² Eine Liste mit Handschuhen ohne Dithiocarbamate finden Sie hier: <http://www.bioaktuell.ch/adressen/111/59/51/1.html>

Die standardmässige Analyse auf Dithiocarbamate erfolgt indirekt, über den Nachweis von Schwefelkohlenstoff (CS₂). Diese Methode kann Dithiocarbamate als Gruppe nachweisen, gibt jedoch keine Auskunft darüber, welcher Stoff vorhanden ist. Kohl- und Liliengewächse enthalten natürliche Schwefelverbindungen, welche diese Art der Analytik stören und das Vorhandensein von Dithiocarbamaten vortäuschen. Ob Schwefel (ein biotaugliches Pflanzenschutzmittel) ebenfalls diese Wirkung hat, steht nicht mit Sicherheit fest. Falsch-positive Ergebnisse sind daher möglich und positive Analyseergebnisse müssen mit Vorsicht interpretiert werden.

2.2.3 Fosethyl und Phosphonat

Die Fungizide Fosethyl (Fosethyl-Al, Aluminiumfosethyl) und Phosphonat (frühere Bezeichnungen: Phosphit, phosphorige Säure) werden mit einer Einzelmethode nachgewiesen. Sie werden hauptsächlich bei Reben, Obst, Gemüse und Hopfen eingesetzt. Vor allem im Mittelmeerraum werden teilweise phosphonathaltige Pflanzenschutzmittel und Dünger gehandelt, bei denen der Gehalt an Phosphonat nicht deklariert ist. So kann es ohne Wissen der Produzenten zu Rückständen kommen. Bei mehrjährigen Pflanzen wird Phosphonat im Holz eingelagert und verursacht auch noch einige Jahre nach der Anwendung Rückstände. Konventionelle Jungpflanzen enthalten zum Teil ebenfalls hohe Mengen an Phosphonat. In Kulturen, bei denen Phosphonat angewendet wurde, werden oft Rückstände deutlich über 10 mg/kg gefunden. Im Jahr nach der Anwendung werden nach ersten Erfahrungswerten rund 2 – 8 mg/kg gefunden³. Werden Pflanzen mit Fosethyl behandelt, so wird dieses in der Pflanze langsam zu Phosphonat abgebaut. Werden in einer Probe sowohl Fosethyl als auch Phosphonat gefunden, so ist der Einsatz von Fosethyl wahrscheinlich. Wird hingegen ausschliesslich Phosphonat gefunden, so dürfte ein Einsatz von Phosphonat die Ursache sein. Die Einzelmethode weist Fosethyl und Phosphonat separat nach. Manche Labore weisen jedoch auf dem Analysebericht standardmässig nur die Summe der beiden Stoffe aus. In diesen Fällen müssen die Einzelwerte beim Labor nachgefragt werden. Die gesetzlichen Höchstwerte gelten immer für die Summe aus Fosethyl und Phosphonat⁴.

2.2.4 Ethephon

Ethephon ist der am meisten verwendete Pflanzenwachstumsregulator. Es hat folgende Einsatzgebiete:

- Halmverkürzer bei Getreide;
- Blüten- und Fruchtausdünnung beim Apfel und Pflaume;
- Blühinduzierung bei Ananas;
- Beschleunigung der Fruchtreife bei Tomate, Apfel, Zitrusfrüchten und Feigen;
- leichteres Loslösen der Früchte bei der Ernte bei Kirschen, Pflaume, und diversen Beeren;
- Reifebeschleunigung nach der Ernte bei Früchten wie Paprika, Banane und Mango;
- Reiferegulierung bei Baumwolle.

Rückstände von Ethephon werden am häufigsten bei Zitrusfrüchten und exotischen Früchten, Tafeltrauben, sowie bei Tomaten und Paprika gefunden. Seltener kommt es bei einheimischen Früchten und bei Getreide vor.

