

Interpretationshilfen zum BNN-Orientierungswert für Pestizide

1) Metabolitnachweise

Auch Metabolite (Abbauprodukte) von Pestiziden werden gelegentlich in Bio-Produkten nachgewiesen. In der Regel ist die Rückstandsdefinition nach Verordnung (EG) Nr. 396/2005 ausschlaggebend für eine Beurteilung nach dem BNN-Orientierungswert. Das bedeutet, dass der Nachweis eines Pestizids und seines/seiner Metaboliten in der Regel als Nachweis **eines** Wirkstoffs gilt und der Summenparameter zur Beurteilung der Höhe des Befundes herangezogen wird.

In einzelnen Fällen kann es sinnvoll sein, von dieser Regel abzuweichen, weil der BNN-Orientierungswert eine andere Zielsetzung hat als die gesetzlichen Rückstandshöchstgehalte und/oder einzelne Rückstandsdefinitionen fachlich fragwürdig sind. Dies kann bedeuten, den Metaboliten zur Beurteilung nach dem BNN-Orientierungswert nicht zu berücksichtigen, wenn er mit hoher Wahrscheinlichkeit nicht auf die Muttersubstanz, sondern auf Umwelt- oder Prozesskontaminationen zurückzuführen ist (siehe beispielsweise 2) *Phthalimidnachweise*). In anderen Fällen kann es sinnvoll sein, den Metaboliten einzeln zu bewerten, wenn er wie im Fall der Phosphonsäure (vgl. [Factsheet Phosphonsäure](#)) zwar ein Pestizidwirkstoff ist, aber in der großen Mehrzahl der Fälle nicht auf die potentielle Ausgangssubstanz (hier Fosetyl) zurückzuführen ist.

Eine Einzelfallprüfung, ob der Metabolit nicht berücksichtigt werden soll, weil er weitere Ausgangssubstanzen/Quellen haben kann, die nicht mit einem Pestizideinsatz in Zusammenhang stehen, ist insbesondere dann angeraten, wenn die etwaige Muttersubstanz nicht nachgewiesen werden kann.

Stand: April 2019

2) Phthalimidnachweise in Bio-Produkten

Seit dem 26. August 2016 gilt eine neue Rückstandsdefinition für das Fungizid Folpet, die neben Folpet auch den Metaboliten Phthalimid einschließt („Summe von Folpet und Phthalimid, ausgedrückt als Folpet“ Verordnung (EU) 2016/156). Darüber hinaus kann Phthalimid auch Abbauprodukt des Insektizids Phosmet sein (siehe EFSA reasoned opinion), ohne dass dies Eingang in die Rückstandsdefinition gefunden hätte.

Wie der Laborzirkel relana® anhand einiger hundert Datensätze mit Hilfe von Korrelationen und Erfahrungen aus den Laboren und auf der Grundlage einer vom Labor Friedle entwickelten Theorie zur Bildung von Phthalimid zeigen konnte, wird Phthalimid häufig unabhängig vom Vorhandensein von Folpet oder Phosmet gebildet. Phthalimid entsteht über die ubiquitären Umweltchemikalien „Phthalsäure“ und „Phthalsäureanhydrid“ in Reaktionen mit primären Aminogruppen, die gewöhnlich in Lebensmittel enthalten sind. Dies geschieht insbesondere bei Hitzeeinwirkung, weshalb insbesondere getrocknete Produkte von den Artefakten betroffen sind (relana® 2016). Phthalsäureanhydrid findet sich z.B. in vielen Kunstharzen und Farben (auch Druckfarben) und wird in fast jeder Hausstaubprobe nachgewiesen.

Phthalimid ist damit in den meisten Fällen – entgegen der neuen Rückstandsdefinition – kein Abbauprodukt von Folpet und deutet damit auch nicht auf dessen Einsatz hin. Der BNN-Orientierungswert ist deshalb für Folpet/Phosmet/Phthalimid nur dann anzuwenden, wenn gleichzeitig mit Phthalimid auch Folpet oder Phosmet nachgewiesen wurden.

