

Rückstände von Chlorpyrifos und Chlorpyriphos-methyl



Sarah Bögli und Bernhard Speiser

09.04.2018

Erstellt im Auftrag von Bio Suisse



Inhaltsverzeichnis

1. Zielsetzung	1
2. Allgemeines zu Chlorpyrifos-methyl und Chlorpyrifos	1
2.1 Wirkungsweise / Anwendung.....	1
2.2 Einsatz im Feld	3
2.3 Einsatz im Vorratsschutz.....	3
3. Rückstände	4
3.1 Rückstände bei der Spritz-Anwendung auf dem Feld	4
3.2 Rückstände bei der Anwendung von Granulat im Boden	5
3.3 Rückstände bei direkter Anwendung im Lager.....	5
3.4 Rückstände bei Leerraumbehandlung	6
3.5 Rückstände in tierischen Produkten.....	6
3.6 Abbauewege und Abbauraten	7
3.7 Kontaminationswege	9
3.8 Höchstwerte	9
3.9 Typische Rückstandswerte	9
4. Diskussion	11
4.1 Chlorpyrifos und Chlorpyrifos-methyl.....	11
4.2 Kontaminationen aus Anwendung auf dem Feld	11
4.3 Kontamination aus Anwendung im Lager	11
4.4 Unterscheidung der Ursachen.....	12
5. Literatur	12

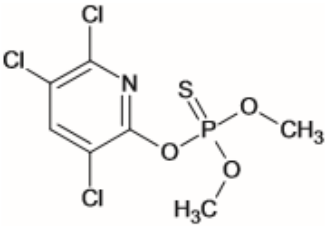
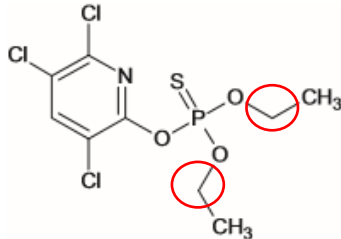
1. Zielsetzung

Bei Bioprodukten kommen immer wieder Rückstände von Chlorpyrifos-methyl und Chlorpyrifos vor. Ziel dieser Studie ist, einen Überblick über die Situation zu schaffen, sowie Ursachen und mögliche Massnahmen zur Vermeidung aufzuzeigen. Ein besonderes Augenmerk liegt auf der Frage, ob zwischen Anwendungen im Feld und Kontamination im Lager unterschieden werden kann.

2. Allgemeines zu Chlorpyrifos-methyl und Chlorpyrifos

Chlorpyrifos und Chlorpyrifos-methyl aus der Gruppe der Organophosphate sind beides Insektizide, die auf das Nervensystem der Insekten wirken, indem das Enzym Acetylcholinesterase gehemmt wird. Chlorpyrifos-ethyl ist ein Synonym von Chlorpyrifos. Im nachfolgenden Bericht wird der Name Chlorpyrifos verwendet.

Tabelle 1: Eigenschaften von Chlorpyrifos-methyl und Chlorpyrifos

	Chlorpyrifos-methyl	Chlorpyrifos
weitere Namen	-	Chlorpyrifos-ethyl
CAS-Nummer	5598-13-0	2921-88-2
Summenformel	$C_7H_7Cl_3NO_3PS$	$C_9H_{11}Cl_3NO_3PS$
chemische Bezeichnung	O,O-Dimethyl-O-(3,5,6-trichlor-2-pyridyl)-thiophosphat	O,O-Diethyl-O-(3,5,6-trichlorpyridin-2-yl)-thiophosphat
Strukturformel		

2.1 Wirkungsweise / Anwendung

Beide Substanzen sind Insektizide aus der Gruppe der Thiophosphorsäureester. Sie sind Nervengifte (Acetylcholinesterasehemmer) und wirken als Kontakt-, Frass- und Atemgifte. Bei der Anwendung sind sich die beiden Substanzen ähnlich und wirken nicht systemisch.