2.2.5 Chlormequat und Mepiquat

Chlormequat (auch Chlorcholinchlorid, Abkürzung: CCC) und Mepiquat werden mit einer Einzelmethode nachgewiesen. Beide Substanzen sind Regulatoren des Pflanzenwachstums und haben folgende Einsatzgebiete:

- Halmverkürzung bei Getreide;
- Förderung der Fruchtbildung bei Birnen, Mandeln, Oliven, Reben und Tomaten;
- Verhinderung von vorzeitigem Herunterfallen reifer Früchte bei Birnen, Aprikosen und Pflaumen;
- Bildung von Fruchtholz an nichttragenden Jungbäumen von Birnen.

Rückstände von Chlormequat und Mepiquat werden am häufigsten bei Birnen, Getreide und Kulturpilzen (Kontamination über Rückstände im Stroh) gefunden, weniger häufig auch bei Gemüse (v.a. Karotten) und Tafeltrauben. Es gibt Hinweise darauf, dass Chlormequat und Mepiquat beim Rösten von Kaffeebohnen und Getreide (spezielle Gerste) entstehen können. Positive Analyseergebnisse bei diesen Lebensmitteln müssen deshalb mit Vorsicht interpretiert werden.

³ Interne unveröffentlichte Studie FiBL

⁴ Verordnung des EDI über die Höchstgehalte für Pestizidrückstände in oder auf Erzeugnissen pflanzlicher und tierischer Herkunft (SR 817.021.23, VPRH): <https://www.admin.ch/opc/de/classified-compilation/20143405/index.html>

2.2.6 Phosphorwasserstoff

Phosphorwasserstoff (auch bekannt als Phostoxin, Phosphin oder PH_3) ist ein Gas. Es wird als Lagerschutzmittel in Silos, Flachlagern, Containern etc. eingesetzt, und wirkt sowohl gegen Insekten als auch gegen Nagetiere. Oft werden Aluminiumphosphid oder Calciumphosphid eingesetzt. Dies sind feste Produkte, welche an der Luft Phosphorwasserstoff freisetzen. Dabei entstehen jedoch Phosphidstäube, welche sich in den Anlagen ausbreiten und mit dem Getreide entlang der Warenkette verschleppt werden können. Die Verwendung von Phosphorwasserstoff hat in den letzten Jahren stark zugenommen.

Ein Rückstandsrisiko besteht bei allen Lebensmitteln, welche gelagert werden (Getreide, Hülsenfrüchte, Ölsaaten). In der Praxis sind Rückstände bei Getreide am häufigsten. Für Phosphorwasserstoff gilt in der Schweiz ein tieferer Interventionswert als für andere Pestizide⁵. Deshalb müssen die Analysenkonzepte der Getreidebranche Phosphorwasserstoff besonders berücksichtigen.

3 Unregelmässig vorkommende Substanzen und Analysemethoden zu deren Nachweis

Neben den oben genannten Stoffen werden noch viele andere Substanzen als Pflanzenschutzmittel eingesetzt, bilden aber nach bisherigen Erkenntnissen nur ein geringes Rückstandsrisiko. Für solche Substanzen bieten die Labore keine standardmässigen Untersuchungen an. Auf Nachfrage können jedoch auch viele solche Substanzen nachgewiesen werden.

Im Folgenden sind einige Substanzen aufgeführt, von welchen bisher gelegentlich Rückstände in Lebensmitteln gefunden wurden (jedoch wesentlich seltener als von den Substanzen aus Kapitel 2).

3.1 Ametoctradin

Ametoctradin ist ein Fungizid. Es wird hauptsächlich als Mischungspartner in kombinierten Fungiziden bei Reben, Gemüse und Kartoffeln eingesetzt. Rückstände wurden bisher vereinzelt auf Trauben nachgewiesen. Möglicherweise besteht auch bei Blattgemüsen und Hopfen ein Rückstandsrisiko.

3.2 Cyflufenamid

Cyflufenamid ist ein Fungizid. Es wird vor allem bei Getreide, aber auch bei Kernobst, Beeren, Reben und Gemüse (hauptsächlich Kürbisgewächsen) eingesetzt. Rückstände wurden bisher vereinzelt bei Tafeltrauben, Heidelbeere, Brombeere, Peperoni und Pilzen gefunden.

