

BNN-Factsheet

Phosphonsäure, Kaliumphosphonat (Kaliumsalz der Phosphonsäure), Fosetyl-Aluminium

Zusammenfassung des Kenntnisstands, September 2020

Das letzte, aus dem Jahr 2017 stammende Factsheet des BNN zum Thema Phosphonsäure war an der damaligen Berichtsgrenze für Phosphonsäure orientiert. In den letzten Jahren haben sich sowohl die Analysemethoden als auch die Messgenauigkeit deutlich verbessert, so dass sich der BNN nun dazu entschlossen hat, den damals angegebenen Wert zu überprüfen und auf eine solide Datenbasis zu stellen.

*Die **Empfehlungen dieses Factsheets** beruhen auf der Auswertung von insgesamt 7.257 Datensätzen, die dem BNN dankenswerterweise von drei BNN-erkannten Laboren¹ anonymisiert zur Verfügung gestellt wurden. Wir haben die Daten einer Perzentilberechnung unterzogen und sie gemeinsam mit dem wissenschaftlichen Beirat des BNN diskutiert und bewertet.*

Ausdrücklich soll an dieser Stelle betont werden, dass es sich bei den unter Punkt 8 genannten Werten weder um eine regulatorische Vorgabe, noch um Grenz-, Schwellen- oder ähnlich geartete Aktionswerte handelt, sondern ausschließlich um eine Empfehlung des BNN, wie Befunde von Phosphonsäure in Bio-Produkten eingestuft werden können.

Die nächste Überprüfung der Werte ist für Herbst 2022 geplant.

1. Einleitung

Seit Herbst 2013 wird in konventionellem und biologischem Obst und Gemüse regelmäßig Phosphonsäure nachgewiesen, da einige staatliche und private Labore die Analytik etabliert hatten. Als Ursachen kommen zunächst der Einsatz von Kaliumphosphonat (war im Ökolandbau erlaubt, vgl. *Rechtliche Einordnung*) oder Fosetyl-Al (Handelsname z.B. „Aliette“) in Frage, da in beiden Fällen der eigentliche Wirkstoff Phosphonsäure ist (für Details vgl. den nächsten Abschnitt). Kaliumphosphonat kann deklarierter oder auch nicht deklarierter Bestandteil von (Blatt-)Düngern oder Pflanzenstärkungsmitteln sein, die in einigen EU-Ländern im Ökolandbau zugelassen waren. Diese (bis

dato erlaubten) Anwendungen können durch die Einlagerung von Phosphonsäure in vegetativen Pflanzenteilen noch nach mehreren Jahren zu Nachweisen führen.

2. Kaliumphosphonat, Phosphonsäure und was beide mit Fosetyl-Aluminium zu tun haben

Kaliumphosphonat ist das Kaliumsalz der Phosphonsäure (KH_2PO_3 , veraltet auch Phosphorige Säure). Kaliumphosphonat ist ein anorganisches Phosphonat, das deshalb früher Kaliumphosphit genannt wurde (heute veraltet), was den Vorteil hatte, es begrifflich leichter von organischen Phosphonaten unterscheiden zu können, zu denen Kaliumphosphonat nicht zählt. Kaliumphosphonat bzw. die eigentliche aktive Substanz Phosphonsäure ist ein Mittel mit systemischer Wirkung gegen Pilzkrankheiten, insbesondere hilft es gegen falschen Mehltau. Kaliumphosphonat hat einen naturstofflichen Charakter. Organische Phosphonate (zu denen Kaliumphosphonat nicht zählt, siehe oben) kommen in allen Lebewesen vor. Neben Kaliumphosphonat existieren noch weitere Salze der Phosphonsäure wie z.B. das Dinatriumphosphonat, welches seit 1. Februar 2014 ebenfalls in der EU als Pflanzenschutzmittelwirkstoff zugelassen ist.

Beim Abbau des **im ökologischen Landbau nicht zugelassenen** Fungizids Fosetyl-Aluminium (Summenformel: $(\text{C}_2\text{H}_6\text{PO}_3)_3 \text{Al}$), entsteht über das Zwischenprodukt Fosetyl ($\text{C}_2\text{H}_6\text{PO}_3 \text{H}$, aus einem Fosetyl-Al entstehen dabei 3 „Einzelbausteine“ Fosetyl, da Aluminium dreiwertig ist) ebenfalls Phosphonsäure. Aus diesem Grund lautet die Rückstandsdefinition von Fosetyl-Al nach der VO EU 396/2005: Fosetyl-Al (Summe aus Fosetyl und Phosphonsäure und deren Salzen, ausgedrückt als Fosetyl).