Chlorpyrifos-methyl wird bei verschiedenen landwirtschaftlichen Kulturen gebraucht (beispielsweise bei Getreide, Raps, Baumwolle, Obst, Reben, Gemüse, Nüsse, Zierpflanzen, siehe Tabelle 2). Es wird auch für die Saatgutbehandlung verwendet (US EPA 2000). Zudem wird es gegen Haushalts- und Vorratsschädlinge und in

Kornspeichern und Lagerhallen zur Schädlingsbekämpfung eingesetzt (siehe Tab. 2). Die Anwendung von Chlorpyrifos-methyl als Pflanzenschutzmittel ist in der Schweiz und in 17 Europäischen Ländern erlaubt (EU Pesticides Database). Deutschland hat derzeit keine Genehmigung für Chlorpyrifos-methyl erteilt.

Chlorpyrifos hat ein breites Wirkungsspektrum und wird in der Landwirtschaft gegen Boden- und Pflanzenschädlinge, zur Saatgutbeizung und gegen Lagerschädlinge im Vorratsschutz eingesetzt. Ausserdem wird es zur Bekämpfung von Ektoparasiten an Tieren und als Stallspritzmittel verwendet (siehe Tab. 2). Es wird zudem zur Moskitobekämpfung eingesetzt und bis 2000 war es in den USA als Behandlung für Innenräume zugelassen. Chlorpyrifos findet auch eine Anwendung in der Forstwirtschaft beispielsweise gegen den Borkenkäfer bei lagerndem Holz im Wald. In der Schweiz wird Chlorpyrifos für den Acker-, Obst- und Weinbau genutzt. In der EU gilt seit 2005 eine Zulassung für Chlorpyrifos. Auf nationaler Ebene ist es in 20 EU-Staaten zugelassen (EU Pesticides Database). In Deutschland sind chlorpyrifoshaltige Pflanzenschutzmittel zugelassen, während chlorpyrifoshaltige Biozidprodukte seit 2008 nicht mehr vertrieben werden dürfen (BfR 2012). Der Unterschied zwischen Bioziden und Pflanzenschutzmitteln ist, dass Biozide die Gesundheit und die Produkte des Menschen schützen (Anwendung auf Mensch oder sein Haus), während Pflanzenschutzmittel Pflanzen schützen (Anwendung im Feld, Gewächshaus und Lager).

Tabelle 2: Übersicht Anwendung

Anwendung	Chlorpyrifos-methyl	Chlorpyrifos
Pflanzenbau		
bei Nutzpflanzen (Spritzebrühe) (Obst-, Wein-, Gemüse- und Feldbau, Zierpflanzen)	x	x
im Boden (Ködergranulat) (Gemüse- und Feldbau, Zierpflanzen)	keine Anwendung	x
auf Saatgut (Beizung)	x	x
Lager		
Im Lager (Vorratsschutz)	x	x
Tierhaltung		
Bei Nutztiere (Ektoparasiten)	keine Anwendung	x
Im Stall (Spritzebrühe gegen Ektoparasiten)	keine Anwendung	x

weitere		
Im Haushalt (Haushaltsschädlinge)	x	x
Auf Grünflächen zur Bekämpfung von Schädlingen oder Moskitos (Golfplätze, Wohn- und Industriegebiete)	keine Anwendung	x
Leder und Felle	keine Anwendung	x
Forstwirtschaft (Holzschädlinge)	keine Anwendung	x
Bau (Hausfassaden, Zäune)	keine Anwendung	x

2.2 Einsatz im Feld

Die beiden Substanzen kommen in der Schweiz im Feld bei ähnlichen Kulturen zum Einsatz (siehe Tab. 2). Die Pflanzen werden vor oder nach der Blüte behandelt und der Wirkstoff darf nicht mit blühenden oder Honigtau aufweisenden Pflanzen in Berührung kommen (z.B. Kulturen, Einsaaten, Unkräutern, Nachbarkulturen, Hecken).

In der Schweiz wird **Chlorpyrifos-methyl** im Feld ausschliesslich als Spritzmittel für den Pflanzenschutz eingesetzt. Es gilt eine Wartefrist von 3 Wochen (Bsp. Spritzmittel Pyrinex M22: Gehalt Chlorpyrifos-methyl: 225 g/l; Konzentration: 0.2% Aufwandmenge: 3.2 l/ha) (Pflanzenschutzmittelverzeichnis BLW).

