



Rückstände von o-Phenylphenol in Bioprodukten

Bernhard Speiser

Stand: 22. 8. 2014

Erstellt im Auftrag von Bio Suisse

1. Einleitung	2
1.1 Chemische Charakterisierung	2
1.2 Biologische Eigenschaften	2
1.3 Toxikologie	2
2. Anwendungen / Quellen	3
2.1 Konservierung von Zitrusfrüchten	3
2.2 Konservierung anderer Früchte und Fruchtgemüse	3
2.3 Verpackungen	3
2.4 Desinfektionsmittel	3
2.5 Industrielle Anwendungen	4
3. Rechtlicher Status in der Schweiz und der EU	4
3.1 Lebensmittelzusatzstoff	4
3.2 Pflanzenschutzmittel	4
3.3 Desinfektionsmittel	4
4. Rückstandsproblematik	5
4.1 Häufigkeit der Nachweise auf verschiedenen Lebensmitteln	5
4.2 Verhalten auf Zitrusfrüchten	5
4.3 Rückstandsfunde in Bioprodukten	5
5. Rückstandsrisiko für Bioprodukte, Vorsichtsmassnahmen	5
5.1 Behandlung konventioneller Zitrusfrüchte	5
5.2 Behandlung anderer konventioneller Früchte und Gemüse	6
5.3 Verräucherung von Räumen	6
5.4 Desinfektion von Händen und Gerätschaften	7
5.5 Bestandteil von Verpackungsmaterialien	7
6. Empfehlungen	7
6.1 Empfehlungen für Zitrus- und andere Früchte	7
6.2 Empfehlungen zur Desinfektion in Lager- und Verarbeitungsbetrieben	7
6.3 Empfehlungen für Verpackungsmaterial	8
7. Literatur	8

EXCELLENCE FOR SUSTAINABILITY

Das FiBL hat Standorte in der Schweiz, Deutschland und Österreich
 FiBL offices located in Switzerland, Germany and Austria
 FiBL est basé en Suisse, Allemagne et Autriche

FiBL Schweiz / Suisse
 Ackerstrasse, CH-5070 Frick
 Tel. +41 (0)62 865 72 72
 info.suisse@fibl.org, www.fibl.org

1. Einleitung

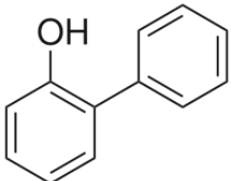
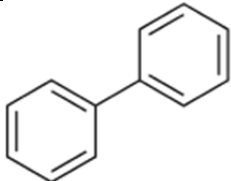
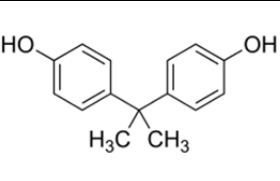
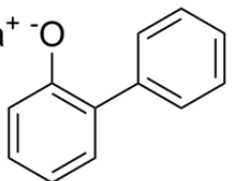
In den letzten Jahren wurden mehrmals Rückstände von o-Phenylphenol in Knospe-Produkten gefunden. Dieses Gutachten befasst sich mit den Hintergründen und möglichen Ursachen, und schlägt Massnahmen zur Vermeidung solcher Rückstände vor.

1.1 Chemische Charakterisierung

O-Phenylphenol besteht aus einem Phenol, welches in ortho-Position einen Phenylrest trägt. Es wird aus überdestillierten Schwerölen des Steinkohleteers gewonnen. Die wichtigsten Synonyme sind: «Orthophenylphenol», «2-Phenylphenol», «2-Hydroxybiphenyl» und «Biphenyl-2-ol». Die CAS-Nummer von o-Phenylphenol lautet: 90-43-7. Als Lebensmittelzusatzstoff trägt es die Nummer E 231. Eine häufige Abkürzung ist «OPP» (Orthophenylphenol). O-Phenylphenol wird in gängigen Pestizidscreenings mit der Multimethode nachgewiesen.