Obenstehende Informationen sind darüber hinaus bei einer Einzelfallüberprüfung auch dann zu berücksichtigen, wenn Folpet oder Phosmet nachgewiesen wurden. Denn selbst in diesem Fall ist es nicht plausibel, dass der gesamte Phthalimidgehalt zwingend Abbauprodukt von Folpet oder Phosmet ist.

Literatur:

relana (2016): Positionspapier Nr. 16-03: Zur Problematik der neuen Rückstandsdefinition von Folpet
http://www.relana-online.de/wp-content/uploads/2016/07/PP_16-03_Folpet-PI_vers20160722.pdf

Verordnung (EU) 2016/156 der Kommission vom 18. Januar 2016 zur Änderung der Anhänge II und III der Verordnung (EG) Nr. 396/2005 des Europäischen Parlaments und des Rates hinsichtlich der Höchstgehalte an Rückständen von Boscalid, Clothianidin, Thiamethoxam, Folpet und Tolclofos-methyl in oder auf bestimmten Erzeugnissen (Text von Bedeutung für den EWR)
<http://eur-lex.europa.eu/legal-content/DE/TXT/PDF/?uri=CELEX:32016R0156&qid=1469616634135&from=EN>

Reasoned opinion on the modification of the existing MRLs for phosmet in citrus fruits, pome fruits and rape seed (EFSA Journal: EFSA Journal 2013;11(12):3510 [33 pp.])
<http://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.2903/j.efsa.2013.3510/epdf>

Stand: Juli 2016

3) Dithiocarbamatnachweise in Bio-Produkten

„Dithiocarbamate“ ist der Oberbegriff für eine Gruppe von Pestiziden, die als Gemeinsamkeit in ihrem Molekülaufbau Schwefel-Kohlenstoff-Bauteile (CS₂) enthalten. Zur Gruppe der Dithiocarbamate gehören z.B. die Fungizide Mancozeb, Maneb, Metiram, Propineb, Thiram und Ziram. Dithiocarbamate sind nicht für den Einsatz im ökologischen Landbau zugelassen.

Dithiocarbamate werden als Summenparameter indirekt über den darin enthaltenen „Schwefelkohlenstoff“ (CS₂) nachgewiesen und quantifiziert. Dies bedeutet, dass die einzelnen Wirkstoffe in aller Regel nicht erfasst werden können.

Die Analytik wird zudem gestört und kann falsch-positive Ergebnisse liefern, wenn in der Pflanze natürliche Schwefel- oder Kohlenstoff-Schwefel-Verbindungen enthalten sind. Dies ist z.B. bei Brassicaceen (Kreuzblütler, z.B. Kohlarten und Raps) und den Allium-Arten (z.B. Zwiebeln und Knoblauch) bekannt. Es können auch weitere spezifische Besonderheiten bei einzelnen Kulturen auftreten, die ggf. zu falsch positiven Ergebnissen führen. Dies ist z.B. von reifen Papaya-Früchten bekannt, die in Folge starker enzymatischer Aktivitäten Schwefelkohlenstoff freisetzen können (ABER: Es ist auch der Einsatz von Dithiocarbamaten z.B. bei Papaya bekannt).

Obenstehende Informationen sind bei einer Einzelfallüberprüfung von Dithiocarbamatnachweisen in Bio-Produkten entsprechend zu berücksichtigen.

Stand: August 2012

4) Umgang mit Nachweisen von Bromid in Bioprodukten

Bromid, Chlorid und Fluorid sind die anionischen (negativen) Teile mineralischer Salze und kommen sowohl in Böden, im Wasser als auch in Pflanzen natürlicherweise in unterschiedlichen Mengen vor. Enthalten ist Bromid ebenfalls in Salzaerosolen, die aus dem Meer in das Landesinnere abdriften können. In welcher Menge diese nachweisbar sind, hängt davon ab, wie weit die landwirtschaftlichen Felder von Meeresküsten entfernt sind [Short et.al.]. Seesalzaerosole zeigen ein typisches Chlorid/Bromid-Verhältnis und können deshalb den Gehalt der beiden Stoffe in den Böden deutlich erhöhen. Werden Seesalzaerosole auf landwirtschaftliche Böden und die dort wachsenden Kulturen verfrachtet, kann sich dadurch der Bromidgehalt in Pflanzen deutlich erhöhen.