Chlorpyrifos wird entweder direkt auf die Pflanzen gesprüht, oder (im Gegensatz zu Chlorpyrifos-methyl) in Granulatform als Bodenapplikation angewendet. Die Wartefristen für die Ernte sind ähnlich wie bei Chlorpyrifos-methyl und betragen 2 bis 3 Wochen (Die Anwendungskonzentrationen betragen beim Granulat z.B. Blocade: Chlorpyrifos: 1.5%; 30-50kg/ha und bei Suspensionen z. B. Pyrinex: Chlorpyrifos 23%; 0.15-3% auf 2.4 – 3 l/ha) (Pflanzenschutzmittelverzeichnis BLW).

2.3 Einsatz im Vorratsschutz

Die beiden Substanzen werden im Vorratsschutz sehr ähnlich angewendet. In der Schweiz und der EU ist nur die Behandlung von Leerräumen bewilligt.

Chlorpyrifos-methyl wird im Vorratsschutz für verschiedene Zwecke gebraucht. In zahlreichen Ländern wird es als Lagerschutzbehandlung direkt auf das Getreide (Weizen, Mais, Haferflocken, Gerste, Reis, Roggen) aufgetragen (z. B. in den USA, Reldan Grain Protector 10 g/t, UK Reldan 22 4.95g/t) (Berry 2006). Eine weitere Anwendungsform ist die Behandlung von leeren Lagerhallen und Kornspeichern (US EPA 2000). Chlorpyrifos-methyl wird in leeren Lagerräumen in der Dampfphase appliziert. Es besteht keine Wartezeit für die Einlagerung der Waren, die Räume müssen nur ausreichend belüftet werden.

Chlorpyrifos wird im Vorratsschutz auch als Schädlingsbekämpfungsmittel direkt auf dem Getreide (z. B. in Indien (Kaushik 2016)) und in leeren Lagerhallen und Kornspeichern angewendet. Soweit bekannt gibt es auch hier keine Wartezeit nach der Anwendung.

In Tabelle 3 sind die Mengen verschiedener, in England verwendeter Vorratsschutzmittel dargestellt. Der Anteil von Chlorpyrifos-methyl nahm in den Silos auf Bauernhöfen von 1990-2002 knapp um die Hälfte zu, während der Verbrauch in kommerziellen Silos sehr stark abgenommen hat. Die Abnahme lässt sich dadurch erklären, dass Phosphin als Ersatz gebraucht wurde, weil dieses «keine Rückstände» verursacht (Berry 2006).

Tabelle 3: Anwendung von Chlorpyrifos-methyl und anderen Vorratsschutzmitteln in England. Mengenangaben in kg (Berry 2006).

A) Silos auf Bauernhöfen	Saison 1990/91	Saison 2002/03
Gesamt	14968	13876
Chlorpyrifos-methyl	1120	1658
Pirimiphos-methyl	11270	8310
Phosphin	26	1824
Methylbromid	0	1608
B) Kommerzielle Silos	Saison 1985/86	Saison 2002/03
Gesamt	28746	3492
Chlorpyrifos-methyl	2280	79
Pirimiphos-methyl	5770	2218
Phosphin	41	824
Methylbromid	2879	334

3. Rückstände

3.1 Rückstände bei der Spritz-Anwendung auf dem Feld

In einer Studie der EFSA 2017 wurde in der ersten Woche nach der Blattanwendung im Feld eine rapide Abnahme von **Chlorpyrifos-methyl** festgestellt, die Blattapplikation geht nach 10 – 14 Tagen primär durch Verflüchtigung verloren (Christensen et al. 2009). Nur ein ganz geringer Teil wird in die Pflanze aufgenommen und ist langsamer

abbaubar. Das Stoffwechsellmuster nach der Blattapplikation ist bei allen untersuchten Pflanzengruppen ähnlich. Es handelt sich um die Hydrolyse der Thiophosphatgruppe zu 3,5,6-TCP, die dann leicht konjugiert wird. Der gefundene Hauptrückstand bestand aus Chlorpyrifos-methyl, zusätzlich wurden auch der Metabolit 3,5,6-Trichloropyridinol (3,5,6-TCP) und polare Metaboliten gefunden (EFSA 2017b). Chlorpyrifos-methyl wird nicht durch die Wurzeln aufgenommen.

