

Jahresversammlung 2006

Assemblée annuelle

**Pflanzenschutzmittel in Lebensmitteln und in
der Umwelt**
**Les Produits phytosanitaires dans les
aliments et l'environnement**

Unterlagen wissenschaftlicher Teil
Documentation partie scientifique

Teilnehmerliste
Liste des participants

14.-15. September / 14-15 Septembre 2006

Altes Spital Solothurn
Vieux Hôpital Soleure

**Jahresversammlung 2006 der SGLUC in Solothurn
Assemblée annuelle 2006 de la SSCAE à Soleure**

**Pflanzenschutzmittel in Lebensmitteln und in der Umwelt
Les Produits phytosanitaires dans les aliments et l'environnement**

Programm / Programmes

Donnerstag, 14. September 2006

Tagungsort: Altes Spital, Solothurn

Jeudi, 14 septembre 2006

Lieu: "Altes Spital", Soleure

- 13.15 Begrüssung, Eröffnung, Organisatorisches / Accueil / bienvenue, détails organisationels
- 13.20 – 14.00 "Ökotoxikologische Risikoanalyse und Grundlagen des Risikomanagements von Pflanzenschutzmitteln"
Otto Daniel, Michela Gandolfi, Annette Aldrich, Heike Baumann, Rudolf Büchi, Forschungsanstalt Agroscope Changins-Wädenswil ACW, Wädenswil
- 14.00 – 14.40 "Toxikologie von Pflanzenschutzmitteln"
Jürg Zarn, Bundesamt für Gesundheit, Bern
- 14.40 – 15.10 Kaffeepause und Postersession / Pause café et session "posters"
- 15.10 – 15.30 "Pflanzenschutzmittelrückstände in Früchten, Gemüse und Kartoffeln – Erfahrungen beim Untersuchungsring SOGUR"
Petra Sieghart, Qualiservice GmbH, Bern
- 15.30 – 15.50 „Wann, wo und warum werden Pflanzenschutzmittel eingesetzt?“
Gabriel Popow, Privater Experte für Pflanzenschutz und Agrarökologie, c/o Strickhof, Lindau
- 16.18 Abfahrt mit dem „Bipperlisi“ nach Riedholz, Betriebsbesichtigung der Borregaard Schweiz AG / Départ avec le „Bipperlisi“ en direction de Riedholz et visite guidée de l'entreprise Borregaard Schweiz AG
- 19.01 Rückfahrt mit dem „Bipperlisi“ nach Solothurn Baseltor, Apéro, anschliessend gemeinsames Nachtessen im Hotel Krone, Solothurn / Retour à Soleure avec le „Bipperlisi“ et repas en commun à l'hôtel Krone à Soleure

Freitag, 15. September 2006

Tagungsort: Altes Spital, Solothurn

Vendredi, 15 septembre 2006

Lieu: "Altes Spital", Soleure

- 08.30 – 10.00 Generalversammlung der SGLUC – Präsentation der Schweiz. Gesellschaft für Chemie / Assemblée générale de la SSCAE – Présentation de la société suisse de chimie
- 10.00 – 10.40 "Récents développements de l'analyse des résidus pesticides dans les aliments ou dans l'environnement"
Dr. Didier Ortelli, Département de l'économie et de la santé (DES), Service de Protection de la Consommation, Genève
- 10.40 – 11.20 Kaffeepause und Postersession / Pause café et session "posters"
- 11.20 – 11.40 "Rückstandsbefunde in Bio-Produkten – Das Konzept des Orientierungswertes"
Günter Lach, Lach & Bruns Partnerschaft, Hamburg, Deutschland
- 11.40 – 12.00 „Konzept zur Beurteilung von Pestizidrückständen in Bioprodukten“
Gabriela S. Wyss, Forschungsinstitut für biologischen Landbau (FiBL), Frick

SGLUC SCHWEIZERISCHE GESELLSCHAFT FÜR LEBENSMITTEL- UND UMWELTCHEMIE
SSCAE SOCIÉTÉ SUISSE DE CHIMIE ALIMENTAIRE ET ENVIRONNEMENTALE
SSCAA SOCIETÀ SVIZZERA DI CHIMICA ALIMENTARE ED AMBIENTALE

- 12.00 – 12.20 „Organochlorverbindungen in Schweizer Böden und Strategien zur nachhaltigen Lebensmittelproduktion in der biologischen Landwirtschaft“
Isabel Hilber¹, Gabriela S. Wyss¹, Paul Mäder¹, Rainer Schulin², 1) Forschungsinstitut für Biologischen Landbau (FiBL), Frick, 2) Institut für Terrestrische Ökologie, ETH Zürich, Zürich
- 12.30 Mittagspause und Postersession / Pause de midi et session “posters”
- 14.00 – 14.40 „Herausforderungen auf dem Gebiet des Pflanzenschutzes“
Roland Mario Dieterle, Syngenta Crop Protection AG, Basel
- 14.40 – 15.00 „Organische Schadstoffe und Pestizide im Kompost“
Rahel C. Brändli^{1,2}, Thomas Kupper³, Thomas D. Bucheli¹, Hans-Jörg Bachmann¹, Markus Zennegg⁴, Urs Berger⁵, Patrick Edder⁶, Michael Oehme⁷, Josef Müller⁸, Christian Schaffner³, Peter Schmid⁴, Sandra Huber⁵, Didier Ortelli⁶, Saverio Iozza⁷, Reinhard Furrer⁹, Franz X. Stadelmann¹, Joseph Tarradellas² 1) Agroscope ART Reckenholz, Zürich, 2) Ecole Polytechnique Fédérale de Lausanne, Laboratory of Environmental Chemistry and Ecotoxicology, Lausanne, 3) Eawag, Dübendorf, 4) EMPA, Laboratory of Organic Chemistry, Dübendorf, 5) Norwegian Institute for Air Research, Environmental Chemistry Department, Tromsø, Norwegen, 6) Service de Protection de la Consommation, Genève, 7) Universität Basel, Organisch Analytische Chemie, Basel, 8) Fraunhofer Institute für Molekulare Biologie und Angewandte Ökologie, Schmalleben, Deutschland, 9) Colorado School of Mines, Department of Mathematical and Computer Sciences, Golden, USA
- 15.00 – 15.20 „Nur die halbe Wahrheit? Verschiedene Extraktionsmethoden am Beispiel von Chlorpropham in Kartoffeln“
Andreas Schürmann¹, Hugo Mändli², André Känzig³, Ulrich Schaller⁴, Marc Lutz⁵ 1) Kantonales Laboratorium Zürich, Zürich, 2) Labor Veritas, Zürich, 3) Kantonales Laboratorium Aarau, 4) SQTS, Dietikon, 5) COOP, Qualitätscenter/Zentrallabor, Pratteln
- 15.20 – 15.40 „Vom ESBO über Phthalate zu Polyadipaten: Das Ende der zu hohen Migrationen aus den PVC-Dichtungen von Schraubdeckeln in ölige Lebensmittel?“
Maurus Biedermann, Kantonales Laboratorium Zürich, Zürich
- 15.45 Schlussbemerkungen, Ende der Tagung / Remarques finales et clôture de l’assemblée

Posterpräsentationen / Posters

„Konzept zur Minimierung von Mehrfachrückständen von Pflanzenschutzmitteln“
Marc Lutz, COOP, Qualitätscenter/Zentrallabor, Pratteln

„Untersuchungen zur Bestimmung der geografischen Herkunft von Rindstrockenfleisch mittels NIR-Spektroskopie“

Bettina Franke^{1,2,3}, Thomas Ziolk⁴, Werner Luginbühl⁵, Gérard Gremaud², Rudolf Hadorn³, Jacques O. Bosset³, Michael Kreuzer¹, 1) ETH Zürich, Institut für Nutztierwissenschaften, Zürich, 2) Bundesamt für Gesundheit, Bern, 3) Agroscope Liebefeld-Posieux, Bern, 4) Büchi Labortechnik AG, Flawil, 5) ChemStat, Bern

„Monitoring of DDTs in fishes of the Lake Maggiore“

Nicola Solcà and Marco Jermini, Cantonal Laboratory, Department of Health and Social Affairs, Division of Public Health, Bellinzona,

“Low level determination of fipronil and metabolites in milk and milk products by GC-MS”

Till Goldmann, Marie-Claire Bertholet, Henri Diserens, Nestlé Research Center, Vers-chez-les-Blanc, Lausanne

SGLUC SCHWEIZERISCHE GESELLSCHAFT FÜR LEBENSMITTEL- UND UMWELTCHEMIE
SSCAE SOCIÉTÉ SUISSE DE CHIMIE ALIMENTAIRE ET ENVIRONNEMENTALE
SSCAA SOCIETÀ SVIZZERA DI CHIMICA ALIMENTARE ED AMBIENTALE

118. Generalversammlung der SGLUC
118^{ème} Assemblée générale de la SSCAE

Freitag, 15. September 2006, 08.30 Uhr / Vendredi, 15 Septembre 2006, 08h30
Altes Spital, Solothurn / Vieux Hôpital, Soleure

Traktanden / Ordre du jour

1. Begrüssung / Bienvenue
2. „Vorstellung der Schweizerischen Chemischen Gesellschaft“ / „Présentation de la Société Suisse de Chimie“
Dr. Markus Straub, Geschäftsführer der SCG
3. Jahresbericht des Präsidenten / Rapport du président
4. Bericht des Kassiers und der Rechnungsrevisoren / Rapport du caissier et des réviseurs des comptes
5. Jahresbeiträge / Cotisations annuelles
6. Wahlen / Elections
7. Ernennungen / Nominations
8. Zeitschrift „Mitteilungen aus Lebensmitteluntersuchung und Hygiene / Périodique „Travaux de chimie alimentaire et d'hygiène“
9. Ort der nächsten Generalversammlung / Lieu de la prochaine assemblée
10. Verschiedenes / Divers

Ökotoxikologische Risikoanalyse und Grundlagen des Risikomanagements von Pflanzenschutzmitteln

Otto Daniel, Michela Gandolfi, Annette Aldrich, Heike Baumann und Rudolf Büchi
Forschungsanstalt Agroscope Changins-Wädenswil ACW, Ökotoxikologie und Bodenzoologie,
Schloss, Postfach 185, 8820 Wädenswil

Pflanzenschutzmittel werden eingesetzt, um landwirtschaftliche Kulturen vor schädlichen Pilzen, Tieren und Unkräutern zu schützen. Durch die Wirkstoffe werden die schädlichen, aber möglicherweise auch die nicht-schädlichen, Lebewesen getötet, oder in ihrer Aktivität gehemmt. Eine Beeinträchtigung der nicht-schädlichen Lebewesen durch Pflanzenschutzmittel möchte man aber möglichst verhindern. Deshalb müssen vor einer Zulassung eines Pflanzenschutzmittels die Wirkungen auf verschiedene Lebewesen untersucht und die Risiken abgeklärt werden. Für die Analyse der möglichen Risiken müssen Exposition und Ökotoxizität abgeschätzt werden.

Die Exposition kann im Prinzip über Wasser, Boden, Luft oder Nahrung erfolgen. Die Transportprozesse der Wirkstoffe in diese Kompartimente müssen verstanden und die zu erwartenden Konzentrationen berechnet werden können. Es werden einfache generische Modelle verwendet; nur in unklaren Fällen wird auf komplexere Modelle und Studien zurückgegriffen.

In der Ökotoxikologie werden Studien über die Effekte auf Vögel, Säugetiere, Fische, aquatische Invertebraten und Pflanzen, Arthropoden inklusive Bienen, Würmer und Mikroorganismen benötigt. Da es nicht möglich ist alle Spezies zu testen, werden so genannte Stellvertreterorganismen ausgewählt und mit standardisierten Methoden (good laboratory praxis) im Labor untersucht.

Bei unproblematischen Wirkstoffen genügt es für die Analyse der Risiken die akute und chronische Toxizität jeweils mit der anfänglichen und der über eine bestimmte Zeit gemittelten Exposition zu vergleichen. Durch einen Vergleich dieser „toxicity exposure ratio“ (TER) mit vordefinierten Schwellenwerten ist eine erste Beurteilung der Risiken möglich.