Neben o-Phenylphenol kommt auch das Natriumsalz von o-Phenylphenol (Natriumortho-phenylphenolat) zum Einsatz. Dieses hat die CAS-Nummer 132-27-4 und die E-Nummer E 232. Eine häufige Abkürzung ist «SOPP» (Sodium Ortho-Phenylphenate).

Obwohl o-Phenylphenol auch als «Biphenyl-2-ol» bezeichnet wird, sollte es weder mit «Biphenyl» noch mit «Bisphenol» verwechselt werden (siehe Abbildung unten).

O-Phenylphenol (= Biphenyl-2-ol)	Biphenyl	Bisphenol A	Natriumortho-phenylphenolat
			

1.2 Biologische Eigenschaften

O-Phenylphenol wirkt auf Grund der Phenolgruppe toxisch auf Mikroorganismen wie Bakterien und Pilze. Es wird deshalb als Desinfektionsmittel und als Konservierungsstoff eingesetzt.

1.3 Toxikologie

Allergische Reaktionen bei Hautkontakt wurden beobachtet. Krebserrigende (carcinogene) Eigenschaften werden vermutet. Es liegen keine Hinweise auf eine hormonähnliche Wirkung vor (BfR, 2011).

2. Anwendungen / Quellen

2.1 Konservierung von Zitrusfrüchten

Die wichtigste Anwendung von o-Phenylphenol und von Natriumorthophenylphenolat ist die Konservierung von Zitrusfrüchten. Dazu werden die Zitrusfrüchte in eine Lösung getaucht, und anschliessend mit Wasser abgespült. Behandelte Schalen sind nicht zum Verzehr geeignet.

Eine weitere Anwendungsform ist, das Einwickelpapier mit o-Phenylphenol zu tränken. Da o-Phenylphenol flüchtig ist, müssen nur einzelne Früchte eingewickelt werden, und die gesamte Ware ist geschützt.

Neben o-Phenylphenol und Natriumorthophenylphenolat werden auch Thiabendazol, Imazalil und Biphenyl für die Konservierung von Zitrusfrüchten verwendet. Es scheint, dass o-Phenylphenol meist in Kombination mit Natriumorthophenylphenolat, Biphenyl und/oder Thiabendazol eingesetzt wird.

2.2 Konservierung anderer Früchte und Fruchtgemüse

In Europa beschränkt sich die Anwendung von o-Phenylphenol auf Zitrusfrüchte. Ausserhalb Europas wird o-Phenylphenol teilweise auch auf anderen Früchten (Kern- und Steinobst) und auf Fruchtgemüse (Aubergine, Peperoni, etc.) angewendet. Typisch ist das Wachsen mit «fungistatischem Wachs», welches o-Phenylphenol oder ein anderes Konservierungsmittel (siehe oben) enthält.

2.3 Verpackungen

In der Literatur finden sich Hinweise, dass o-Phenylphenol «aus Verpackungen stammt». Es konnten folgende Quellen ausfindig gemacht werden:

O-Phenylphenol wurde häufig in *Dosenbier* gefunden, nicht jedoch in *Flaschenbier* (Coelhan *et al.*, 2006). In einer weiteren Studie wurde es in sehr vielen Süssgetränken in Dosen gefunden, wiederum jedoch in keiner einzigen Flasche (Coelhan *et al.*, 2009). Es stellte sich heraus, dass die Dosen am Ende mit einem schmalen Plastikband versiegelt wurden, welches offensichtlich die Quelle der Kontamination war. Es wurde vermutet, dass das Dichtungsband von den Dosenherstellern mit o-Phenylphenol behandelt wurde, ohne dass dies den Brauereien bekannt war (Coelhan, 2007). Da diese Rückstandsfunde in Fachzeitschriften für Brauerei publiziert wurden ist anzunehmen, dass diese Praxis mittlerweile beendet wurde.

Die Behandlung des Einwickelpapiers für Zitrusfrüchte wurde bereits oben erwähnt.