Nach der Anwendung von **Chlorpyrifos** im Feld bestehen die Hauptbestandteile der Rückstände aus Chlorpyrifos, aus dem Metabolit 3,5,6-Trichloropyridinol (3,5,6-TCP) und seinen Konjugaten. In der Studie von Angioni et al. 2012 wurden bei Tomaten die Chlorpyrifos-Rückstände nach Anwendung auf dem Feld gemessen. Direkt nach der Anwendung fanden sich 0.49 mg/kg Chlorpyrifos und nach 21 Tagen wurden noch 0.08 mg/kg Rückstände gefunden (die Halbwertszeit direkt nach der Applikation betrug 6.9 Tage; Rückgang um den Faktor 6 innerhalb von 3 Wochen).

3.2 Rückstände bei der Anwendung von Granulat im Boden

Der Abbau von **Chlorpyrifos** wurde nicht für die Bodenbehandlung untersucht, hier sind weitere Studien erforderlich (EFSA 2017a). Wir vermuten, dass diese Anwendungsform kaum Rückstände verursacht.

3.3 Rückstände bei direkter Anwendung im Lager

Die direkte Anwendung ist heute weder in der Schweiz noch in der EU zugelassen.

Die empfohlene Dosis bei der direkten Anwendung von **Chlorpyrifos-methyl** auf Getreide beträgt 2.2- 4.5 g aktiver Wirkstoff/Tonne Getreide (je nach Land). Nach der direkten Anwendung wurden gemäss FAO Rückstände zwischen 1.6 - 4.7 mg/kg gefunden (FAO 2009). In der Studie von Fleurat et al. 1998 wurden Rückstände von knapp 1 mg/kg nachgewiesen. Die gefundenen Rückstände setzen sich aus 33-45% Chlorpyrifos-methyl, 19-39% 3,5,6-TCP und einem zusätzlichen Metabolit 19-24% Demethyl Chlorpyrifos-methyl (DEM) zusammen, dieser fand sich nicht auf der Anwendung im Feld (EFSA 2017b).

Beim **Chlorpyrifos** beträgt die empfohlene Dosis bei der direkten Anwendung z. B. in den USA beim Insektizid Reldan Grain Protector: 10 g/t. Zu Rückständen nach der direkten Anwendung von Chlorpyrifos sind keine Daten vorhanden.

In vier Verarbeitungsstudien wurde die Verteilung der Rückstände im Weizenkorn untersucht. **Chlorpyrifos-methyl**: Die Weizenkörner wurden mit 1.25 - 5 g ai/t (= 1.25-5 mg/kg) Chlorpyrifos-methyl behandelt und nach 6 Monaten auf Rückstände untersucht. In Tabelle 4 sind die «processing factors»¹ abgebildet, es ist ersichtlich dass sich Chlorpyrifos-methyl stärker in der Getreidehülle (Kleie) als im Innern des Getreidekorns anreichert (Balnova 2006). Die Rückstände nahmen im Weissmehl, Weissbrot und

¹ Processing factor: Konzentration im Endprodukt im Vergleich zum Ausgangsprodukt (hier ganze Weizenkörner)

Vollkornbrot ab und blieben im Vollkornmehl gleich. In den Weizenkeimen und der Kleie war der Gehalt erhöht (FAO 2009). Auch **Chlorpyrifos** lagert sich stärker in der Getreidehülle als im Innern des Korns an. Es wurden die Ergebnisse aus zwei Studien zusammengefasst und untenstehende «processing factors» für Weizen errechnet (BfR 2017). Die Resultate zeigen, dass die Chlorpyrifoskonzentrationen in der Kleie stark erhöht sind und den «processing factors» von Chlorpyrifos-methyl gleichen (Tab. 4).