Bei problematischen Wirkstoffen werden neben den standardisierten Laborstudien und Berechnungen der Exposition auch ‚higher tier‘ Studien durchgeführt. Das sind Studien, die der Realität näher kommen, jedoch gleichzeitig an Kontrollierbarkeit einbüßen und in der Regel für eng definierte Bedingungen gelten. Im aquatischen Bereich sind dies oft Meso- oder Mikrokosmos Studien, in denen eine Lebensgemeinschaft von aquatischen Organismen in einem naturnahen Teichsystem mit Wasser und Sediment exponiert werden. Es werden aber auch vermehrt probabilistische Risikoanalysen durchgeführt. Mit diesen Verfahren wird versucht rechnerisch die Risikoanalyse zu verbessern, indem Variabilität und Unsicherheit transparent dargestellt werden. Oft ist es aber schwierig über die impliziten und expliziten Annahmen der Berechnungen eine Übersicht zu haben. Bis jetzt existieren keine allgemein akzeptierten Kriterien, die festlegen mit welcher Wahrscheinlichkeit bestimmte Effekte auftreten dürfen; d.h. eine Beurteilung der Risiken basierend auf probabilistischen Modellrechnungen ist noch schwierig.

In der EU werden für problematische Wirkstoffe so genannte „areas of concern“ definiert. Diese besagen, dass ein Mitgliedstaat bei der Bewilligung von Produkten und den dazugehörigen Indikationen für die gefährdeten Organismengruppen risikoreduzierende Massnahmen definieren

muss. Ein Beispiel sind die Abstandsaufgaben bei Oberflächengewässern. Die risikoreduzierenden Sätze sind in der Richtlinie EU 91/414 im Anhang IV festgelegt. Sie nehmen aber nicht auf die lokalen Gegebenheiten und die vom Landwirt verwendete Technologie Rücksicht. Wir haben ein Konzept entwickelt, wie beide Aspekte vom Landwirt in Eigenverantwortung bei der Anwendung berücksichtigt werden könnten. Integraler Bestandteil eines solchen Konzeptes sind der Wissenstransfer in die Praxis und ein geeignetes Monitoring.

Toxikologie von Pflanzenschutzmitteln

Jürg Zarn
Bundesamt für Gesundheit, 3003 Bern

Der Einsatz von Pflanzenschutzmitteln (PSM) birgt ein kaum überwindbar erscheinendes Dilemma; eine effiziente Wirkung steht dem Anspruch auf minimale gesundheitliche Gefährdung durch allfällige Rückstände in Lebensmitteln gegenüber.

In der Risikoanalyse des Zulassungsprozess werden das gesundheitliche Risiko von PSM bewertet und daraus Massnahmen und Auflagen zum Schutz des Konsumenten abgeleitet.

Das gesundheitliche Risiko jeder Substanz setzt sich prinzipiell aus stoffinhärenten Eigenschaften (Toxizität) und der aufgenommenen Dosis (Exposition) zusammen. Die Exposition kann durch Festlegung von Höchstkonzentrationen in Lebensmitteln reguliert werden und bei der Entwicklung von neuen PSM wird auf hohe Wirksamkeit und möglichst geringe Rückstände in der Zielkultur geachtet.

Wirkmechanismus und Schadmechanismus. Durch die angestrebte Spezifität beruht die Toxizität eines PSM für den Menschen grundsätzlich meist auf anderen biologischen Mechanismen als diejenigen, die zum Abtöten der unerwünschten Zielorganismen ausgenutzt werden. Deshalb ist eine hohe Wirksamkeit nicht gleich zu setzen mit hoher Toxizität für Säugetiere. Dies gilt für viele Herbizide und Fungizide; eine Überlappung von Wirkmechanismus und toxischem Mechanismus findet man jedoch beispielsweise bei neurotoxischen Organophosphat Insektiziden.

Risikobewertung nach dem ADI Konzept. Das Ziel einer Risikobewertung ist, die für den Menschen aus toxikologischer Sicht akzeptierbare tägliche Aufnahmemenge (ADI von acceptable daily intake) während der gesamten Lebensspanne mit der erwarteten Exposition zu vergleichen. Führen die Rückstände bei mittlerem Verzehr nicht zu einer Überschreitung des ADI, ist nach gegenwärtigem Wissensstand kein gesundheitliches Risiko für den Menschen vorhanden. Zur Ermittlung des ADI wird aus dem Gesamtpaket an toxikologischen Studien die höchste Dosis bei der sensibelsten Spezies identifiziert, die gerade keine (nachteiligen) Effekte mehr hervorruft (NOAEL) und durch einen Sicherheitsfaktor von üblicherweise 100 dividiert. Das Konzept beruht auf der Annahme, dass das Tier ein aussagekräftiges Modell für den Menschen sei und Unsicherheiten in der Extrapolation vom Tier auf den Menschen mit Sicherheitsfaktoren kompensiert werden können.

Höchstkonzentrationen und Rückstände. In den seltenen Fällen, in denen die beantragte Anwendung eines PSM Rückstände erwarten lässt, die nahezu zu einer ADI Ausschöpfung führen, wird ein Grenzwert als Höchstkonzentration festgelegt. Liegen bei guter landwirtschaftlicher Praxis die Rückstände tiefer, wird ein Toleranzwert festgelegt, der oft der analytischen Nachweis- oder Quantifizierungsgrenze der betreffenden Substanz entspricht. Aus toxikologischer Sicht wären in diesen Fällen auch massiv höhere Höchstkonzentrationen vertretbar. Verschiedene Studien zeigen, dass bei den meisten PSM Rückständen der ADI zu wenigen Promillen bis zu wenigen Prozenten ausgeschöpft wird und damit das Risiko für den Menschen verschwindend klein ist.

Mehrfachrückstände und Kombinationswirkungen. In verschiedenen Kreisen werden immer wieder mögliche Kombinationswirkungen von PSM diskutiert mit dem Hinweis, dass der ADI und die Höchstkonzentration im Lebensmittel auf Einzelstoffbewertungen beruhen ohne Berücksichtigung von

möglichen Wechselwirkungen. Die möglichen Kombinationswirkungen, lassen sich in drei Kategorien einteilen. 1. Verschiedene Substanzen mit ähnlichem toxischem Mechanismus führen zum gleichen Effekt. Es ist Dosisadditivität zu erwarten, die von den relativen Potenzen abhängt. 2. Verschiedene Substanzen mit unabhängigen toxischen Mechanismen führen zu ähnlichen Effekten. Eine Effektadditivität ist möglich. 3. Verschiedene Substanzen wirken nicht unabhängig voneinander, sondern beeinflussen sich gegenseitig synergistisch oder antagonistisch.

Die PSM Expositionen des Menschen über Rückstände in Lebensmitteln liegen derart weit unter der Effektdosis der einzelnen PSM, dass enorme synergistische Wechselwirkungen angenommen werden müssten, um in einen Effektbereich zu gelangen. Dies ist nicht zu erwarten.

Pflanzenschutzmittelrückstände in Früchten, Gemüse und Kartoffeln – Erfahrungen beim Untersuchungsring SOGUR

Petra Sieghart
Qualiservice GmbH, 3001 Bern

Als nationales Dienstleistungszentrum für alle Qualitätsfragen der Früchte-, Gemüse- und Kartoffelbranche führt die Qualiservice GmbH unter anderem einen Untersuchungsring für Rückstandsanalysen. Der Untersuchungsring SOGUR wurde 1998 als Selbsthilfemassnahme der Branche gegründet, um die Anforderungen des Lebensmittelgesetzes zu erfüllen. Dabei wurde durch Fachleute aus der Branche definiert, was in Sachen Rückstandsanalysen „genügende Selbstkontrolle“ ist. Für die Umsetzung der Massnahmen bleibt jeder Betrieb selbst verantwortlich. Der Untersuchungsring ist repräsentativ, die Kunden decken mengenmässig mehr als die Hälfte des Früchte-, Gemüse- und Kartoffelmarktes in der Schweiz ab.

Die Untersuchungen basieren auf einer Risikoanalyse, wobei der Standard jährlich an die neuesten Erfahrungen angepasst wird. Während im 2005 bei 35% der Proben die Multimethode Fungizide und Insektizide durchgeführt wurde, erhöhte sich dieser Anteil im 2006 auf über die Hälfte aller Proben. Bei je etwa 10% der Proben kommt entweder die Multimethode Fungizide, die Multimethode Insektizide oder die Methode Polare Pestizide zum Einsatz. Die Multimethode Insektizide und Fungizide kombiniert mit den Polaren Pestiziden wird bei 10% aller Proben durchgeführt.

Im 2005 wurden total knapp 1600 Proben untersucht, im 1. Halbjahr 2006 waren es 787 Proben. Die Beanstandungsquote lag 2005 bei 4.9% und im ersten Halbjahr 2006 bei 7.9% bzw. 10.5%, wenn man noch die Beanstandungen wegen nicht zugelassener Wirkstoffe dazu zählt. Diese Quote ist im Lauf der Jahre im Durchschnitt stetig leicht gestiegen, zwischen 2005 und 2006 lag der bisher grösste Schritt.

Überdurchschnittlich stark belastet sind Küchenkräuter, Salate, Trauben und Beeren. Was Peperoni anbetrifft, so können wir die teilweise erschreckenden Meldungen aus dem Ausland nicht bestätigen.

Übersicht der Überschreitungen

	2005 (ganzes Jahr)	2006 (1. Halbjahr)
Fungizide	25 (32%)	27 (44%)
Insektizide	22 (28%)	19 (31%)
Herbizide	5 (6.5%)	8 (13%)
Molluskizide	-	4 (6%)
Keimhemmmittel	12 (15%)	2 (3%)
Nitrat	4 (5%)	1 (1.5%)
Bromid	3 (4%)	1 (1.5%)
Schwermetalle	2 (2.5%)	-
Nicht zugelassene Wirkstoffe	5 (6.5%)*	21
total	78 (4.9%)	83 (10.5%)

*wurden im 2005 nicht über das ganze Jahr separat erfasst

Mehrfachrückstände

Nachdem die Bestimmungsgrenzen immer weiter sinken und das untersuchte Wirkungsspektrum immer breiter wird, werden wir verstärkt mit dem Problem der Mehrfachrückstände konfrontiert.

	2005 (ganzes Jahr)	2006 (1. Halbjahr)
Anzahl Proben ohne Pestizidrückstände	779 (53.2%)	278 (39%)
Anzahl Proben mit einem Wirkstoff	352 (24.1%)	219 (30%)
Anzahl Proben mit zwei Wirkstoffen	162 (11.1%)	84 (12%)
Anzahl Proben mit drei Wirkstoffen	81 (5.5%)	51 (7%)
Anzahl Proben mit vier Wirkstoffen	48 (3.3%)	37 (5%)
Anzahl Proben mit fünf Wirkstoffen	22 (1.5%)	29 (4%)
Anzahl Proben mit sechs Wirkstoffen	10 (0.7%)	14 (2%)
Anzahl Proben mit sieben Wirkstoffen	7 (0.5%)	3 (0.4%)
Anzahl Proben mit acht Wirkstoffen	1	2 (0.3%)
Anzahl Proben mehr als acht Wirkstoffen	1	3 (0.4%)
Total (nur Pestizide)	1463	720

Wirkstoffspektrum

Von den insgesamt etwa 280 untersuchten Wirkstoffen wurde der grössere Teil bisher nie nachgewiesen. Im 2005 wurden 117 verschiedene Wirkstoffe gefunden. Davon aber 49 nur sehr selten (1 bis 4 Mal) und nur 9 sehr häufig (über 50 Mal). Die grosse Herausforderung ist nicht, eine möglichst grosse Anzahl an Wirkstoffen zu analysieren, sondern die richtigen zu suchen.

Warum und wo werden Pflanzenschutzmittel eingesetzt?

Gabriel Popow
Strickhof, 8315 Lindau

Warum?