2.4 Desinfektionsmittel

O-Phenylphenol wird als Desinfektionsmittel in Privathaushalten, Spitälern, Industrie und Gewerbe verwendet. In der Landwirtschaft wird es in Ställen (Rinder, Schweine, Hühner) und in Pilzzuchten eingesetzt. In der Lebensmittelverarbeitung wird es als Desinfektionsmittel angewendet. Es findet sich in manchen Desinfektionssprays, Deodorants und Duftsprays, und es gibt Verräucherungsmittel auf der Basis von o-Phenylphenol.

Ein Beispiel für ein Verräucherungsmittel ist «Fumagrar OPP». Zur Anwendung wird die Dose geöffnet und der Inhalt angezündet; dabei bildet sich ein Rauch von o-Phenylphenol (siehe Abbildungen unten). Der Rauch verteilt sich gleichmässig im Raum, auch in Ritzen.

Im Gegensatz zu den meisten anderen Desinfektionsmethoden wird die Verräucherung trocken durchgeführt.

Verkaufsform in Dosen	Anzünden	Rauchentwicklung
		

2.5 Industrielle Anwendungen

O-Phenylphenol wird auch in der Industrie eingesetzt, beispielsweise als Färbebeschleuniger für Chemiefasern, sowie bei der Produktion von Gummi und Flammenschutzmitteln. Als Konservierungsstoff wird es verschiedensten Materialien (z.B. Leim, Farbe, Kühlmittel, Papier, Leder) beigegeben. Auch die Verwendung als Holzschutzmittel ist bekannt, ebenso die Zugabe zu Pflanzenschutzmitteln.

3. Rechtlicher Status in der Schweiz und der EU

3.1 Lebensmittelzusatzstoff

O-Phenylphenol (E 231) und Natriumorthophenylphenolat (E 232) waren bis vor Kurzem als Lebensmittelzusatzstoffe zugelassen. Die einzige erlaubte Anwendung war die Konservierung von Zitrusfrüchten. Heute sind beide Stoffe weder in der EU noch in der Schweiz als Lebensmittelzusatzstoffe zugelassen (EU-Verordnung Nr. 1129/2011; Zusatzstoffverordnung, SR 817.022.31). Die Anwendung ist allerdings weiterhin möglich, neu jedoch unter der Pflanzenschutzmittelverordnung (siehe nächsten Abschnitt).

3.2 Pflanzenschutzmittel

Seit 2010 sind o-Phenylphenol und Natriumorthophenylphenolat als Wirkstoffe von Pflanzenschutzmitteln zugelassen. In der EU existieren Produkt-Zulassungen derzeit in Spanien, Portugal, Griechenland und Zypern. Die Anwendung ist identisch wie unter der früheren Zulassung als Lebensmittelzusatzstoffe (Konservierung von Zitrusfrüchten).

In der EU gilt für o-Phenylphenol in Zitrusfrüchten derzeit ein provisorischer Höchstwert von 5 mg/kg. Dieser ist bis zum 30. 9. 2014 befristet. Für alle übrigen Lebensmittel beträgt der Höchstwert entweder 0.1 oder 0.05 mg/kg.

3.3 Desinfektionsmittel

In der Schweiz ist derzeit kein Biozid (Desinfektionsmittel, Verräucherungsmittel etc.) auf der Basis von o-Phenylphenol zugelassen (öffentliches Produkteregister). In der EU befindet sich o-Phenylphenol im Verfahren der Überprüfung von Altwirkstoffen.

4. Rückstandsproblematik

4.1 Häufigkeit der Nachweise auf verschiedenen Lebensmitteln

Rückstände von o-Phenylphenol werden häufig gefunden. Die Datenbank «pesticides online» enthält über 1400 Rückstandsfälle. Davon entfallen zwei Drittel auf Zitrusfrüchte (siehe Tab. 1). Bei den konventionellen Zitrusfrüchten, und auch bei den meisten übrigen Früchten und Gemüsen ist von einer absichtlichen Anwendung auszugehen. In der Datenbank sind keine Fälle bei Dosengetränken (Bier oder Süssgetränke) verzeichnet.