Tabelle 4: Verarbeitungsfaktoren («processing factors») für Weizen und Weizenprodukte

	Chlorpyrifos-methyl	Chlorpyrifos
Kleie	2.45	3.02
Keimling	1.9	-
Vollkornmehl	1.0	1.0
Vollkornbrot	0.48	0.57
Weissmehl	0.25	0.35
Weissbrot	0.05	0.31

3.4 Rückstände bei Leerraumbehandlung

Bei der Leerraumbehandlung mit **Chlorpyrifos-methyl** gegen Vorratsschädlinge wird beispielsweise Reldan 2E angewendet. Die Dosierung beträgt 45 g/100 m². Nach der Anwendung wird keine konkrete Wartezeit vorgeschrieben, der Raum darf aber erst betreten werden, nachdem er gut belüftet wurde. Bei korrekter Anwendung sollten die Leerraumbehandlungen keine Rückstände verursachen. Bei mangelhafter Sorgfalt sind jedoch Rückstände möglich. Auch **Chlorpyrifos** wird gegen Vorratsschädlinge in leeren Lagerräumen benutzt (Bsp. Agritox). Die Dosierung beträgt 48 g/ 200 m² (in 10 l Wasser, 1%), die Emulsion wird auf leere Wandflächen gespritzt. Bei korrekter Anwendung sollten auch hier keine Rückstände verursacht werden.

3.5 Rückstände in tierischen Produkten

Bei Rückständen in tierischen Produkten unterscheiden sich die beiden Substanzen. In Tieren wurden höhere Rückstandswerte von Chlorpyrifos als von Chlorpyrifos-methyl nachgewiesen. Die Untersuchungen beziehen sich auf die Verfütterung von Futtermitteln wie Getreide, welche Rückstände von Chlorpyrifos-methyl oder Chlorpyrifos beinhalten, und nicht auf veterinärmedizinische Anwendungen.

Bei Tierstudien wurde herausgefunden, dass **Chlorpyrifos-methyl** schnell absorbiert wurde und die Ausscheidung hauptsächlich über Urin erfolgte. Chlorpyrifos-methyl

und DEM werden nur in geringen Mengen (< 1 mg/kg) mit wenig Anzeichen einer Akkumulation in Fleischgewebe, Eiern und in Vollmilch eingelagert (EFSA 2017b).

Bei Tierversuchen mit unterschiedlichen Arten wurde **Chlorpyrifos** schnell resorbiert und die Ausscheidung erfolgte hauptsächlich über den Urin. Bei Ziegen dagegen wurden 79-89 % der verabreichten Gesamtdosis in den Exkrementen als 3,5,6-TCP und etwa 2 % in Milch und Geweben gefunden. Bei Hühnern wurden 88-95 % der verabreichten Gesamtdosis in den Exkrementen ausgeschieden und bestanden hauptsächlich aus 3,5,6-TCP.

3.6 Abbauege und Abbauraten

Chlorpyrifos-methyl: Der primäre Abbauege ist die Umwandlung in 3,5,6-Trichlorpyridin-2-ol, welches anschliessend weiter abgebaut wird. In der Lagerhaltung bildet sich zudem sich der Metabolit Demethyl Chlorpyrifos-methyl (DEM).

Chlorpyrifos: Der Abbauege gleicht dem von Chlorpyrifos-methyl. Das wichtigste Abbauprodukt ist Desethylchlorpyrifos (EFSA 2017a).

Die Abbauraten von Chlorpyrifos-methyl und Chlorpyrifos sind ähnlich. Es sind jedoch keine vergleichenden Studien zu den Abbauraten vorhanden.

Abbau auf Pflanzen

Chlorpyrifos-methyl: Verhält sich im Abbau auf der Pflanze ähnlich wie Chlorpyrifos.