Verhindern von Totalschäden

Verschiedene Pflanzenkrankheiten oder Schädlinge verursachen bei ungünstigen Bedingungen den totalen Ausfall einer Ernte. Beispiele sind:

Kraut- und Knollenfäule bei Kartoffeln, Glanzkäfer und Schnecken bei Raps, Falscher Mehltau bei Reben

Ertrag steigern

Zahlreiche Schaderreger verursachen mässige Mindererträge, werden sie ausgeschaltet führt dies zu entsprechend höherem Ertrag, wie das folgende Beispiel zeigt.

Tabelle: Weizenerträge in Abhängigkeit von der Anbauintensität
(Strickhof-Getreideumfrage 1993)

Verfahren (Anzahl Felder)	Kg N / ha Mineral	Herbizid	Halm- verstärker	Fungizid.	Ertrag dt/ha
Bio (22)	-	-	-	-	43
Extensiv (523)	100	+	-	-	59
Intensiv (998)	131	+	1 x	1.2 x	67
Hochintensiv (73)	155	+	2 x	2 x	75

Qualität sichern

Die Ansprüche an die innere und äussere Qualität von pflanzlichen Produkten sind enorm. Blattläuse an Salat und Flecken auf Bohnen oder Obst werden vom Markt nicht mehr toleriert. Konserven-Gemüse muss frei von Unkraut sein, Blütenköpfchen von Kamille in Erbsen oder bitterer Spinat sind inakzeptabel. Selbst bei Futtergerste ist es ohne Fungizide schwierig die gewünschte Qualität (schwere Einzelkörner, mit viel Stärke und wenig Spelzenanteil) zu erreichen.

Arbeitszeit sparen

Herbizide ersparen sehr viel Handarbeit, insbesondere im Gemüsebau aber auch bei Zuckerrüben und im Grünland.

Beispiel Zuckerrüben:

- Ohne Herbizide (hacken und jäten von Hand) ca. 200 Std./ha
- 3 x 0.5 Herbizidspritzungen, ohne Handarbeit 10 – 30 Std./ha

Als Versicherung

Pflanzenschutzmittel sind oft eine Versicherung. Die Vertreter der chemischen Industrie fördern dies, „Überversicherung“ ist auch hier die Folge. 20-30% der ausgebrachten Mittel-Menge liesse sich einsparen, ohne negative Wirkung auf die Produktion.

Auch volkswirtschaftliche Bedeutung?

Der Markt für Nahrungsmittel ist sehr unelastisch, kleine Überschüsse führen zu sehr tiefen Preisen, geringer Mangel zu grossen Preissteigerungen. Das weltweite Überangebot an Agrarprodukten und die tiefen Preise, sind auch den Pflanzenschutzmitteln zu verdanken. Tiefe Agrarpreise sind ein Teil des materiellen Wohlstandes in Industrie- und Dienstleistungsgesellschaften.

Auch nicht-chemische Pflanzenschutzmassnahmen sind wirksam. Sie haben in allen Kulturen eine Bedeutung und werden vom Praktiker gerne unterschätzt.

Indirekte Massnahmen schaffen für die Kultur optimale Bedingungen und möglichst ungünstige für die Erreger. Beispiele sind: Fruchtwechsel. Wahl weniger anfälliger Sorten. Optimaler Saattermin.

Der Pflug hat eine sehr grosse indirekte Wirkung gegen Unkräuter.

Biologische und biotechnische Methoden

Fördern und nutzen natürlich vorhandener Feinde von Schädlingen: Ein sehr erfolgreiches Beispiel sind Raubmilben im Obst- und Weinbau

Ausbringen gezüchteter Erreger: Beispiele sind zahlreiche Nützlinge bei Gewächshaukulturen; Schlupfwespen gegen Maiszünsler oder Granulose-Viren gegen Apfelwickler

Sexual-Pheromone werden auf grossen Flächen gegen Apfelwickler und Traubenwickler erfolgreich eingesetzt.

Anwendung chemischer Mittel

Spezialfall Saatgutbehandlung: Der Wirkstoff wird auf das Saatkorn aufgeklebt. Manchmal wird eine Pille hergestellt, mit dem Samen im Zentrum. Die Wirkstoffe sind wurzelsystemisch, sie lösen sich im Bodenwasser und bleiben einige Wochen aktiv. Fungizide und Insektizide aus verschiedenen chemischen Gruppen werden so im Acker- und Gemüsebau eingesetzt. Wirkstoffmenge und Belastung des Wassers sind gering, obschon solche Wirkstoffe kritische Eigenschaften aufweisen.

Ackerbau: Es handelt es sich um grosse Flächen. Gegen 2/3 der ausgebrachten Menge entfällt auf *Herbizide* verschiedenster chemischer Gruppen. In der Regel erfolgt eine Behandlung, mit einer Mischung von 2-3 Wirkstoffen. *Fungizide* werden bei Ackerkulturen im Durchschnitt ca. 1 mal eingesetzt, mehrmals bei Kartoffeln, aber gar nicht in Mais. *Insektizide* haben abgesehen von der Saatgutbehandlung eine eher geringe Bedeutung. Wichtigste Gruppen sind Insektenwachstumsregler, Pyrethroide und einzelne Phosphorsäureester (Phosalone). Die Wahl der Insektizide wird stark beeinflusst von Direktzahlungs-Vorschriften (selektive Wirkstoffe).

Im **Obst -und Weinbau** stehen Fungizide an der Spitze, vor allem Phtalimide werden 7-12 mal eingesetzt. Klassische Insektizide wie Organophosphate oder Pyrethroide sind eher unbedeutend. Am häufigsten sind Pheromone (Verwirrungstechnik) und Insektenwachstumsregler, welche Raubmilben und andere Nützlinge schonen.

Der **Gemüsebau** ist sehr vielseitig und hektisch. Auf kleinen Flächen stehen hohe Erntewerte, die Ansprüche an die äussere und innere Qualität sind besonders hoch. Produktions- und Marktrisiken sind gross. Das „Versicherungs-Denken“ ist bei den Betrieben ausgeprägter. Die angebauten Kulturen gehören zu den verschiedensten Pflanzenfamilien. Eingesetzt wird fast die ganze verfügbare Palette an Wirkstoffen. Im Gegensatz zum Acker- Obst- und Rebbau sind in vielen Fällen kurz vor oder sogar

während der Ernte noch Behandlungen notwendig (Tomaten, Gurken, Peperoni usw). Die Markt toleranzen werden manchmal ausgereizt, teilweise auch umgangen mit Wirkstoff-Mischungen aus verschiedenen Gruppen. In vielen Fällen sind verschiedene Fungizide oder Insektizide fachlich aber gerechtfertigt: Viele selektive Wirkstoffe erfassen nur einzelne Pilz- oder Insekten- Ordnungen, Mischungen von Wirkstoffen sind deshalb notwendig. Gegen Fungizide mit nur einem Wirkungsort entwickeln Pilze schnell Resistenzen, solche Wirkstoffe sollten grundsätzlich nur in Mischungen oder Spritzfolgen zum Einsatz kommen.

Recent advances in pesticides residue analyses in food and environmental samples

**Didier Orтели, Patrick Edder, Emmanuelle Cognard, Olivier Zali
Service de Protection de la Consommation, 1211 Geneva**

In 1906, Mikhail Tswett separated the pigments of a green leaves extract on a glass tube filled with powdered chalk or alumina. Tswett called this new technique chromatography. The method was improved and gas chromatography (GC) and liquid chromatography (LC) appeared in the middle of 20th century. Both techniques were rapidly used in routine in all laboratories involved in residue analysis with ECD, NPD or FPD detectors for GC and UV, DAD or Fluorescent detectors with LC. One century after the discovery of Tswett, chromatography has entered a new era dedicated to mass spectrometry (MS) detection. Indeed, MS is an universal, highly selective and sensitive detection technique. Furthermore, it is possible to use it for screening and confirmation and can be easily coupled to GC and LC. Therefore, MS is ideally suited for residue analysis in food or environmental samples. Quadrupole, ion traps, time of flight (ToF) and their combinations such as triple quadrupoles (QqQ), QTrap or QToF are now in common use. Each instrument offers advantages, such as quantitative capability, high scanning speed or accurate mass measurement. All these new technologies revolutionized the manner of working in laboratories. Instead of developing numerous analytical methods for a specific compound or family of substances, the trend is to use generic samples preparations and multiresidue methods with generic separation and MS or MSMS detection. There is two major trends in residue analysis today. First, the use of GC-MSMS or LC-MSMS with QqQ detector which gives highly selective analysis using acquisition in multiple reaction monitoring (MRM) mode. Excellent quantitative performances are obtained but on the other hand, only known or suspected compounds could be monitored. The second approach is to use MS which are more sensitive and faster in full scan acquisition mode. This could be done with ion trap detectors or more recently with ToF instruments. This give the opportunity to detect unexpected compounds and when using high resolution MS also to identify an unknown contaminant.

Rückstandsbefunde in Bio-Produkten – Das Konzept des Orientierungswertes

Günter Lach

Lach & Bruns Partnerschaft - Beratende Chemiker, D-21079 Hamburg, Deutschland

Auch in Bio-Produkten werden hin und wieder Rückstände von chemisch-synthetischen Pflanzenschutzmitteln (PSM) gefunden. Dies geht einher mit immer besseren analytischen Nachweismöglichkeiten gerade von polaren Wirkstoffen mit Hilfe z.B. der LC-MS/MS-Technik, die heute zur Standardausstattung von vielen Laboren gehört. In gleichem Maße sind die Empfindlichkeiten von Behörden, Medien und Testmagazinen bzw. Verbraucherschutzorganisationen gegenüber unerwünschten Rückständen gewachsen. Nicht zuletzt werden die Verbraucher durch die vielfältigen Aktivitäten und Veröffentlichungen dieser Organisationen immer sensibler und kritischer, wodurch bei Bekanntwerden von Rückstandsbefunden in Bio-Produkten schnell und pauschal Zweifel an der ökologischen Qualität der Bio-Produkte aufkommen.

Die für Bio-Produkte relevanten gesetzlichen Vorgaben – neben den allgemein für alle Lebensmittel geltenden Gesetzen und Verordnungen insb. die Verordnung EWG Nr. 2092/91, auch EU-Öko-Verordnung genannt – geben keine konkreten Anhaltspunkte in Bezug auf Rückstandsbefunde. Jedoch gibt es in der Praxis Situationen, in denen ein Instrument benötigt wird, um Rückstände in einem ersten Schritt schnell einschätzen zu können.

Der Bundesverband Naturkost Naturwaren (BNN) Herstellung und Handel e.V., Deutschland, hat aus diesem Grund im Jahr 2001 sein Orientierungswert-Konzept verabschiedet. Damit wurde den BNN-Mitgliedsunternehmen ein praktikables Mittel an die Hand gegeben, mit möglichen Rückstandsfunden in Bio-Produkten umzugehen.

Rückstände können auf vielfältige Weise in Bio-Produkte gelangen, zum Beispiel durch Altlasten aus früherem konventionellem Anbau, Abdrift von konventionell wirtschaftenden Nachbarn, über das Wasser (Bewässerung, Oberflächenwasser), durch Verunreinigung mit Rückständen aus Verarbeitungsmaschinen, in Lagerstätten, aus Transportbehältnissen oder auch aus Verpackungen. Solche Verunreinigungen sind jedoch in aller Regel in der Ware nur in Spuren vorhanden, allerdings analytisch nachweisbar. Daher wurde nach einem Weg gesucht, um solche Belastungen aus Verunreinigungen abzugrenzen gegen überhöhte und somit zu hinterfragende Rückstände. Nach ausführlichen Befragungen von Praktikern aus der Naturkostbranche und unter Berücksichtigung der Erfahrungswerte von Experten der Rückstandsanalytik wurden die BNN-Orientierungswerte als praxisgerechte und sinnvolle Entscheidungshilfen definiert. Für den Fall einer Überschreitung der Orientierungswerte haben sich die Mitgliedsunternehmen zu Nachforschungen verpflichtet, woher die Rückstände stammen und ob die Vorschriften der EU-Öko-Verordnung eingehalten wurden. Durch die Einhaltung der Orientierungswerte sollen die Erwartungen der Bio-Kunden und Verbraucher an die Qualität der Produkte auch in dieser Hinsicht erfüllt werden.