Tabelle 1: Rückstandsfälle mit o-Phenylphenol in der Datenbank «pesticides online».

	konventionell	bio
Anzahl Fälle	1334	82
Anteil Zitrusfrüchte	69 %	27 %
Anteil übrige Früchte und Gemüse	24 %	46 %
Anteil Trockenprodukte	7 %	27 %

4.2 Verhalten auf Zitrusfrüchten

Nach dem Tauchen befindet sich das o-Phenylphenol zunächst auf der Oberfläche der Zitrusfrüchte. Im Laufe einiger Wochen dringt es in die gesamte Schale ein, jedoch kaum ins Fruchtfleisch (EFSA, 2008). Bei behandelten Zitrusfrüchten findet man o-Phenylphenol überwiegend auf der Schale; nur ca. 1.0 – 1.5 % finden sich im Fruchtfleisch (AGES, 2014).

4.3 Rückstandsfunde in Bioprodukten

Von den über 1400 Rückstandsfällen aus der Datenbank «pesticides online» betrafen 82 Fälle Bioprodukte. Auch bei den Bioprodukten stellen Zitrusfrüchte die grösste Gruppe; hier machen sie allerdings nur ein Viertel aller Fälle aus (siehe Tab. 1). Der Rest verteilt sich auf verschiedene Früchte, Beeren, Gemüse und Kräuter, vereinzelt auch auf andere Lebensmittel. Die Rückstände auf Bioprodukten waren in der Regel sehr tief (Median <0.01 mg/kg).

Dem FiBL sind einzelne Fälle näher bekannt. In einem Fall aus dem Jahr 2006 wurde o-Phenylphenol in relativ hoher Menge in einer Kartonverpackung nachgewiesen. In einem Fall aus dem Jahr 2013 wurde die Begasung von Lagerräumen und/oder die Desinfektion von Gerätschaften als wahrscheinlichste Ursache angenommen.

5. Rückstandsrisiko für Bioprodukte, Vorsichtsmassnahmen

5.1 Behandlung konventioneller Zitrusfrüchte

Die Anwendung von o-Phenylphenol (und/oder anderen Konservierungsmitteln) ist bei Zitrusfrüchten weit verbreitet. Im Packbetrieb werden die Früchte gewaschen, sortiert, mit Fungizid behandelt (tauchen, sprühen), gewachst und dann verpackt. Eine Alternative ist die Verwendung von Wachs, der schon mit Fungizid versetzt ist. Alle Anlageteile (vor allem Förderbänder), welche im Warenfluss zwischen der Fungizidanwendung und der Verpackung liegen, dürften stark mit o-Phenylphenol kontaminiert werden. Sofern behandelte Einwickelpapiere verwendet werden, besteht ebenfalls Kontaminationsgefahr bei den entsprechenden Anlageteilen.

Falls Bio-Zitrusfrüchte mit kontaminierten Anlageteilen, Geräten, Handschuhen etc. in Berührung kommen, besteht eine hohe Kontaminationsgefahr. Bei grossen Betrieben bestehen für Bio-Früchte *separate Linien*. Dies hält das Kontaminationsrisiko tief; ein gewisses Risiko kann allenfalls bestehen, wenn Personal kurzfristig von einer Linie zur anderen wechselt. Bei kleineren Betrieben laufen alle Früchte über die gleiche Linie, und werden zeitlich getrennt. In diesem Fall ist das Kontaminationsrisiko höher und hängt davon ab, wie gut die Reinigung zwischen den Chargen ist. Falls die Früchte über Bürsten laufen wäre es gut, separate Bürstensets für Bio und konventionelle Früchte zu verwenden.