Chlorpyrifos: Der Abbau wird durch UV-Licht gefördert und kann deshalb als schnell bezeichnet werden. Die Studien zeigen auch deutlich, dass Chlorpyrifos leicht abgebaut wird, wenn es hydrolytischen Bedingungen ausgesetzt ist. Typische Halbwertszeiten:

- in einem Treibhaus DT₅₀ 6.9 Tage (Angioni et al. 2012)
- im offenen Feld weniger als DT₅₀ 2 Tage (Gouzy et al., 2005)

Abbau im Boden

Es spielen verschiedene Faktoren eine Rolle: Je nach Applikationsrate, Bodentyp, Klima und weiteren Konditionen liegen die Abbauraten zwischen 7 und 120 Tagen. Chlorpyrifos ist in Böden mit höherem pH-Wert weniger beständig (Christensen et al. 2009).

- Wenn Chlorpyrifos oberflächlich auf den Boden appliziert wird ist es leicht abbaubar und hat eine Halbwertszeit von 7-15 Tagen (Gouzy et al., 2005)
- Wenn es hingegen in den Boden eingearbeitet wird ist es eher mässig abbaubar, die Halbwertszeit beträgt 33-56 Tage (1-2 Monate)

Für Chlorpyrifos-methyl ist die Abbaurate ähnlich (DT₉₀ 47 Tage) (EFSA 2017b).

Abbau im Lager

Chlorpyrifos-methyl: Während der Lagerung nimmt die Abbaurate von Chlorpyrifos-methyl in Getreide mit der Dauer der Lagerung, der Temperatur- und der Feuchtigkeit zu. Chlorpyrifos-methyl wird in der Dampfphase in den Lagerhallen aufgetragen und nach der Belüftung des Raumes kann ohne Wartezeit die Ware eingelagert werden. Das zeigt, wie schnell es wieder verdampft.

Chlorpyrifos-methyl besitzt bei der Getreidelagerung folgende Abbaurate (bei 13.5 % Feuchtigkeit; siehe Fleurat et al. 1998):

- Bei 30 °C beträgt die Halbwertszeit DT_{50} ² 85 Tage (knapp 3 Monate).
- Bei 23 °C beträgt die Halbwertszeit DT_{50} länger als 5 Monate.
- Bei 16 °C beträgt die Halbwertszeit DT_{50} über 9 Monate.

Ausserdem unterscheiden sich die Halbwertszeiten auf Getreide und Mais, da sich ihre Oberflächenbeschaffenheit und die chemisch-physikalischen Eigenschaften stark unterscheiden.

Chlorpyrifos: In der Studie von Zhao et al. 2014 wurde während der Lagerung von Sojabohnen bei 20 °C eine Halbwertszeit DT_{50} von 99 Tagen (über 3 Monate) ermittelt. Die Abbaurate von Chlorpyrifos und seinem Metaboliten 3,5,6-Trichloropyridinol (TCP), beträgt DT_{90} 248 bzw. 319 Tagen (ca. 8 bzw. 10 Monate) (EFSA 2017a).

Abbau bei der Verarbeitung

Der Abbau von **Chlorpyrifos-methyl** nimmt mit zunehmender Temperatur zu (EFSA 2017b):

- 25 % degradiert durch Pasteurisierung
- 80 % degradiert durch Sieden/Brauen/Backen
- 100 % degradiert durch Sterilisation

Durch die Verarbeitung bauen sich **Chlorpyrifos**-Rückstände hauptsächlich in Desethylchlorpyrifos ab, wenn sie den üblichen hydrolytischen Bedingungen unterliegen. Der Abbau von Chlorpyrifos nimmt mit der Temperatur zu (EFSA 2017a):

- 24 % degradiert durch Pasteurisierung
- 70 % degradiert durch Sieden/Brauen/Backen
- 98 % degradiert durch Sterilisation.

In einer Studie von Yongtao et al. 2013 wurden Chlorpyrifos-Rückstände bei der Verarbeitung von Tomaten zu eingemachter Tomatenpaste untersucht, dabei sank die

² DT_{50} : Halbwertszeit, diese bezeichnet die Geschwindigkeit des Abbaus von Pflanzenschutzmitteln in der Umwelt. DT = *dissipation time/ disappearance time (auflösen/ verschwinden)* 50 = Reduktion der ursprünglich vorhandenen Menge um 50%.