3.3 Dithianon

Dithianon ist ein Fungizid. Es wird hauptsächlich bei Obst, Reben und Hopfen eingesetzt. Rückstände werden gelegentlich bei Obst (Apfel, Birnen, Aprikose, Kirsche, Zwetschge, verschiedenen Beeren) und Tafeltrauben gefunden.

3.4 Dodine

Dodine ist ein Fungizid. Es wird hauptsächlich bei Kernobst, Steinobst und Nüssen eingesetzt. Rückstände wurden bisher gelegentlich bei Äpfeln gefunden, seltener auch bei Steinobst, Beeren und Tafeltrauben. Möglicherweise besteht auch bei Oliven ein Rückstandsrisiko.

3.5 Maleinsäurehydrazid

Maleinsäurehydrazid ist ein Wachstumsregulator. Es wird hauptsächlich bei Kartoffeln und Zwiebelgewächsen eingesetzt (Keimhemmung), sowie bei Zitrusfrüchten und Tabak. Rückstände wurden bisher gelegentlich bei Kartoffeln und Zwiebelgewächsen gefunden.

⁵ Weisung zum Vorgehen bei Rückständen im Bio-Bereich: https://www.blv.admin.ch/dam/blv/de/dokumente/lebensmittel-und-ernaehrung/rechts-und-vollzugsgrundlagen/hilfsmittel-vollzugsgrundlagen/weisungen-archiv/22-2015-weisung-rueckstaende-bio.pdf.download.pdf/Weisung_zum_Vorgehen_bei_Rueckstaenden_im_Bio-Bereich.pdf

4 Übersicht über die Bedeutung verschiedener Substanzen bei unterschiedlichen Lebensmitteln

Die untenstehende Tabelle 1 fasst die Informationen zu den wichtigsten Substanzen aus den vorangehenden Kapiteln zusammen. Die Substanzen sind nach Analysemethoden zusammengefasst.

Legende:

xx = die Analyse dieser Substanz(en) ist bei diesem Lebensmittel wichtig;

x = die Analyse dieser Substanz(en) hat bei diesem Lebensmittel eine gewisse Bedeutung;

(leeres Feld) = die Analyse dieser Substanz(en) hat bei diesem Lebensmittel fast keine Bedeutung.

Tabelle 1: Übersicht Analysemethoden

Substanzen	Obst (inkl. Beeren)	Tafeltrauben, Wein	Gemüse (inkl. Kräuter und Tees)	Kartoffeln	Getreide	Hülsenfrüchte	Ölsaaten	Zuchtpilze
Regelmässig vorkommende Substanzen/Analysemethoden								
Pestizidscreening	xx	xx	xx	xx	xx	xx	xx	x
Glyphosat, Glufosinat					xx	xx	xx	
Dithiocarbamate	xx		xx ⁶					
Fosethyl, Phosphonat	xx	xx	x	x				
Ethephon	xx ⁷	x	xx ⁸					
Chlormequat, Mepiquat	x ⁹				xx			xx
Phosphorwasserstoff ¹⁰			xx ¹¹		xx	xx	x	
Unregelmässig vorkommende Substanzen								
Ametoctradin		x						
Cyflufenamid	x ¹²	x	x					x
Dithianon	x	x						
Dodine	x	x						
Maleinsäurehydrazid			x ¹³	x				

⁶ bei Kohl- und Zwiebelgewächsen nicht geeignet

⁷ hauptsächlich bei Zitrus- und exotischen Früchten wichtig

⁸ hauptsächlich bei Tomaten und Paprika wichtig

⁹ hat bei Birnen eine gewisse Bedeutung

¹⁰ Bio Suisse stuft eine Nachweisgrenze von 0.01 mg/kg als ausreichend ein, um eine unerlaubte Anwendung und somit einen Verstoß gegen die Bio Suisse Richtlinien in Knospe-Produkten nachzuweisen.

¹¹ bei importierten Gewürzen wichtig

¹² hat bei Beeren eine gewisse Bedeutung

¹³ hat bei Zwiebelgewächsen eine gewisse Bedeutung