Grundsätzlich ist dieses Kontaminationsrisiko bekannt, und Massnahmen zur Verhinderung von Kontaminationen sind zwingend vorgeschrieben und Teil der Biokontrolle. Die Erfahrung zeigt allerdings, dass sich das lokale Personal oft nicht bewusst ist, wie gross solche Risiken sein können.

Da o-Phenylphenol flüchtig ist stellt sich die Frage, ob es auch über die Luft zur Kontamination kommen kann, wenn biologische Zitrusfrüchte im gleichen Raum gelagert werden wie behandelte. In der Literatur fanden sich keine Hinweise, ob dies möglich ist. Für Natriumorthophenylphenolat ist dieser Kontaminationsweg weniger wahrscheinlich, da es weniger flüchtig als Phenylphenol ist.

Unter den Rückstandsfällen auf Bioprodukten machen Zitrusfrüchte die grösste Gruppe aus. Offenbar besteht in diesem Bereich noch Verbesserungspotential.

5.2 Behandlung anderer konventioneller Früchte und Gemüse

Ausserhalb Europas wird o-Phenylphenol auch auf anderen Früchten (Kern- und Steinobst) und auf Fruchtgemüse (Aubergine, Peperoni, etc.) angewendet. Die Anwendung in Wachs stellt technisch ein etwas anderes Risiko dar als die Tauchbehandlung.

Grundsätzlich besteht die gleiche Kontaminationsgefahr wie bei Zitrusfrüchten, und auch hier lässt sie sich am besten vermeiden, indem Bio-Früchte *in separaten Linien verpackt* werden. Falls dies nicht möglich ist, muss zwischen den Chargen eine gute Reinigung stattfinden.

5.3 Verräucherung von Räumen

Bei der Verräucherung von Räumen werden beträchtliche Mengen an Wirkstoff ausgebracht. Der Bedarf für Raumdesinfektion ist besonders gross bei Räumen, in denen Lebensmittel mehr oder weniger offen gelagert oder verarbeitet werden. Damit ist auch das Kontaminationsrisiko gross. Betroffen sind am ehesten Pilzzuchten und Verarbeitungsbetriebe (speziell Milch und Fleisch, aber auch andere). Ob es zur Kontamination über die Luft kommen kann, ist unklar (siehe oben).

Da die Verräucherung nicht gegen Schädlinge wirkt, fällt sie nicht unter die Weisung «Schädlingskontrolle» von Bio Suisse. Somit ist nicht ausgeschlossen, dass auch Räume behandelt werden, wo Bioprodukte gelagert oder verarbeitet werden. Für solche Räume gilt Folgendes: (i) bessere Hygiene reduziert den Bedarf für Raumdesinfektion; (ii) Räume nach der Desinfektion gut lüften, und allenfalls das Desinfektionsmittel mit einem Spülmittel von Wänden, Decke und Boden abwaschen; (iii) Ersatz von o-Phenylphenol durch einen anderen Wirkstoff ohne Rückstandsrisiko.

Als weiteres Kontaminationsrisiko gibt es auch die Möglichkeit, dass Räume verräuchert werden, in denen Verpackungsmaterialien (z.B. Papiersäcke, Kartonschachteln, Füllmate-

rial) gelagert werden. Werden diese Materialien anschliessend zur Verpackung von Bioprodukten verwendet, so ist eine Kontamination möglich.

5.4 Desinfektion von Händen und Gerätschaften

Bei der Desinfektion werden geringere Mengen an Wirkstoff ausgebracht als bei der Veräucherung, dafür findet die Desinfektion viel häufiger statt. Ein Rückstandsrisiko besteht nur, wenn die desinfizierten Oberflächen direkt mit Biolebensmitteln in Berührung kommen. Bei Geräten ist es wichtig, die entsprechenden Teile nach der Desinfektion gut zu reinigen/spülen. Wird o-Phenylphenol zur Händedesinfektion eingesetzt, so sollten die Lebensmittel nur mit Handschuhen berührt werden.