Dies führt häufig zu Verwirrung, da in Laborberichten eine Summe Fosetyl-Al angegeben wird, obwohl kein Fosetyl nachgewiesen wurden, sondern in den allermeisten Fällen ausschließlich Phosphonsäure. Für Fosetyl gelten selbstverständlich die Anforderungen des BNN-Orientierungswerts.

3. Kaliumphosphonat im Bio-Anbau

Um die Abhängigkeit von Kupfer im **Öko-Weinbau** zu vermindern, wurde in Deutschland seit langem Kaliumphosphonat (ein bekanntes Mittel war „Frutogard“) eingesetzt. Wird Kaliumphosphonat auf Blätter aufgebracht, werden Resistenzmechanismen ausgelöst. Damit werden die natürliche Widerstandskraft und Abhärtung der Rebe und anderer Pflanzen gegen Pilzkrankheiten und insbesondere Peronospora („Falschen Mehltau“) erreicht. Diese Anwendung von Kaliumphosphonat war bis 30. September 2013 für Öko-Betriebe in etlichen EU-Staaten (z.B. Deutschland, Griechenland, Österreich, Spanien, Tschechien, Ungarn) zugelassen. Es gab neben der Anwendung im ökologischen Weinbau auch weitere Einsätze, insbesondere im **Bio-Gemüsebau** (z.B. bei Gurken und Tomaten), **bei Bio-Kernobst und Bio-Zitrusfrüchten**. Die Nachweise beschränken sich allerdings nicht auf die genannten Kulturen. Durch die im April 2013 erfolgte Einstufung als Pflanzenschutzmittel, die im Oktober 2013 wirksam wurde, wäre für eine weitere Nutzung eine (Neu-)Zulassung des Stoffes für den

ökologischen Landbau in der EU erforderlich. Der unerlaubte Einsatz von Fosetyl-Al im Ökolandbau ist unwahrscheinlich, da Kaliumphosphonat bei ähnlicher Wirkung deutlich preisgünstiger ist.

4. Rechtliche Einordnung

Bis 30. September 2013 gab es noch Pflanzenstärkungsmittel und Dünger mit Salzen der Phosphonsäure (z.B. Kaliumphosphonat) als Inhaltsstoffe, die im ökologischen Landbau in Deutschland und in anderen EU-Staaten eingesetzt werden durften. Seit dem 1. Oktober 2013 sind Kaliumphosphonat und seit 1. Februar 2014 Dinatriumphosphonat in der EU als Pflanzenschutzmittel zugelassen und dürfen deshalb nicht mehr in Pflanzenstärkungsmitteln oder Düngern enthalten sein. Aufbrauchfristen machten einen Einsatz auch nach diesem Datum möglich. Damit Phosphonate weiter im Ökolandbau genutzt werden könnten, müssten sie zunächst in die Öko-VO (aktuell noch Anhang II = Liste der zugelassenen Pflanzenschutzmittel der VO (EG) Nr. 889/2008) aufgenommen werden. **Zurzeit ist ein Einsatz von Phosphonaten im Ökolandbau in keinem EU-Mitgliedsstaat erlaubt!**

Der BNN setzt sich gemeinsam mit dem BÖLW für eine Aufnahme in die EU-Öko-Verordnung ein. Diese sollte auf den Weinbau und bis zur abgehenden Blüte beschränkt sein, um Rückstände zu minimieren. Nach Informationen des BNN ist von Seiten der südeuropäischen Länder keine Zulassung von Kaliumphosphonat gewünscht. In Nicht-EU-Ländern könnten gleichwertige Standards Zulassungen von Kaliumphosphonat im ökologischen Landbau vorsehen, auch wenn im BNN-Monitoring bislang kein solcher Fall bekannt wurde. Der gesetzliche Höchstgehalt für Fosetyl-Al inkl. des Metaboliten Phosphonsäure liegt Stand Juli 2020 bei 100 mg/kg für Wein- und Tafeltrauben, für einige Erzeugnisse aber auch nur bei 2 mg/kg (Verordnung (EG) Nr. 396/2005 in der aktuell gültigen Fassung).

5. Toxikologie

Die Phosphonate bzw. die Phosphonsäure selbst sind kaum toxisch, so dass von der EFSA keine akute Referenzdosis für Kaliumphosphonat festgelegt wurde ("ArfD: Not relevant"). Die duldbare tägliche Aufnahme (ADI = acceptable daily intake) liegt bei 2,25 mg/kg KG pro Tag.