Konzentration von Chlorpyrifos und 3,5,6-TCP-Rückständen durch die Verarbeitung (Erhitzung und Sterilisation) signifikant. Der Wasch- und Schälprozess reduzierte die Rückstände von Chlorpyrifos und 3,5,6-TCP um rund 90 % bzw. 50 %, während die Menge an 3,5,6-TCP während des Waschprozesses unverändert blieb.

3.7 Kontaminationswege

Kontaminationen von **Chlorpyrifos-methyl** und **Chlorpyrifos** können sowohl auf dem Feld durch Abdrift als auch in der Lagerhaltung durch unsachgerechte Leerraumbearbeitungen geschehen. Hierbei ist aber zu berücksichtigen, dass das Risiko einer Kontamination im Lager durch eine gute Belüftung der Waren reduziert werden kann.

3.8 Höchstwerte

In der untenstehenden Tabelle 5 sind die unterschiedlichen Grenzwerte Europas und der Schweiz für Getreidekörner aufgelistet (EU Pesticides Database). Wir konnten nicht eruieren, weshalb für Gerste höhere Höchstwerte gelten (möglicherweise hängt es damit zusammen, dass Malz geröstet wird, wobei sich die Substanzen abbauen).

Tabelle 5: Höchstwerte von Chlorpyrifos-methyl und Chlorpyrifos

	Chlorpyrifos-methyl	Chlorpyrifos
Höchstwert (CH & EU) für alle Getreide ausser Gerste	3 mg/kg	0.05 mg/kg
Höchstwert (CH & EU) für Gerste	3 mg/kg	0.2 mg/kg
ADI ³	0.01 mg/kg	0.001 mg/kg

3.9 Typische Rückstandswerte

Pesticides online – alle Kulturen

In der Rückstandsdatenbank Pesticides Online sind Rückstandsfälle auf verschiedenen Lebensmitteln verzeichnet (Tab. 6). Einige davon sind lagerbar, so dass Kontaminationen im Feld oder im Lager möglich sind (Getreide, Ölsaaten, Gewürze). Andere sind nicht lagerbar, so dass nur Kontaminationen im Feld möglich sind. Der weitaus grösste Teil der Fälle betrifft Lebensmittel, welche nicht gelagert werden. Es sind zudem mehr Chlorpyrifos-Rückstandsfälle als Chlorpyrifos-methyl Fälle zu beobachten.

³ ADI: Acceptable Daily Intake: Die **erlaubte Tagesdosis** bezeichnet die Dosis einer Substanz, die bei lebenslanger täglicher Einnahme als medizinisch unbedenklich betrachtet wird.

Tabelle 6: Anzahl Rückstandsfälle durch Lagerschutz vs. Rückstandsfälle auf dem Feld.

	Anzahl Fälle Chlorpyrifos-methyl	Anzahl Fälle Chlorpyrifos
Kontamination durch Lagerschutz oder im Feld möglich		
Getreide	87	79
- davon Weizen	51	16
Ölsaaten	14	33
Gewürze	11	156
Nur Kontamination im Feld möglich		
Gemüse	257	1519
Früchte	716	4237
- davon Äpfel	60	395

Pesticides online – Weizen

Für Weizen wurden die Werte von 2003 bis 2015 genauer analysiert (Tab. 7). Bei **konventionellem Weizen** wurde Chlorpyrifos-methyl im Bereich 0.001 – 0.083 mg/kg und Chlorpyrifos im Bereich 0.003 – 0.09 mg/kg nachgewiesen. Von Chlorpyrifos-methyl wurden deutlich mehr Rückstandsfälle gefunden als beim Chlorpyrifos, und der Median ist deutlich höher. Von **Bioweizen** sind viel weniger Rückstandsfälle verzeichnet, der Median ist jedoch ähnlich hoch wie bei konventionellem Weizen. **Dies ist ein deutlicher Hinweis darauf, dass diese Rückstände vermutlich nicht durch Anwendungen im Feld sondern durch Kontamination im Lager verursacht sind.**