BNN – Orientierungswerte (Zusammenfassung)

- **0,01 mg/kg** für Einzelsubstanzen
(unter Berücksichtigung des analytischen Streubereiches von 50%)
- **Maximal 2 Substanzen** dürfen nachweisbar sein (größer/gleich 0,01 mg/kg)
- Berücksichtigung der Weiterverarbeitung (Konzentrierungs-, Trocknungsfaktoren)
- Ausnahmen: zugelassene Mittel nach VO 2092/91; Bromid (5mg/kg)

In diesem Beitrag wird das geschilderte Konzept an verschiedenen Fallbeispielen diskutiert und die Praxistauglichkeit aufgezeigt.

Das Konzept des Orientierungswertes wird inzwischen auch von den amtlichen Kontrollbehörden in Deutschland in vielen Fällen zur Beurteilung von Rückständen in Bio-Produkten herangezogen, was grundsätzlich zu begrüßen ist. Dies bezieht sich jedoch oft nur auf die Anwendung der Orientierungswerte selbst, nicht jedoch auf die eigentlich entscheidenden Maßnahmen zur Recherche und Ursachenermittlung. So wird vereinfachend im Zusammenhang mit § 11, Abs.1 Nr. 1 des LFGB (Lebensmittel- und Futtermittelgesetzbuch) der Tatbestand der Irreführung herangezogen und darauf basierend Produkte beanstandet. Dies kommt der Gleichsetzung der Orientierungswerte als Grenzwerte gleich, was nicht sinnvoll und auch nicht zielführend ist. Diese Vorgehensweise wird kritisch hinterfragt.

¹⁾ Ökomonitoring 2004 CVUA Stuttgart;

http://www.xn--untersuchungsmter-bw-nzb.de/pub/amt_default.asp?subid=1

²⁾ BNN-Ökomonitoring

<http://www.bnn-monitoring.de/>

Konzept zur Beurteilung von Pestizidrückständen in Bioprodukten

Gabriela S. Wyss

Forschungsinstitut für biologischen Landbau (FiBL), 5070 Frick

Der Einsatz von organisch-synthetischen Pestiziden ist im biologischen Landbau verboten. Aus diesem Grund sind Rückstände derartiger Substanzen in biologisch produzierten Lebensmitteln nicht erwünscht. Trotzdem sind gewisse Rückstände von synthetischen Pestiziden auch in einem biologisch produzierten Lebensmittel zu akzeptieren. Die akzeptable Menge ist in keinem Gesetzestext festgelegt, es besteht eine Rechtsunsicherheit. Hinzu kommt, dass über die „natürliche“ Hintergrundbelastungen mit organisch-synthetischen Pestiziden nur wenig Daten zur Verfügung stehen. Damit fehlen den für den Vollzug zuständigen Behörden ein entsprechender Referenzpunkt für die Einschätzung, was gemäss der guten „biologischen“ Herstellungspraxis abgestützt auf die Bio-Verordnung (SR 910.18) oder weiterführenden privaten Labelorganisationen, z.B. BIO SUISSE, noch als biologisch gekennzeichnet werden kann.

Zur Beurteilung von auftretenden Rückständen sind gemeinsam nutzbare Erfahrungswerte und Datensätze unerlässlich, um die Höhe und Ursachen von auftretenden Rückständen einordnen zu können. Um dieser Wissenslücke zu begegnen hat das FiBL in den vergangenen Jahren einerseits eine Datenbank für Rückstandsfälle aufgebaut, andererseits durch die individuelle Abklärung der Rückstandsfälle ein breites Wissen zur Beurteilung von Kontaminationen erarbeitet. Verschiedene Forschungsprojekte, auch in Zusammenarbeit mit Kantonalen Labors, haben mitgeholfen zu definieren, welche Pestizideinträge bei guter biologischer Herstellungs- und Verarbeitungspraxis erwartet werden können und mit welchen Massnahmen Einträge wirkungsvoll, aber auch vertretbar verhindert werden können; gemäss dem Motto von BIO SUISSE: Die Prävention von Rückständen erfolgt in erster Linie durch das Einhalten spezifischer Richtlinien und Weisungen und einer lückenlosen Warenflusstrennung vom Feld bis zum Verkauf. Die An- und insbesondere die Abwesenheit eines synthetischen Pestizids auf einem Bioprodukt erlauben nicht unbedingt die Schlussfolgerung, dass das Lebensmittel gemäss den gesetzlichen Vorgaben produziert worden ist.

In diesem Beitrag soll das Konzept zur individuellen Beurteilung von Pestizidrückständen auf Bioprodukten an verschiedenen Fallbeispielen diskutiert und die Vor- und Nachteile von biologischen Schwellenwerten erläutert werden. Damit soll die Ausgangslage für eine Beurteilungsbasis von Rückstandsfällen auf Bio-Produkten durch die kantonalen Behörden geschaffen werden und zugleich die Richtung, in die sich die nationale legislative Diskussion bewegen soll, aufgezeigt werden.

Organochlorverbindungen in Schweizer Böden und Strategien zur nachhaltigen Lebensmittelproduktion in der biologischen Landwirtschaft

Isabel Hilber, Gabriela S. Wyss, Paul Mäder
Forschungsinstitut für biologischen Landbau, 5070 Frick
Rainer Schulin
ETH Zürich, Institut für terrestrische Ökosysteme, 8092 Zürich

Organochlorpestizide (OCP's), wie zum Beispiel Dieldrin oder DDT, wurden weltweit im Gartenbau sowie in Obst- und Ackerkulturen gegen Schädlinge eingesetzt. Obwohl diese Pestizide seit mehr als 20 Jahren verboten sind, sind sie immer noch in Böden zu finden und werden von Pflanzen¹ aufgenommen. Dieldrin, zum Beispiel, wurde in Gurken, Zuchetti und Kürbissen, alle Vertreter der Familie der *Cucurbitaceae*², gefunden. Diese Familie ist bekannt dafür, dass OCP's in ihren Früchten akkumulieren und damit der ökonomische Wert der Ernten gesenkt wird. Die Erwartungen an die Qualität von Bio-Lebensmittel sind sehr hoch. Daher stellt sich der Anspruch, problematische Flächen einerseits zu identifizieren und, wenn nötig, für den Anbau auszuschneiden. Andererseits sollen die dazu führenden Mechanismen besser verstanden und Strategien zur Vermeidung und Verminderung einer Aufnahme durch diese Pflanzen erarbeitet werden.

Im Jahr 2005 wurde deshalb ein Monitoring von Gewächshausböden und den zugehörigen Gurken (*Cucumis sativus L.*) bei Schweizer Gemüseproduzenten auf OCP-Rückstände durchgeführt. Die Studie umfasste 27 Betriebe, davon 18 Biobetriebe. Die Entnahme der Bodenprobe beschränkte sich zunächst auf eine Teilfläche von 6 m × 15 m mit 20 Einstichen von 20 cm Tiefe und einem Durchmesser von 3 cm. Auf dieser Teilfläche wurden insgesamt 20 Gurkenfrüchte gezogen. Mittels GC/MS erfolgte die Analyse auf 12 OCP's (Dieldrin, Hexachlorbenzol, Pentachloranilin, Quintozen, je 2,4'- und 4,4'-DDT, DDE und DDD, cis- und trans-Chlordan).

Fünfzehn von 27 Böden waren mit OCP im Bereich von 0.02 bis 1.3 mg kg⁻¹ (Summe aller OCP) kontaminiert. Dieldrin wurde dabei in 8 von 15 OCP-kontaminierten Böden zwischen 0.01 und 0.14 mg kg⁻¹ nachgewiesen. Bei zwei dieser Betriebe waren auch die Gurken, mit 0.02 mg kg⁻¹ Pentachloranilin und 0.04 mg kg⁻¹ Dieldrin, kontaminiert. Der Boden-pH und der Humus scheinen die OCP-Aufnahme der Gurken zu beeinflussen. Zusätzlich wurde auch die ganze Gewächshausparzelle auf OCP's analysiert (20 Einstiche (siehe oben) zu einer Probe vereint). Eine Korrelation der OCP-Rückstände des Teilfeldes mit dem gesamten Feld zeigte die sehr gute Repräsentativität der Rückstände in den Teilflächen ($R^2 = 0.84$, $n = 26$, $p = 0.0001$).

In den Sommermonaten 2006 wurde in einem Pilot-Topfexperiment im Gewächshaus untersucht, ob die Aufnahme von Dieldrin, von einem mit 0.07 mg kg⁻¹ kontaminierten Boden, durch Einbringen von Aktivkohle in den Boden vor der Bepflanzung reduziert oder verhindert werden kann. Das Pestizid soll dadurch im Boden immobilisiert und daher die Bioverfügbarkeit reduziert¹ werden. Um die Bioverfügbarkeit von Dieldrin charakterisieren zu können, wurde Tenax®³ als Wurzelersatz eingesetzt. Das Dieldrin im Boden wird von diesem Polymergranulat adsorbiert. OCP-Konzentrationen wurden

sowohl in verschiedenen Wachstumsstadien als auch nach der Ernte in Gurken und mit Tenax extrahiert ermittelt. Im Rahmen der Tagung sollen erste Resultate diskutiert werden.

¹Mandl, A. and Lindner, W. (1999). "Organochlorine pesticide residues in Styrian soils and seeds of the Styrian oil pumpkin: An inventory and a concept for their reduction. *International Journal of Environmental Analytical Chemistry* 73(1): 1-13.

²Wyss, G. S., Nowack, K., Koller, M., and Mäder, P. (2004). Proceedings of the Working Group 3 Improving nutritional quality and safety of food crops. University of Greenwich, 11.-13. November 2004, Greenwich (UK), <http://www.gre.ac.uk/cost859/WG3/absnov04.html>.

³Cornelissen, G., Rigterink, H., ten Hulscher, D.E.M., Vrind, B.A. and van Noort, P.C.M., 2001. A simple Tenax (R) extraction method to determine the availability of sediment-sorbed organic compounds. *Environmental Toxicology and Chemistry* 20(4): 706-711.

Herausforderungen auf dem Gebiet des Pflanzenschutzes

Roland Mario Dieterle
Syngenta Crop Protection AG, 4002 Basel

Der chemische Pflanzenschutz wird auch in absehbarer Zukunft benötigt, um die Verfügbarkeit frischer und günstiger Agrarprodukte von hoher Qualität sicherzustellen. Die Erträge würden ohne den Einsatz von synthetischen Pflanzenschutzmitteln (PSM) um durchschnittlich 30-40% zurückgehen, was zu ernsthaften Problemen bei der ausreichenden globalen Versorgung führen würde, v.a. auch unter Berücksichtigung einer stetig steigenden Weltbevölkerung, dem Trend zu erhöhtem Fleisch- und Milchkonsum, aber auch der Aufrechterhaltung genügender Weltvorräte. Eine Intensivierung der Landwirtschaft in ertragreichen Regionen ist nötig, um eine Ausweitung der globalen Landwirtschaftsfläche mit unerwünschten Folgen auf die Umwelt (z.B. Erosion, Fauna, Regenwälder) zu umgehen.

Moderne PSM müssen neben einer ausgezeichneten Wirksamkeit gegen Zielorganismen auch hohe Sicherheitsanforderungen im Umwelt-, Anwender- und Konsumentenbereich erfüllen. Obwohl sie zu den bestuntersuchten Substanzen gehören und ein minimales Risiko für den Konsumenten darstellen, wird von einem Grossteil der Bevölkerung das Risiko auf die Gesundheit weit überschätzt. Leicht verständliche Risikokommunikation spielt deshalb eine wichtige Rolle, um unnötige Ängste in der Bevölkerung abzubauen. Ein Zurückziehen von PSM ergibt keine Reduktion des Gesundheitsrisikos für den Konsumenten.