6. Analytik

Für Phosphonsäure sind in den Laboren - in Abhängigkeit vom jeweiligen Lebensmittel - Berichtsgrenzen (BG) von 0,01 mg/kg bis 0,05 mg/kg etabliert. Die Analytik erfolgt per wässriger und/oder Methanol-Extraktion und anschließender Messung per LC/MSMS im ESI-negativ-Detektions-Modus. Eine Verwechslung ist nicht möglich, da eine chromatographische Trennung erfolgt. Die "Herkunft" der Phosphonsäure ist allerdings durch die Analytik nicht darstellbar. Die Analytik von Phosphonsäure und Fosetyl kann nicht im Rahmen der bekannten Multi-Methoden erfolgen.

7. Nachweise und ihre Ursache

Grundsätzlich sind Rückstände aus Pflanzenschutzmitteln soweit zu begrenzen wie nur möglich.

Nach allen bisherigen Erfahrungen sind Nachweise von Phosphonsäure auf eine Anwendung von Phosphonaten (oder ggfs. Fosetyl-Al) zurückzuführen. Die Anwendung kann aber insbesondere bei Dauerkulturen länger zurückliegen und somit zu einem Zeitpunkt stattgefunden haben, als der Einsatz im Bioanbau noch erlaubt war. Eine Pilotstudie von Bögli und Speiser (2019) im Bio-Weinanbau zeigt auf, dass Phosphonsäure im Wein noch 5-6 Jahre nach der Anwendung nachweisbar sein kann und die Gehalte in den untersuchten Proben erst im 6. Jahr unter 0,1 mg/kg lagen.

Neben dem Einsatz von Phosphonaten kommen u.a. laut Julius-Kühn-Institut (JKI) auch Verunreinigungen in Phosphordüngern in Frage, allerdings gilt dies nach Meinung der Experten nicht für das im Ökolandbau zugelassene weicherdige Rohphosphat. Das Gerücht, dass Phosphonate in Algenprodukten natürlicherweise enthalten sein könne, beruht vermutlich auf der zumindest missverständlichen Angabe der Inhaltsstoffe des Pflanzenstärkungsmittels Frutogard, das auch Braunalgenextrakt enthält. Das angegebene Kaliumphosphonat ist aber zugesetzt, was sich auch damit deckt, dass im Rahmen des BÖLW-Gutachtens zur „Naturstofflichkeit“ kein Kaliumphosphonat in der Natur gefunden werden konnte bzw. nur als Zwischenprodukt, das immer sehr schnell umgesetzt wird.

Darüber hinaus gibt es auch Fälle von oftmals **nicht deklarierten Zusätzen von Phosphonsäure in im Ökolandbau zugelassenen Betriebsmitteln**. Insgesamt stellen Betriebsmittel eine kritische Quelle für mögliche Phosphonsäure-Befunde in Bio-Lebensmitteln dar und sollten daher Bestandteil eines entsprechenden Risikomanagements sein.

8. Bewertung von Phosphonsäure-Nachweisen

Der BNN empfiehlt folgende Vorgehensweise:

Bei einem Nachweis von Phosphonsäure **sollten** die Betriebsmittel auf jeden Fall überprüft werden:

- für **ein- und zweijährige*** Kulturen ab einem Gehalt von 0,05 mg/kg
- für **mehrjährige** Dauerkulturen ab einem Gehalt von 0,1 mg/kg

Aber auch Gehalte darunter sollten nach Möglichkeit weiter reduziert werden. Insbesondere für Dauerkulturen ist mittelfristig ein Zielkorridor im Bereich von 0,05 - 0,1 mg/kg anzustreben.

Bis zum 31.12.2022 gilt der BNN-Orientierungswert in Bezug auf Phosphonsäure bzw. deren Salze als eingehalten, wenn

- für **ein- und zweijährige*** Kulturen ein Gehalt von 0,05 mg/kg
- für **mehrjährige** Dauerkulturen ein Gehalt von 0,1 mg/kg

nicht überschritten wird.

-
- * Beinhaltet auch zweijährige, sogenannte winterannuelle Pflanzen, deren Lebenszyklus im botanischen Sinne zwei Vegetationsperioden zur Samenbildung benötigt. Diese werden im Anbau aber zumeist nur einjährig kultiviert, da oft keine Samen oder Früchte geerntet werden. Hierzu zählen bspw. die verschiedenen Rüben.
-

Eine erweiterte Messunsicherheit von **30%** (bezogen auf das Analysenergebnis) kann hierbei berücksichtigt werden.

