

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.

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 Lebensmitteln 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) Bromidnachweise in Bioprodukten

Pflanzen nehmen Bromid aus dem Boden auf. Analytisch lässt sich nicht unterscheiden, ob das Bromid natürlichen oder anthropogenen Ursprungs ist.

Methylbromid wird zur Bodenentwesung eingesetzt. Das Gas ist nur für kurze Zeit nachzuweisen (Halbwertszeit im Boden ca. 10-30 Tage). Zurück bleibt Bromid, das nicht abgebaut wird, und somit auch noch Jahre nach einer Begasung als Altlast im Boden vorhanden sein kann. In diesem Fall müsste bereits in vorherigen Proben von der gleichen Fläche Bromid nachweisbar gewesen und eine konventionelle Nutzung belegbar sein.

Bromid kann aber auch natürlichen Ursprungs sein, dies gilt insbesondere für ehemalige Meeresböden und Flächen in unmittelbarer Meeresnähe. Um dies zu beurteilen, können die geographische Lage und das Bromid/Chlorid-Verhältnis genutzt werden. Wenn der Bromidwert durch Meersalz bedingt ist, ist neben dem Bromidwert i. d. R. auch der Chloridwert erhöht, d.h. der Chloridwert sollte als grobe Schätzung mindestens ein 50faches des Bromidwerts betragen. Leider gibt es zur Zeit keine belastbaren Daten, um eine genaue Grenze für das Bromid/Chlorid-Verhältnis festzulegen.

Darüber hinaus wird Methylbromid zur Begasung von (Schiffs-)Containern und als Nacherntebehandlungsmittel z.B. bei Trockenfrüchten eingesetzt. Deshalb ist ein Rückrechnen auf die frische Ausgangssubstanz im Regelfall nicht zweckmäßig.

Werden Gehalte an anorganischem Gesamtbromid über 5 mg/kg nachgewiesen, sollte die Ursache des erhöhten Bromidwerts abgeklärt und im Bedarfsfall die zuständige Kontrollstelle informiert werden.

Das Lebensmittel darf auch mit einem Gehalt an anorganischem Gesamtbromid über 5 mg/kg gehandelt werden, sofern keine Hinweise auf einen unerlaubten Einsatz von Methylbromid vorliegen.

Stand: Juli 2009