Der Abbau von Handelshemmnissen führt zu einer Verlagerung der Lebensmittelproduktion in Länder mit längerer oder komplementärer Saison und/oder tieferen Kosten. Für die PSM-Industrie bedeutet dies eine Ausweitung ihres Absatzes in neue, oft stark segmentierte Märkte. Sie muss sicherstellen, dass regulatorische Anforderungen in den neuen Produktionsländern eingehalten werden, der freie Handel durch sog. Importtoleranzen in den importierenden Ländern ermöglicht und ggf. Protokollanforderungen von Food chain players entsprochen wird.

Im regulatorischen Bereich geht der Trend zu noch restriktiveren Anforderungen weiter. Dabei nicht zu vergessen sind auch erhöhte Anforderungen bezüglich des Produktionsprozesses und Produktionsstandorts. Die Behörden sollten Kosten-Nutzen-Überlegungen in den Vordergrund stellen anstatt opportunistischem politischem Druck nachzugeben. Auch oft gestellte Forderungen nach pauschalen Lenkungsmaßnahmen wie Steuern und Abgaben auf PSM oder Quotenregelungen zur Volumenreduktion sind auf Kosten und Nutzen zu analysieren und differenzierten, gezielten Massnahmen gegenüberzustellen.

Plötzlich auftretender hoher Krankheitsbefall, die Ausweitung einer Krankheit in wichtige Produktionsregionen oder Resistenzbildung bedürfen raschen Handelns. Als Beispiel sei hier Soyabohnenrost erwähnt, der erst vor kurzem in BR auftrat und bei gewissen klimatischen Bedingungen zu 35-100% Ertragsausfall führte. In solchen Situationen ist die Verfügbarkeit einer genügenden Anzahl Wirkstoffe mit unterschiedlichen Wirkmechanismen wichtig. Unterstützend sind in einigen Ländern wie zum Beispiel USA oder Kanada entsprechende Gesetze für Notfall-

Anwendungen. Eine zu rigorose Gesetzgebung mit einer entsprechenden Reduktion an zugelassenen Pflanzenschutzmitteln kann dazu führen, dass nicht mehr genügend unterschiedliche Wirkstoffe für solche Zwecke zur Verfügung stünden.

Die PSM-Industrie hat in den letzten 15 Jahren eine starke Konsolidierung erlebt und mit weiteren Fusionen ist zu rechnen. Eine Konsolidierung gibt es aber auch bei externen Dienstleistungslabors, was ggf. Anpassungen bei den internen Forschungs- und Entwicklungsabteilungen nötig macht.

Die PSM werden immer in einem Spannungsfeld stehen zwischen Nutzen, Umwelt, Anwender-/Bystandersicherheit, Lebensmittelsicherheit, Politik und Food chain. Um eine ausreichende Wirkung sicherzustellen, kann ihre Anwendung nicht beliebig reduziert werden. Neben unablässigen Anstrengungen der Industrie in Forschung und Entwicklung werden auch die Konsumenten Kompromisse eingehen müssen, soll der heutige Stand der Nahrungsmittelversorgung erhalten bleiben.

Organische Schadstoffe und Pestizide im Kompost

Rahel C. Brändli^{1,2}, Thomas Kupper³, Thomas D. Bucheli¹, Hans-Jörg Bachmann¹, Markus Zennegg⁴, Sandra Huber⁵, Didier Ortelli⁶, Josef Müller⁷, Christian Schaffner³, Saverio Iozza⁸, Peter Schmid⁴, Urs Berger⁵, Patrick Edder⁶, Michael Oehme⁸, Reinhard Furrer⁹, Franz X. Stadelmann¹, Joseph Tarradellas²

¹Agroscope FAL Reckenholz, Swiss Federal Institute for Agroecology and Agriculture, 8046 Zürich; ²Ecole Polytechnique Fédérale de Lausanne (EPFL), Laboratory of Environmental Chemistry and Ecotoxicology (CECOTOX), Faculty of Architecture, Civil and Environmental Engineering, 1015 Lausanne; ³Swiss Federal Institute of Aquatic Science and Technology, Eawag, 8600 Dübendorf; ⁴Swiss Federal Institute for Materials Science and Technology (EMPA), Laboratory of Organic Chemistry, 8600 Dübendorf; ⁵Norwegian Institute for Air Research (NILU), Environmental Chemistry Department, NO-9296 Tromsø, Norway; ⁶Service de Protection de la Consommation, 1211 Geneva; ⁷Fraunhofer Institute for Molecular Biology and Applied Ecology IME, DE-57392 Schmallenberg Germany; ⁸University of Basel, Organic Analytical Chemistry, 4057 Basel; ⁹Colorado School of Mines, Department of Mathematical and Computer Sciences, Golden, CO 80401, USA

Kompostierung und Vergärung von organischen Küchen- und Gartenabfällen sind wichtige Abfallbehandlungsstrategien. In der Schweiz werden jährlich 770'000t Grüngut verarbeitet (BUWAL, 2005). Kompost wird vorwiegend auf landwirtschaftliche Böden ausgebracht, wodurch der Nährstoffkreislauf geschlossen und die Bodeneigenschaften positiv beeinflusst werden. Zudem kommt er im Gartenbau und als Bodenverbesserer zum Einsatz. Dieser Recyclingdünger kann jedoch Schadstoffe (Schwermetalle und/oder organische Schadstoffe (Brändli et al., 2005)) enthalten, welche für die terrestrischen Ökosysteme schädlich sein können. Die Schadstoffe gelangen durch Deposition aus der Luft, durch indirekten (z.B. unsaubere Trennung) und/oder durch direkten (z.B. Pestizidanwendung auf tropischen Früchten) Eintrag ins Ausgangsmaterial. Die Probleme im Zusammenhang mit Schwermetallen wurden erkannt und entsprechende Massnahmen ergriffen. Die Kenntnisse über organische Schadstoffe in Kompost sind jedoch nicht ausreichend für eine Risikoabschätzung und die Anwendung eines Qualitätsmanagementsystems. Das Projekt 'organische Schadstoffe im Kompost und Gärgut' hat das Ziel, diese Datenlage zu verbessern und konkrete Vorschläge für die Praxis zu erarbeiten. In einem Partnerprojekt werden zudem die positiven Auswirkungen von Kompost und Gärgut auf den Boden untersucht, was eine möglichst umfassende Beurteilung dieses Recyclingdüngers ermöglichen soll.

Die Konzentrationen von polychlorierten Biphenylen (Σ von PCB 28, 52, 101, 118, 138, 153, 180) waren signifikant höher in städtischen Kompost- und Gärgutproben (Median: 30 $\mu\text{g}/\text{kg}$ Trockensubstanz (TS), n=52) als in Proben von ländlichen Gebieten (Median: 14 $\mu\text{g}/\text{kg}$ TS, n=16). Dies deutet, zusammen mit generell tiefen Konzentrationen, auf atmosphärische Deposition auf Ausgangsmaterial als wichtigsten Eintragungspfad von PCBs in den Kompost hin. Die mittlere Konzentration von polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffen (PAK) lag bei 3010 $\mu\text{g}/\text{kg}$ TS (Median der Σ von 16 PAHs, die durch die US-amerikanische Umweltbehörde (EPA) definiert wurden ohne Dibenz[a,h]anthracen, n=69). Die PAK Gehalte wurden durch die Art des Abbauprozesses (höhere PAK Konzentrationen in Gärgut als in Kompost), durch die Saison, in welcher das Ausgangsmaterial gesammelt wurde (Frühling/Sommer > Winter > Herbst), durch die Siebweite (höhere Konzentrationen in ungesiebttem oder grob gesiebttem Kompost gegenüber gesiebttem (\leq

20mm) Material) und durch die Reife (tiefere PAK Gehalte in reiferem Kompost) beeinflusst. In einem Viertel der Proben wurde der Richtwert gemäss Chemikalien-Risikoreduktions-Verordnung überschritten. Diese erhöhten Werte können zu einem beachtlichen PAK-Eintrag in den Boden durch Kompostausbringung führen. Die Konzentrationen der weiteren analysierten Verbindungen (Dibenzo-*p*-dioxine und -furane, dioxin-ähnliche PCBs, bromierte Flammschutzmittel, (BFR), perfluorierte alkylierte Verbindungen (PFAS), Di(2-ethylhexyl)phthalat, Nonylphenol und chlorierte Paraffine) lagen vorwiegend über den Gehalten von Böden, die eine übliche Hintergrundbelastung aufweisen.

Von den 269 analysierten Pestiziden wurden 30 Fungizide, 14 Herbizide und 8 Insektizide nachgewiesen. Die mittlere Summe aller Fungizide lag bei 42 µg/kg dw (median, n=18). Die höchsten Konzentrationen wurden für Imazilil und Thiabendazol gefunden. Triazole wurden in allen Proben detektiert. Schweizer Komposte sind mit Ausnahme der PAK insgesamt relativ gering mit organischen Schadstoffen belastet. Die Ausgangsmaterialien müssen aber sorgfältig ausgewählt werden, um die Konzentrationen weiterhin tief zu halten. Im Fall der PAK sind Massnahmen zur Reduktion der Konzentrationen notwendig.

Literatur:

Bundesamt für Wald Umwelt und Landschaft (BUWAL). 2005. Abfallmengen und Recycling 2004 im Überblick. http://www.umwelt-schweiz.ch/imperia/md/content/abfall/ueberblick2004_e.pdf

Brändli, R.C., Bucheli, T.D., Kupper, T., Furrer, R., Stadelmann, F.X., Tarradellas, J. 2005. Persistent Organic Pollutants in Source-Separated Compost and Its Feedstock Materials - a Review of Field Studies. *J. Environ. Qual.* 34: 735-760.

Brändli, R.C., Bucheli, T.D., Kupper, T., Furrer, R., Stahel, W., Stadelmann, F.X., Tarradellas, J. 2006a. Organic pollutants in compost and digestate; Organic pollutants in Swiss compost and digestate. 1. (atropisomeric) polychlorinated biphenyls, polycyclic aromatic hydrocarbons and molecular markers, determinant processes, and source apportionment. *Environ. Sci. Technol.* submitted.

Brändli, R.C., Kupper, T., Bucheli, T.D., Zennegg, M., Huber, S., Ortelli, D., Müller, J., Schaffner, C., Iozza, S., Schmid, P., Berger, U., Edder, P., Oehme, M., Stadelmann, F.X., Tarradellas, J. 2006b. Organic pollutants in Swiss compost and digestate; 2. Polychlorinated Dibenzo-*p*-dioxins, and -furans, dioxin-like polychlorinated biphenyls, brominated flame retardants, perfluorinated alkyl substances, pesticides, and other compounds. *Environ. Sci. Technol.* submitted.

Nur die halbe Wahrheit? Effizienz verschiedener Extraktionsmethoden für Chlorpropham in Kartoffeln

Andreas Schürmann¹, Hugo Mändli², André Känzig³, Ulrich Schaller⁴, Marc Lutz⁵

¹Kantonales Laboratorium Zürich, 8032 Zürich, ²Labor Veritas, 8027 Zürich, ³Amt für Verbraucherschutz, 5000 Aarau, ⁴SQTS, 8953 Dietikon, ⁵COOP, Qualitätscenter/Zentrallabor, 4133 Pratteln

Der bei Lagerkartoffeln am häufigsten eingesetzte Keimhemmer ist Chlorpropham. Da der Wirkstoff in das Innere der Kartoffeln dringt, ist er selbst in geschälten und in frittierten Kartoffelprodukten nachweisbar.

Die Methode 4.5 Keimhemmungsmittel im Kapitel 46 Pestizidrückstände des Schweizerischen Lebensmittelbuches (SLMB) wurde letztes Jahr im Auftrag der SLMB-Expertengruppe Pestizide nachvalidiert. Bei dieser Methode werden die zerkleinerten Kartoffeln nach Zusatz von Natriumsulfat mit Hexan oder Dichlormethan durch Schütteln oder Polytronisieren extrahiert. Ein aliquoter Teil des Rohextraktes wird säulenchromatographisch an Aluminiumoxid gereinigt und gaschromatographisch bestimmt.