Hinweis: Die sonst übliche erweiterte Messunsicherheit von 50% findet hier keine Anwendung, da diese nur für Pestizide gilt, die im Rahmen von Multimethoden bestimmt werden. Die Analytik von Phosphonsäure beruht auf der Anwendung einer spezifischen Einzel- oder Gruppenmethode, die eine deutlich geringere Messunsicherheit im Vergleich zu einer Multimethode aufweist.

Wenn kein Fosetyl nachgewiesen wurde, besteht auch kein hinreichender Verdacht, dass der Phosphonsäure-Nachweis auf einen unerlaubten Einsatz von Fosetyl-Al zurückzuführen ist. Bis zum 1.10.2013 war in vielen EU-Ländern der Einsatz von Phosphonaten als Pflanzenstärkungsmittel oder in Düngern im ökologischen Landbau zugelassen. Häufig sind solche Anwendungen, insbesondere bei Dauerkulturen, noch längere Zeit analytisch nachweisbar. In Nicht-EU-Ländern sind nach nationalen Standards für den ökologischen Landbau möglicherweise Betriebsmittel oder Dünger mit Phosphonaten zugelassen bzw. nicht explizit verboten. In diesen Fällen muss eine ausdrückliche Bestätigung der Drittlandkontrollstelle vorgelegt werden, mit der die Gleichwertigkeit bestätigt wird. Damit gilt auch der BNN-Orientierungswert als eingehalten. Für die Beurteilung von Rückständen, die auf eine Anwendung von Produkten zurückzuführen sind, die undeklariert Phosphonate als Wirkstoff enthalten, ist die zugehörige Kontrollstelle/Kontrollbehörde zuständig. Aus Sicht des BNN sollten die betroffenen Bio-Lebensmittel mit Hinweis auf den ökologischen Landbau vermarktbar bleiben, sofern Maßnahmen gegen den zukünftigen Einsatz dieser Produkte getroffen wurden.

9. Weitergehende Empfehlungen und Hinweise zur Ursachenrecherche

Es ist zu empfehlen, im Rahmen der Eigenkontrollen zu überprüfen, ob und wenn ja, welche Erzeugnisse von Phosphonsäure-Nachweisen betroffen sind. **Eine kritische Durchsicht der Betriebsmittel ist dringend angeraten**, insbesondere bei der Ursachenrecherche nach unerwarteten Phosphonsäure-Nachweisen.

Wir rufen alle Beteiligten auf, Phosphonsäure-Nachweise ernst zu nehmen, die Ursache zu recherchieren und ggfs. abzustellen. **Gleichzeitig bitten wir um eine Reaktion mit Augenmaß**, um keine nach den Vorschriften des ökologischen Landbaus korrekt erzeugte Ware fälschlich zu diskreditieren.

Quellen

- Bögli S, Speiser B (2019): Mögliche Rückstände von Phosphaten auch nach der Umstellung auf Bioweinbau. [Agrarforschung Schweiz 10 \(9\): 344–345](#).
- European Food Safety Authority (2012): Conclusion on the peer review of the pesticide risk assessment of the active substance potassium phosphonates. [EFSA Journal 10 \(12\): 2963](#).
- Kühne S, Friedrich B (Eds.) (2010): 14. Fachgespräch: „Pflanzenschutz im Ökologischen Landbau – Probleme und Lösungsansätze“ - Phosphonate. Julius-Kühn-Institut (JKI), Bundesforschungsinstitut für Kulturpflanzen, Braunschweig, Deutschland, [Berichte aus dem Julius Kühn-Institut, no. 158. Proceedings of 14. Fachgespräch: „Pflanzenschutz im Ökologischen Landbau – Probleme und Lösungsansätze“, Berlin-Dahlem, 09.10.2010](#).
- Lieberei R, Reisdorff C (2012): Nutzpflanzen. Thieme-Verlag.
- Trinchera A, et. al. (2020): Assessing the Origin of Phosphonic Acid Residues in Organic Vegetable and Fruit Crops: The Biofosf Projekt Multi-Actor Approach. [Agronomy 10: 421](#)

¹Datenquelle

- Analytica Alimentaria GmbH, Kleinmachnow
- Labor Friedle GmbH, Regensburg
- Labor Greit s.r.l, Bologna