Für diese Anwendungen gibt es genügend Alternativen zu o-Phenylphenol. Zur Desinfektion von Händen kann Alkohol verwendet werden; zur Desinfektion von Gerätschaften kommen verschiedene Wirkstoffe wie Alkohol, Wasserstoffperoxid oder Peressigsäure in Frage.

5.5 Bestandteil von Verpackungsmaterialien

Es sind Fälle bekannt, bei denen o-Phenylphenol in Kartonverpackungen enthalten war und so Bioprodukte kontaminierte. Diese Fälle sind allerdings schon einige Jahre her und es ist anzunehmen, dass zumindest die europäischen Hersteller von Verpackungen heute darauf achten, keine Materialien mit o-Phenylphenol zu verwenden. Im Rahmen der Konformitätsbescheinigung kann dies bestätigt werden.

Bei Dosengetränken waren Rückstände von o-Phenylphenol vor einigen Jahren sehr häufig. Ob das Risiko heute noch besteht, ist unklar; neuere Publikationen zum Thema waren nicht auffindbar. Für Knospe-Produkte besteht ohnehin kein Risiko, da Bio Suisse keine Getränkedosen aus Aluminium zulässt.

6. Empfehlungen

Zur Risikoreduktion scheinen folgende Massnahmen sinnvoll:

6.1 Empfehlungen für Zitrus- und andere Früchte

- Gute Trennung des Warenflusses in Pack-, Lager- und Verarbeitungsbetrieben (nach Möglichkeit separate Linien).
- Falls separate Linien nicht möglich sind: Gute Reinigung zwischen den Chargen, und nach Möglichkeit Verwendung separater Bürstensets.
- Bewusstsein für Rückstandsproblematik beim Personal fördern (z.B. mit einem internationalen Merkblatt von Bio Suisse).

6.2 Empfehlungen zur Desinfektion in Lager- und Verarbeitungsbetrieben

- Besser nass als trocken desinfizieren.
- Wirkstoffe ohne Rückstandsproblematik einsetzen; siehe Betriebsmittelliste (Kap. 4) oder Bioverordnung WBF (Anhang 8).
- Falls Einsatz von o-Phenylphenol unverzichtbar: zurückhaltend einsetzen; anschliessend gut lüften/reinigen; stichprobenartig überprüfen, ob es zu Rückständen kommt.

6.3 Empfehlungen für Verpackungsmaterial

- Keinen Karton oder anderes Verpackungsmaterial mit o-Phenylphenol verwenden.
- Die Freiheit von o-Phenylphenol sollte im Rahmen der Abklärungen zur Konformität des Materials zugesichert werden.

7. Literatur

AGES, 2014. Pflanzenschutzmittel-Rückstände in/auf Zitrusfrüchten - vergleichende Untersuchung der Gesamtf Frucht zum verzehrbaren Anteil. www.ages.at (besucht am 4.7.2014).

BfR, 2011. BfR bewertet Untersuchungen zu hormonähnlichen Wirkungen von in natürlichen Mineralwässern vorkommenden Substanzen. Stellungnahme Nr. 007/2011 des BfR vom 2. Februar 2011. www.bfr.bund.de.

Coelhan, M., 2007. Nachweis des Fungizids ortho-Phenylphenol in Dosenbier. Brauwelt 50, 1451-1453.

Coelhan, M., Bromig, K.H., Glas, K., Roberts, A.L., 2006. Determination and levels of the biocide ortho-Phenylphenol in canned beers from different countries. Journal of Agricultural and Food Chemistry 54, 5731-5735.

Coelhan, M., Yu, J.T., Roberts, A.L., 2009. Presence of the biocide ortho-Phenylphenol in canned soft drinks from the United States and Germany. Food Chemistry 112, 515-519.

EFSA, 2008. Peer review of the pesticide risk assessment of the active substance 2-phenylphenol. EFSA Scientific Report (2008) 217, 1-67.