Die Validierung mit GC/MS bestätigte zunächst die Tauglichkeit der Methode:

- Linearität 10 Konzentrationen bis 10 mg/kg, Korrelationskoeffizient > 0.9999
- tiefe Nachweisgrenzen, Bestimmungsgrenzen
- Wiederfindungen 80 – 100% (bei unterschiedlichen Einwaagen)
- Präzision Relative Standardabweichung <10 % (n=6) bei 7 verschiedenen Konzentrationen

Analysen in verschiedenen Labors liessen jedoch Zweifel an der Vergleichbarkeit der Methode aufkommen. Mit Soxhlet-Extraktionen wurde signifikant mehr Chlorpropham extrahiert. Es stellte sich die Frage, ob bisherige Rückstandsdaten von Chlorpropham, die mit der SLMB-Methode generiert wurden, nur die halbe Wahrheit aufzeigen. Darum wurden erste Vorexperimente zur Extraktionseffizienz durchgeführt (Tab. 1).

Die Vermutung, dass die Extraktionseffizienz der SLMB-Methode und von davon abgeleiteten Methoden oft ungenügend ist, bestätigte sich. Die Wahl des Extraktionsmittels scheint nicht entscheidend zu sein. Sowohl Hexan, Dichlormethan, Methylenchlorid und Ethylacetat ergaben ähnliche Ausbeuten. Das gleiche gilt für Extraktionen durch Schütteln oder Polytronisieren. Auch Ultraschall half nicht.

Der Vergleich verschiedener Extraktionsarten (Schütteln, Polytronisieren, Soxhlet, ASE (Accelerated Solvent Extractor, Dionex) etc.) deutete darauf hin, dass ohne thermischen Aufarbeitungsschritt (Verkleisterung der Stärke ab ca. 60 °C) die extrahierte Menge an Keimhemmer bis zu einem Faktor 10 kleiner war (Tab. 1). Es zeigte sich, dass die Differenz der Resultate zwischen der SLMB-Methode und den "neuen" Methoden (z.B. ASE) bei verschiedenen Proben unterschiedlich war. Chlorpropham aus erst kürzlich behandelten Kartoffeln liess sich leicht extrahieren, während ältere Rückstände nicht so leicht erfassbar waren. Übereinstimmend waren Wiederfindungen von Aufstockungen unabhängig vom Extraktionsmittel immer in Ordnung. Eine weitere Beobachtung war, dass einmal tiefgefrorene Probenhomogenate höhere Ausbeuten ergaben als frische Homogenate.

Tab.1 Extrahierte Mengen an Chlorpropham mit verschiedenen Methoden (in mg/kg, Mittelwerte, n = 6)

Methode Probe	SLMB mit frischem Homogenat	SLMB mit tiefgekühl- tem Homoge- nat (TK)	ASE Ethylace- tat, 75 °C, TK	Soxhlet 3 h, TK (Ethylace- tat/ Methyl- lenchlorid)	DFG S19 mit fri- ischem Homoge- nat	DFG S19 TK	Quechers TK
1	0.23	0.55	0.77				
2	0.25	0.45	1.02				
3		0.47	0.82			0.91 [§]	0.63 [§]
4	0.97		1.96		1.38 [§]		
5	1.18		1.85		1.14 [§]		
6		0.02 [§]		0.03 [§]			
7		0.03 [§]		0.04 [§]			
8		4.72 [*]		6.76 (6.62) [*]			
9	0.17 [*]		0.25 [*]				
10	0.01 [*]		0.01 [*]				
11	0.02 [*]		0.03 [*]				
12	0.4 [*]		1 [*]				
13	0.18 [*]		1.6 [*]				
13	0.25 [*]		2.5 [*]				
14	1.69 [*]		1.8 [*]				

* n = 1, § n = 2

All dies deutete auf Extraktionsprobleme aufgrund der Probenmatrix hin. Um die Extraktion zu verbessern wurde versucht, mit einer hitzestabilen Amylase (Termamyl) die Kartoffelstärke aufzubrechen und mit NaCl-Zugabe allfällige adsorptive Eigenschaften des Chlorprophams an die Kartoffelmatrix zu verringern. Die Extraktionen mit Amylase zeigten bis zu 20 % bessere Ausbeuten. Dieser geringe Effekt der Amylase in Bezug auf die Chlorpropham-Ausbeute rechtfertigt den grösseren Aufwand dieser Methode jedoch nicht.

Zur Zeit werden Vergleichsanalysen in sechs verschiedenen Labors durchgeführt. Diese wenden folgende Extraktionsmethoden an: Extraktion gemäss SLMB mit Ethylacetat, SLMB mit Ethylacetat/Wasser, Quechers (Acetonitril), DFG-Multimethode S19 (Aceton/Wasser), ASE mit Ethylacetat und Soxhlet mit Ethylacetat. Leider konnte kein zertifiziertes Referenzmaterial für Chlorpropham in Kartoffeln gefunden werden. Deshalb wurden Proben mit einer grossen Differenz zwischen der SLMB-Methode und der ASE-Methode verwendet, damit Extraktionseffekte deutlich werden.

Im Vortrag werden die Resultate dieser Vergleichsanalysen sowie Validierungsdaten einer Methode mit ASE-Extraktion präsentiert und diskutiert.

Am Beispiel der Extraktionseffizienz von Chlorpropham aus Kartoffeln wird dargestellt, dass gewisse Rückstandsmethoden nur die halbe Wahrheit aufzeigen, da sie mit Zusätzen - und nicht mit gewachsenen Rückständen - validiert wurden.

Vom ESBO über Phthalate zu Polyadipaten: Das Ende der zu hohen Migrationen aus den PVC-Dichtungen von Schraubdeckeln in ölige Lebensmittel?

Maurus Biedermann
Kantonales Labor Zürich, 8032 Zürich

Im Juni 2006 wurden in einem Produkt 2000 mg/kg Phthalat gefunden (0.45 g Phthalat in einem Glas!). Das Ende der viel zu hohen Weichmachermigrationen ist also noch nicht abzusehen. Mit den Polyadipaten ist jedoch eine Lösung in Sicht.

Zur Abdichtung gegenüber dem Glas werden metallene Schraubdeckel mit einem PVC-Dichtungsring ausgestattet. Dieser enthält ca. 35 % Weichmacher. Bisher wurden 12 verschiedene Weichmacher nachgewiesen. 62 % der 2005 untersuchten Deckeldichtungen enthielten epoxydiertes Sojaöl (ESBO) als hauptsächlichen Weichmacher, 25 % vor allem Phthalate. Fetthaltige Lebensmittel, wie z.B. Saucen oder Pesto, und in Öl eingelegte Produkte (Gemüse, Fisch, Käse etc.) extrahieren die Weichmacher aus dem mit dem Lebensmittel in Kontakt gelangenden PVC, was zu Migrationen weit über den gesetzlichen Limiten führt.

Bisher sind Polyadipate die einzigen bekannten Weichmacher, welche diese Limiten einhalten können. In der EU sind für diese so genannten "polymeren Weichmacher" folgende Bausteine spezifiziert: "1,2-Propandiol und/oder 1,3- und 1,4-Butandiol und/oder Polypropylenglycol verestert mit Adipinsäure". Die Kettenenden können mit Essigsäure, den C₁₂-C₁₈ Fettsäuren oder n-Octanol/n-Decanol derivatisiert sein. Als Grenzwerte gelten 60 mg/kg (10 mg/dm²) für das Globalmigrat und 30 mg/kg (5 mg/dm²) für die spezifische Migration der Komponenten mit Molmassen unter 1000 Dalton.

Allerdings ist die Anwendung von Polyadipaten wegen der hohen Viskosität der daraus hergestellten Plastisole anspruchsvoll und setzt weitreichende Anpassungen der Maschinen voraus. Ein zweites Hindernis ist die ebenfalls anspruchsvolle Analytik. Es wurde eine Methode entwickelt, um die Neuentwicklungen der Deckelindustrie kontrollieren zu können.

Die Analyse der Polyadipate im Lebensmittel erfordert mehrere Stufen: Die Probe wird umgeestert und die Adipinsäure als Dibutyladipat mittels GC-MS quantifiziert. Die Polyadipatkomponenten <1000 D im Extrakt der Dichtungsmasse werden mittels GC-MS identifiziert und über GC-FID quantifiziert. Da die Bestimmung der Responsefaktoren über Vergleiche mit Reinsubstanzen unmöglich ist, werden theoretisch hergeleitete Faktoren eingesetzt. Auf Grund der so gewonnenen Polyadipatzusammensetzung kann der gemessene Adipinsäuregehalt auf die Konzentration von total migriertem Polyadipat hochgerechnet werden. Bei Werten zwischen 30 und 60 mg/kg (bzw. entsprechenden mg/dm²) wird zur Bestimmung der spezifischen Migration mittels SEC die Fraktion <1000 D aus der Probe isoliert.

Publikationen:

- 1 Epoxidized Soy Bean Oil (ESBO) migrating from the gaskets of lids into food packed in glass jars: analysis by on-line liquid chromatography-gas chromatography (LC-GC). A. Fankhauser-Noti, K. Fiselier, S. Biedermann-Brem and K. Grob. *J Chromatogr. A* 1082 (2005) 214-219.
- 2 Epoxidized Soy Bean Oil (ESBO) migrating from the gaskets of lids into food packed in glass jars. A. Fankhauser-Noti, K. Fiselier, S. Biedermann, M. Biedermann, K. Grob, F. Armellini, K. Rieger and I. Skjevraak. *Eur. Food Res. Technol.* 221 (2005) 416-422.
- 3 Injector-internal thermal desorption from edible oils. Part 1: Visual experiments on sample deposition on the liner wall. M. Biedermann, K. Fiselier, K. Grob. *J. Separation Science* 28 (2005) 1550-1557.
- 4 Injector-internal thermal desorption from edible oils. Part 2: chromatographic optimization for the analysis of migrants from food packaging material. K. Fiselier, M. Biedermann, K. Grob. *J. Separation Science* 28 (2005) 2144-2152.
- 5 Compositional GC-FID analysis of the additives to PVC, focusing on the gaskets of lids for glass jars. S. Biedermann-Brem, M. Biedermann, K. Fiselier and K. Grob. *Food Additives and Contaminants* 22 (2005) 1274-1284.
- 6 Assessment of Epoxidized Soy Bean Oil (ESBO) migrating into foods: comparison with ESBO-like epoxy fatty acids in our normal diet. A. Fankhauser-Noti, K. Fiselier, S. Biedermann-Brem, K. Grob. *Food and Chemical Toxicology* 44 (2006) 1279-1286.
- 7 Polyadipates used as plasticizers in food contact: fraction below 1000 Dalton determined by SEC with evaporative light scattering detection (ELSD) and segmental response linearization or UV detection. M. Biedermann, K. Grob. *J. Separation Science* 29 (2006) 114-122.
- 8 Migration of plasticizers from plastisol gaskets of lids for glass jars into oily foods: gasket material in food contact, proportion of plasticizer migrating into food, testing by simulation. A. Fankhauser-Noti and K. Grob. *Trends in Food Science & Technology* 17 (2006) 105-112.
- 9 GC-MS characterization of oligomers in polyadipates used as plasticizers for PVC in food contact. M. Biedermann, K. Grob. *Packaging Technology and Science* 19 (2006) 159-178.
- 10 PVC plasticizers/additives migrating from the gaskets of metal closures into oily food: Swiss market survey June 2005. A. Fankhauser-Noti, S. Biedermann-Brem and K. Grob. *Eur. Food Res. Technol.* 223 (2006) 447-453.
- 11 Injector-internal thermal desorption from edible oils performed by programmed temperature vaporizing (PTV) injection. A. Fankhauser-Noti, K. Grob. *J. Separation Science* (in press)
- 12 Non-compliant lids for oily foods in glass jars. K. Grob. *Food Packaging Bulletin* 15/1&2 (2006) 2-4.
- 13 Determination of epoxidized soy bean oil (ESBO) in oily foods by GC-FID or GC-MS analysis of the diepoxy methyl linoleate. S. Biedermann-Brem, M. Biedermann, A. Fankhauser-Noti, K. Grob and R. Helling. *Eur. Food Res. Technol.* (in press)

Konzept zur Minimierung von Mehrfachrückständen von Pflanzenschutzmitteln

M. Lutz

COOP Qualitätscenter/Zentrallabor, 4133 Pratteln

Bei der Untersuchung von Obst und Gemüse auf Rückstände von Pflanzenschutzmitteln werden häufig mehrere Wirkstoffe gefunden, dabei wird von sogenannten Mehrfachrückständen gesprochen. Von verschiedenen Seiten wird die Sicherheit solch belasteter Lebensmittel in Frage gestellt, obwohl die individuellen Höchstkonzentrationen im Normalfall eingehalten werden.