Warum analysiert man also Bromid in Lebensmittelprodukten und insbesondere in solchen aus biologischem Anbau?

In der Rückstandshöchstgehalt-Verordnung (EG) Nr. 396/2005 ist Bromid als „Bromid-Ion“ geregelt. Die Analytik von Bromid kann einen Hinweis auf eine unerlaubte Begasung mit bromhaltigen Mitteln geben. Hierbei handelt es sich um gasförmige Stoffe wie Methylbromid oder 1,2-Dibromethan, die nach der Anwendung sehr schnell Bromid-Ionen bilden. Daher erfolgt der Nachweis einer Behandlung in der Regel nicht durch die Analyse der Begasungsmittel selbst, sondern indirekt über das Bromid. Deshalb ist auch als Höchstgehalt das Bromid-Ion geregelt (siehe VO (EG) Nr. 396/2005). Bei der Festsetzung des Höchstgehaltes wurde jedoch nicht der spezifische Grundgehalt der einzelnen Pflanzen und Früchte an anorganischem Bromid berücksichtigt, sondern ein Pauschalwert für verschiedene Gruppen (z.B. Nüsse, Salate, Gemüse) zu Grunde gelegt. Analytisch lässt sich nicht unterscheiden, ob das festgestellte Bromid natürlichen oder anthropogenen Ursprungs ist.

Die in der Verordnung (EG) Nr. 396/2005 aufgeführten Höchstgehalte sind grundsätzlich für alle Lebensmittel anzuwenden, und zwar unabhängig davon, ob die Pflanzen oder Früchte konventionell oder biologisch angebaut werden. Der jeweilige Hintergrundgehalt an Bromid wird sich in der Pflanze widerspiegeln, gleichgültig welche Anbaumethode angewandt wurde.

Auch bei konventionell erzeugten Produkten ist der Einsatz von Methylbromid schon lange Zeit verboten [Montreal-Protokoll], so dass auch hier der Nachweis (Indizienbeweis) des Einsatzes eines verbotenen bromhaltigen Begasungsmittels bei der Höchstgehaltfestsetzung im Fokus steht. Insofern gibt es keinen schlüssigen Grund, für Bioprodukte einen gesonderten bzw. besonders niedrigen Bromidgehalt als Hinweis für eine mögliche illegale Begasung anzusetzen.

Da im Jahre 2015 die laut Montreal-Protokoll vereinbarte „Auslaufzeit“ für Methylbromid erreicht wurde, wird der Einsatz und somit auch der Nachweis einer illegalen Anwendung von Methylbromid



immer unwahrscheinlicher. Es ist im Rahmen des BNN-Monitorings kein einziger Fall aus den letzten fünfzehn Jahren bekannt, bei dem ein Analysenbefund zu Bromid vorliegt, welcher als Indiz für den

illegalen Einsatz eines bromhaltigen Begasungsmittels herangezogen werden konnte. Unter Berücksichtigung der oben diskutierten natürlichen Bromidgehalte und des möglichen Einflusses von Seesalzaerosolen erscheint es grundsätzlich erwägenswert, die Analyse von Bromid nur bei einem begründeten Verdacht zu beauftragen.

Die Einhaltung der Anforderungen der Verordnung (EG) Nr. 396/2005 (in der jeweils aktuell gültigen Fassung) und somit die Einhaltung der jeweils gültigen Höchstgehalte für Bromid sind die Voraussetzung für die Vermarktung der entsprechenden Bio-Lebensmittelprodukte. Die Anforderungen der Leitlinie des BNN e.V. zur Beurteilung von Pestizidnachweisen in Bio-Produkten (BNN-Orientierungswert) sind damit in Bezug auf Bromid ebenfalls erfüllt.

Literatur:

Short, M.A., P. de Caritat, D.C. McPhail (2017): Continental-scale variation in chloride/bromide ratios of wet deposition, *Science of the Total Environment* 574, S. 1533-1543.

Montreal-Protokoll:

<https://www.admin.ch/opc/de/classified-compilation/19870179/201901010000/0.814.021.pdf>
(abgerufen am 28.02.2022).

Stand: April 2022