Das Auftreten von Rückständen mehrerer Wirkstoffe kann viele Gründe haben. Oftmals werden verschiedene Pflanzenschutzmittel in zeitlicher Folge gezielt gegen unterschiedliche Schädlinge angewendet. Kombinationen von Wirkstoffen werden teilweise empfohlen und sind dort sinnvoll, wo dies zur Vermeidung der Resistenzbildung erfolgt. Rechtlich gesehen sind Mehrfachrückstände zulässig. Auch im Rahmen der guten Agrarpraxis ist nicht definiert, wie viele verschiedene Mittel in welchem zeitlichen Abstand eingesetzt werden dürfen. Auch wenn keine toxikologischen Bedenken bestehen, hat Coop als Anbieter von qualitativ hochwertigen Produkten das Ziel, die Anzahl der nachgewiesenen Rückstände zu minimieren.

Anhand der Monitoring-Resultate der letzten Jahre wurde ein einfaches Konzept aufgestellt. Dabei wurde für alle Lebensmittel eine maximal tolerierbare Anzahl von fünf Wirkstoff-Rückständen pro Probe festgelegt. In diese Berechnung einbezogen werden aber nur Wirkstoffe mit einer Konzentration höher als 0.01 mg/kg. Lediglich bei Tafeltrauben werden bis zu sieben Wirkstoff-Rückstände toleriert, da für diese Kulturen ein hoher Krankheits- und Schädlingsdruck vorliegt und auf spezifische Bekämpfungsmassnahmen kaum verzichtet werden kann.

Werden die Resultate aus dem risikobasierten Monitoring von Coop von 2005 und dem ersten Halbjahr 2006 nach diesem neuen Konzept ausgewertet, so zeigt sich, dass bei 284 untersuchten Proben aus konventionellem Anbau in 32 Fällen eine Stellungnahme mit Kostenfolge vom Lieferanten eingefordert worden wäre. Eine genaue Beurteilung dieser Monitoring-Daten liefert den Nachweis, dass es für die meisten Lebensmittel gut möglich ist, diese Vorgaben zu erfüllen. Auf dem präsentierten Poster werden die Resultate des risikobasierten Monitorings 2005 und 1. Halbjahr 2006 von Peperoni und Erdbeeren genauer betrachtet und bezüglich der Einhaltung der neuen Regelung diskutiert.

Untersuchungen zur Bestimmung der geografischen Herkunft von Rindstrockenfleisch mittels NIR-Spektroskopie

B.M. Franke^{1,2,3}, T. Ziolko⁴, W. Luginbühl⁵, G. Gremaud², R. Hadorn³, J.O. Bosset³, M. Kreuzer¹
¹ ETH Zürich, Institut für Nutztierwissenschaften, 8092 Zürich; ² Bundesamt für Gesundheit, 3003 Bern; ³ Agroscope Liebefeld-Posieux, 3003 Bern; ⁴ Büchi Labortechnik AG, 9230 Flawil; ⁵ ChemStat, 3005 Bern

Im Rahmen eines Projektes mit dem Ziel, geeignete Methoden zum Nachweis der Fleischauthentizität zu erarbeiten, wurde versucht, sowohl den Verarbeitungsort von Trockenfleisch als auch die Herkunft des dafür eingesetzten Rindfleisches mittels Nahinfrarot-(NIR)Messungen zu bestimmen. Allgemein ist die NIR-Spektroskopie ein schnelles und kostengünstiges Untersuchungsverfahren, das eine geringe Probenaufbereitung verlangt. Es erlaubt, eine grosse Anzahl Proben in relativ kurzer Zeit zu untersuchen. Daher wäre es ein ideales Verfahren für stichprobenartige, routinemässige Untersuchungen im Rahmen einer Überprüfung der korrekten Deklaration beispielsweise von Fleischprodukten, die mit der Herkunftsbezeichnung „Geschützte Geografische Angabe“ (z.B. Bündnerfleisch, Walliser Trockenfleisch) versehen sind und damit die in den jeweiligen Pflichtenheften festgelegten Anforderungen an das verwendete Rohmaterial und den Produktionsort erfüllen müssen.

Für die Untersuchungen stand Trockenfleisch zur Verfügung, das aus schweizerischem, brasilianischem, kanadischem, US-amerikanischem und australischem Rohfleisch in verschiedenen Ländern hergestellt (Tabelle 1) wurde. Die Lagerung erfolgte vakuum-eingeschweisst bei 2.5 °C.

Tabelle 1: Trockenfleischproben sowie Herkunft des Rohfleisches und Produktionsland

Produktbezeichnung	Anzahl Proben	Herkunft des Rohfleisches	Produktionsland
Bündnerfleisch	4	Brasilien	Schweiz
Bündnerfleisch	4	Schweiz	Schweiz
Bündnerfleisch	2	Kanada	Kanada
Bündnerfleisch	2	USA	USA
Walliser Trockenfleisch	3	Schweiz	Schweiz
Rinderrohschinken	2	Brasilien	Österreich
Grisciutto	4	Australien	Australien
Bresaola	1	Brasilien	Schweiz
Bresaola	1	Schweiz	Schweiz

Aus der Mitte jedes Stückes wurden etwa 100 g Probenmaterial mit einem Büchi Mixer B-400 (Büchi Labortechnik AG, Flawil, CH) mit Keramikmessern homogenisiert, in Petrischalen gefüllt und mit einem Büchi NIRLab N-200 Spektrometer (Büchi Labortechnik AG, Flawil, CH) gemessen. Für jede Probe wurden 3 Messungen mit je 64 Scans in einem Wellenlängenbereich zwischen 10 000 cm⁻¹ und 4 000 cm⁻¹ mit einer Auflösung von 4 cm⁻¹ aufgenommen, wobei die Glaspetrischale um sich selbst rotierte.

Die Auswertung der NIR-Spektren erfolgte nach einer Datenreduktion (Hauptkomponentenanalyse) mit Linearer Diskriminanzanalyse und Kreuzvalidierung (Jackknife).

Die Ergebnisse (Tabelle 2) zeigen im Durchschnitt eine zu 78 % korrekte Klassifikation aller Proben im Bezug auf die Herkunft des Rohfleisches. Bezüglich des Verarbeitungsortes wurden 96 % der Proben

korrekt zugeordnet. Trockenfleischproben aus australischem, kanadischem und US-amerikanischem Rohfleisch konnten zu 100 % korrekt klassifiziert werden, ebenso die Verarbeitungsländer Österreich, Australien, Kanada und USA.

Tabelle 2: Klassifikationsmatrizen (jackknifed) gruppiert nach Herkunft des Rohfleisches und des Verarbeitungsortes

Herkunft des Rohfleisches	Australien	Brasilien	Schweiz	Kanada	USA	% korrekt	Verarbeitungsort	Österreich	Australien	Schweiz	Kanada	USA	% korrekt
Australien	12	0	0	0	0	100	Österreich	6	0	0	0	0	100
Brasilien	0	15	5	1	0	71	Australien	0	12	0	0	0	100
Schweiz	1	7	15	1	0	63	Schweiz	0	1	36	2	0	92
Kanada	0	0	0	6	0	100	Kanada	0	0	0	6	0	100
USA	0	0	0	0	6	100	USA	0	0	0	0	6	100
Total	13	22	20	8	6	78	Total	6	13	36	8	6	96

Die Ergebnisse zeigen, dass eine Unterscheidung des Herkunfts mittels NIR-Analysen möglich sein könnte. Besonders die Auswertung im Bezug auf den Herstellungsort des Trockenfleisches gibt Hinweise auf eine gute Unterscheidbarkeit. Um statistisch besser gesicherte Klassifizierungsraten zu erhalten, müssen die Ergebnisse jedoch noch mit einer grösseren Zahl von Proben überprüft werden.

Monitoring of DDTs in fishes of the Lake Maggiore

Nicola Solcà, Marco De Rossa and Marco Jermini

Cantonal Laboratory, Department of Health and Social Affairs, Division of Public Health,
6500 Bellinzona

Persistent organochlorine pollutants such as DDT, 1,1,1-trichloro-2,2-bis-(4-chlorophenyl)ethane, are well known for their long half-life in the environment and their adverse effects on biota. In 1996, our laboratory found very high levels of DDT in different fish species captured in the swiss part of the Lake Maggiore.(1) Subsequent investigations revealed a generalized contamination of the whole lake and in different environmental compartments caused by a chemical plant located in Pieve Vergonte on the stream Marmazza (Italy).(2) Since 1996, we have been monitoring annually the level pp-DDT, pp-DDD, pp-DDE, op-DDT, op-DDD, and op-DDE in two planktonivore fish species: twaite shad (*Alosa fallax lacustris*) and whitefish (*Coregonus macrophthalmus*). The present study aims to provide an updated assessment of the heavy DDT contamination in the fishes of the lake Maggiore. For this purpose, we discuss in particular the annual trends observed for the total DDT concentration, DDT_{TOT} , and the percentage of DDT and its metabolites (DDT%, DDD% and DDE%) contributing to the total amount.

The temporal trend observed for DDT_{TOT} levels revealed, after an initial decrease in the period 1995-2000, heavy fluctuating results between 2000 and 2005 (see Figure). Similar sharp maxima of insecticide concentrations have been registered in related monitoring programmes (investigating the lake's water column, lacustrine sediments, and indicator organisms) and interpreted as a consequence of flood events (such as in october 2000 and november 2002) in which DDTs have been transported in significant amounts from contaminated soil and river sediments (in particular via river Toce) to the lake.(3) Our results are fully consistent with the same interpretation.

As the production of DDT was stopped in June 1996, DDT% experienced a slow and monotonic annual reduction. Considering that DDT in the environment is mainly transformed to DDD and DDE, this observation is in line with a DDT contamination which is getting older in time and allows us to exclude recent pollutions by large amounts of "fresh" DDT. Moreover, annual increments in the concentration of DDT_{TOT} are related to an increase of DDD% and to a decrease of DDE%. This observation suggests that either contaminated lacustrine sediments and/or contaminated sediment materials transported under reducing (e.g. anoxic) conditions play a crucial (indirect) contribution in polluting the two investigated fish species to date.

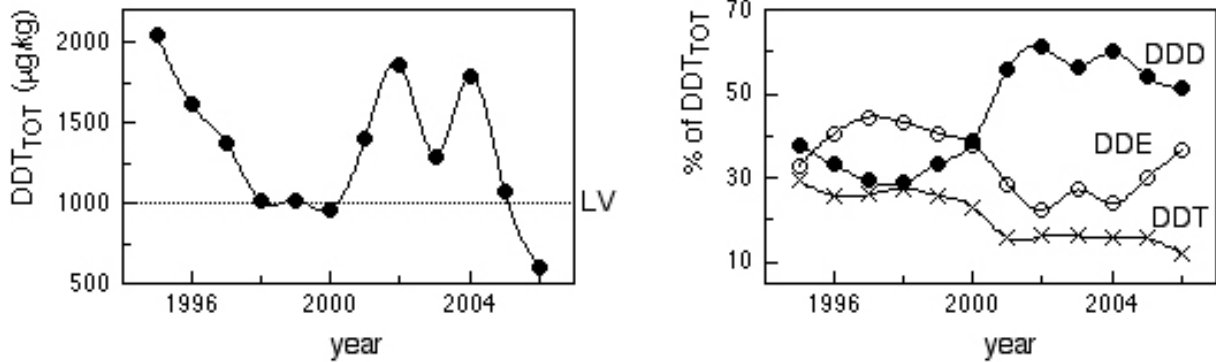


Figure: Annual evolution of DDT_{TOT}, DDT%, DDD%, and DDE% measured for twaite shad samples captured during spring in the swiss basin of the lake Maggiore.

For the first time in 2006 all spring samples investigated by our laboratory reveal contaminations below the limit value fixed by the swiss ordinance on foreign substances and constituents in foods (1 mg/kg edible part). However, floods appear to have a significant middle-term impact on the level of DDT_{TOT}. These findings are actually not surprising, because a satisfactory remediation of the most polluted sites (such as contaminated sediments of the stream Marmazza) is not achieved yet.

References

- (1) Ceschi, M., De Rossa, M., Jäggi, M, Trav. chim. aliment. hyg. **87**, 189-211 (1996).
- (2) Commissione Internazionale per la protezione delle acque italo-svizzere (CIPAIS). Ricerche sulla distribuzione e gli effetti del DDT nell'ecosistema del lago Maggiore, Rapporto finale sui risultati delle indagini, C.N.R, I.S.E. Pallanza (1999).
- (3) Commissione Internazionale per la protezione delle acque italo-svizzere (CIPAIS). Monitoraggio della presenza del DDT e di altri contaminanti nell'ecosistema del lago Maggiore, Rapporti annuali 2002, 2003, 2004 C.N.R, I.S.E. Pallanza.

Low level determination of fipronil and metabolites in milk and milk products by GC-MS

Till Goldmann, Marie-Claire Bertholet, Henri Diserens
Nestlé Research Center, Vers-chez-les-Blanc, 1000 Lausanne 2

Fipronil is a phenylpyrazole insecticide that kills insects by contact and ingestion, acting as a potent blocker of the GABA-regulated chloride channel. It helps in the control of multiple species of insects on a broad range of crops by foliar, soil or seed treatment.

The use of fipronil is nowadays controversial as it is suspected to kill bees and be toxic to humans. Furthermore one of its photodegradation products (fipronil-desulfinyl) shows higher toxicity than fipronil and is one of the major mammalian metabolites, fipronil sulfone shows lipophilic behavior, tending thus to persist.

The EU commission decisions 2003/14/EC set the maximum residue level at 0.004 mg/kg for fipronil considered as the sum of fipronil and fipronil-desulfinyl for infant formulae and follow-on formulae (Annex X). It is very likely that this limit will further decrease in the future. Furthermore Codex has set an MRL for milk and milk products of 0.02 mg/kg.

Considering the problem of fipronil in milk, i.e. in a fatty matrix, we also included the major lipophilic mammalian metabolite, i.e. fipronil sulfone, in the analytical procedure.

Thus, a gas chromatographic method to determine fipronil, fipronil desulfinyl and fipronil sulfone in milk, milk powders including infant formulae and follow-up formulae has been developed. This method is based on the direct elution procedure described in a CEN method for the analysis of organochlorine pesticides (EN-1528). The eluting mixture proposed in the CEN method was adapted in order to replace dichloromethane by a less toxic solvent (Eluting mixture I now consists in petroleum ether - ethyl acetate 99:1 v/v). Furthermore a second more polar elution mixture has been used to eluate Fipronil and its metabolite/degradation products (Elution mixture II consists in petroleum ether - ethyl acetate 7:3 v/v). Small portions of fat being co-eluted, a dispersive solid phase extraction is done on the eluate II and final determinations are carried out by GC-ECD and GC-MS/MS.

Adequate precision and sensitivity have been obtained: in the low $\mu\text{g}/\text{kg}$ range (0.625 – 2 $\mu\text{g}/\text{kg}$) the recoveries ranged from 82.7 to 100.9% with good repeatability and intermediate reproducibility.

It is worth noting that two other metabolites, fipronil carboxamide and fipronil sulfide, may also be analysed by this method in the low $\mu\text{g}/\text{kg}$ range. Some analytical information are given for these two compounds even though a full validation has not been conducted on them.

The same procedure has been evaluated for the determination of the organochlorine (at 2.5 $\mu\text{g}/\text{kg}$), organophosphorous (at 50 $\mu\text{g}/\text{kg}$) and pyrethroids (at 50 $\mu\text{g}/\text{kg}$) pesticides mentioned in the Codex for milk and milk products with good recoveries for most of them (eluate I and II injected on GC-ECD and GC-MS/MS). The distribution between eluate I and eluate II has been established. Lower recoveries are obtained for the more polar compounds (e.g. fenamiphos and its metabolites) and the poor detectability of flumethrin by GC-ECD is problematic. Data can be obtained by contacting till.goldmann@rdls.nestle.com.

Teilnehmerliste, SGLUC Jahresversammlung 2006, Solothurn

Name/Vorname	Institution	Ort	email
Amadò Renato	ETH Zürich	8092 Zürich	renato.amado@ilw.agrl.ethz.ch
Andrey, Daniel	Laboratorium der Urkantone	6440 Brunnen	kantonschemiker@laburk.ch
Bachmann Hans Jörg	Agroscope Reckenholz-TänikonART	8046 Zürich	hans-joerg.bachmann@art.admin.ch
Balmer Marianne	Forschungsanstalt Agroscope Changins-Wädenswil ACW	8820 Wädenswil	marianne.balmer@acw.admin.ch
Bänziger Urs	Eichhölzliweg 10	4513 Langendorf	u.baenziger@bluewin.ch
Beer Michael	Bundesamt für Gesundheit	3003 Bern	michael.beer@bag.admin.ch
Biedermann, Maurus	Zeppelinstr. 71	8057 Zürich	maurus.biedermann@klzh.ch
Blaser Pia	Amt für Verbraucherschutz	5000 Aarau	pia.blaser@ag.ch
Brändli Rahel C.	Agroscope ART Reckenholz	8046 Zürich	rahel.braendli@art.admin.ch
Brunner Martin	Kantonales Labor Zürich	8032 Zürich	martin.brunner@klzh.ch
Bürgi Christoph	Kantonales Labor Zürich	8032 Zürich	christoph.buergi@klzh.ch
Buser Hans	Kalchackerstrasse 77	3047 Bremgarten	buser@bgb.ch
Bussmann Walter	Werkhofstr. 5	4509 Solothurn	waltzer.bussmann@ddi.so.ch
Charles Raphaël	Agroscope Changins-Wädenswil ACW	1260 Nyon	raphael.charles@acw.admin.ch
Daniel Jürg	Amt für Verbraucherschutz	50000 Aarau	juerg.daniel@ag.ch
Daniel Jacqueline	Chemin des Cerisiers 1	1295 Tannay	jetr.daniel@freesurf.ch
Daniel Otto	FA Agroscope Changins-Wädenswil ACW	8820 Wädenswil	otto.daniel@acw.admin.ch
Daniel Raoul	Chemin des Cerisiers 1	1295 Tannay	jetr.daniel@freesurf.ch
Dieterle Roland Mario	Syngenta Crop Protection AG	4000 Basel	roland_mario.dieterle@syngenta.com
Etter Rolf	Kantonales Labor	8032 Zürich	rolf.etter@klzh.ch
Faass, Oliver	Erchenbühlstrasse 47	8046 Zürich	OliverFaass@gmx.de
Franke Bettina	Kirchstrasse 114	3084 Wabern	frankeb@student.ethz.ch
Funck Robert	WATERS AG	5102 Rupperswil	robert_funck@waters.com
Furrer Patrick	rue pré-d'Amédée 2	1950 Sion	patrick.Furrer@admin.VS.CH
Gallusser, Anita	Bischofszell Nahrungsmittel AG	9220 Bischofszell	anita.gallusser@bina.ch
Goldmann, Till	Nestlé Research Centre	1000 Lausanne	Till.goldmann@rdls.nestle.com
Gremaud Gérard	Bundesamt für Gesundheit	3003 Bern	gerard.gremaud@bag.admin.ch
Griessen Helene		3097 Liebefeld	
Grosse-Damhues/Josef	Chemisches Untersuchungsamt Recklinghausen	D-45657 Recklinghausen	josef.grosse-damhues@kreis-re.de
Gschwend Karl	HOCHDORF Nutritec AG	6281 Hochdorf	karl.gschwend@hochdorf.com
Gude, Thomas	Grünaustrasse 23	8953 Dietikon	thomas.gude@sqts.ch
Hilber Isabel	Ackerstrasse	5070 Frick	isabel.hilber@fibl.org
Hunziker Hans Rudolf	Kant.Amt f.Lebensmittelkontrolle KAL	9001 St.Gallen	hans-rudolf.hunziker@sg.ch
Känzig André	Amt für Verbraucherschutz Aargau	5000 Aarau	andre.kaenzig@ag.ch
Kaufmann/Thomas	Amt für Lebensmittelkontrolle und Verbraucherschutz	6002 Luzern	thomas.kaufmann1@lu.ch
Kohler Peter	Kantonale Lebensmittelkontrolle	4509 Solothurn	Peter.Kohler@ddi.so.ch
Kölbener Pius	Amt für Lebensmittelkontrolle	9000 St. Gallen	pius.koelbener@sg.ch
Kull Daniel	Kantonales Laboratorium Bern	3012 Bern	daniel.kull@gef.be.ch
Lach, Guenter	Lach & Bruns Partnerschaft Beratende Chemiker	D-21079 Hamburg	Guenter.Lach@lach-bruns.de

Lafos Kurt	Kantonales Laboratorium	8510 Frauenfeld	kurt.lafos@tg.ch
Luisier Jean-Luc	Rue de Vétroz 8	1964 CONTHEY	luisierjl@bluewin.ch
Luisier Suzanne	Rue de Vétroz 8	1964 CONTHEY	luisierjl@bluewin.ch
Lüönd Markus	Labor Veritas	8027 Zürich	m.luond@laborvertias.ch
Lutz Marc	Coop, Basel	4133 Pratteln	marc.lutz@coop.ch
Mathis Christian		6210 Sursee	
Mercier, Guy	Hochdorf Nutritec AG	6280 Hochdorf	guy.mercier@hochdorf.com
Ortelli Didier	DES, Service de Protection de la Consommation, Genève	1211 Genève	didier.ortelli@etat.ge.ch
Piantini Umberto	Rte du Rawyl 47	1950 Sion	piu@hevs.ch
Popow Gabriel	c/o Strickhof	8315 Lindau	
Raggini Silvio	Marktgasse 48	4310 Rheinfelden	silvio.raggini@coop.ch
Reber Stephan		4460 Gelterkinden	stephan.reber@ufag-laboratorien.ch
Reymond, Dominique		1807 Blonay	
Ruf Jürg	Kantonales Laboratorium Thurgau	8510 Frauenfeld	juerg.ruf@tg.ch
Rutschmann/Marcel	Zugerstrasse 50	6312/Steinhausen	marcel.rutschmann@gd.zg.ch
Schürmann Andreas	Kantonales Labor Zürich	8032 Zürich	andreas.schuermann@klzh.ch
Seiler/Kurt	Amt für Lebensmittelkontrolle	8201 Schaffhausen	kurt.seiler@ktsh.ch
Sieghart, Petra	Qualiservice GmbH	3001 Bern	petra.sieghart@qualservice.ch
Siegwart Yvo		6430 Schwyz	
Solcà Nicola	Laboratorio cantonale	6500 Bellinzona	nicola.solca@ti.ch
Stadler Richard	Chemin du Couvent 3A	1807 Blonay	richard.stadler@rdor.nestle.com
Studer-Rohr, Irene	Institut für Lebensmittel- und Ernährungswissenschaften	8092 Zürich	irene.studer@ilw.agrl.ethz.ch
Walter Erhard	Kantonales Laboratorium	3000 Bern 9	
Wyss, Gabriela	Forschungsinstitut für biologischen Landbau	5070 Frick	gabriela.wyss@fibl.org
Zarn Jürg	Bundesamt für Gesundheit	3003 Bern	juerg.zarn@bag.admin.ch
Zoller Otmar	Bundesamt für Gesundheit	3003 Bern	otmar.zoller@bag.admin.ch

STAND : 3.09.2006