Tabelle 7: Anzahl Rückstandsfälle in Weizen aus der Pesticides Online Datenbank

	Chlorpyrifos-methyl		Chlorpyrifos	
	Treffer	Median	Treffer	Median
Weizen	51	0.046 mg/kg	16	0.011 mg/kg
davon Bio	2	0.038 mg/kg	4	0.012 mg/kg

Rückstandsfälle von Bio Suisse

Bei den Bio Suisse Rückstandsfällen wurde in den Jahren 2013 – 2017 zwei Mal Chlorpyrifos-methyl und 14 Mal Chlorpyrifos nachgewiesen. Die Rückstandswerte befanden sich bei **Chlorpyrifos-methyl** zwischen 0.012 und 0.018 mg/kg und bei **Chlorpyrifos** zwischen 0.007 bis 0.021 mg/kg. Dabei waren ganz unterschiedliche Kulturen betroffen. Bei Chlorpyrifos-methyl waren es Gelbsenfsaat und Petersilie und bei Chlorpyrifos Dinkel, Leinsaat, Peperoni, Rosmarin, 2 x Petersilie, Minze, Himbeerblätter, Hibiskusblüten, Knoblauchpulver, Paprika, Kurkuma, Zimt und Orangenöl.

Bei Kulturen, die nicht in die Lagerhaltung kommen, ist die unbeabsichtigte Kontamination am ehesten der Abdrift geschuldet, wie beispielsweise beim Feldanbau von Gemüse und Früchten. Davon zu unterscheiden sind Waren, die zur Lagerung aufbewahrt werden und auch durch den Lagerschutz kontaminiert werden können, wie z. B. Getreide, Ölsaaten, getrocknete Kräuter und Gewürze. Bei den Bio Suisse Rückstandsfällen kann hier die zusätzliche Kontamination durch den Lagerschutz eine mögliche Erklärung sein.

4. Diskussion

4.1 Chlorpyrifos und Chlorpyrifos-methyl

Chlorpyrifos und Chlorpyrifos-methyl haben eine ähnliche Wirkung, werden ähnlich eingesetzt und bauen sich ähnlich schnell ab. Bei der Qualitätssicherung von Bioprodukten sind sie deshalb ähnlich einzuschätzen und werden hier gemeinsam diskutiert.

4.2 Kontaminationen aus Anwendung auf dem Feld

Kontaminationen aus der Anwendung **als Spritzmittel** auf dem Feld sind grundsätzlich möglich. Aus dem häufigen Vorkommen von Rückständen bei frischem Obst und Gemüse muss geschlossen werden, dass dieser Kontaminationsweg eine wichtige Bedeutung hat. Allerdings bauen sich beide Substanzen unter Feldbedingungen schnell ab, und werden nicht von Pflanzen aufgenommen. Bei Rückständen auf Bioprodukten dürfte Abdrift die häufigste Ursache sein.

Die Anwendung von **Ködergranulat** ist in Bezug auf Rückstände nicht relevant.

4.3 Kontamination aus Anwendung im Lager

Die Rückstandsdaten für Weizen deuten darauf hin, dass zumindest bei Getreide Kontamination aus der Leerraumbehandlung die wichtigste Ursache für Rückstände ist. Bei korrekter Leerraumbehandlung (inkl. anschliessender Lüftung) sollte es eigentlich nicht zu solchen Rückständen kommen. Wir vermuten deshalb, dass nicht immer genügende Vorsicht walten gelassen wird, und beispielsweise ungenügend gelüftet wird.

Nachdem Leerräume behandelt werden, verdunsten die Rückstände bei guter Belüftung des Raumes relativ schnell (für die Einlagerung der Ware wird keine Wartezeit vorgeschrieben). Kontaminationen der Ware sollten bei korrekter Behandlung somit ausgeschlossen werden können. Dies betrifft insbesondere offene Anlageteile wie Förderbändern, wo die Belüftung sehr gut ist. In geschlossenen Silozellen ist das Risiko von Rückständen hingegen grösser. Die Abbauraten von Chlorpyrifos im Lager liegen bei einer Halbwertszeit von rund 3 Monaten. Somit ist davon auszugehen, dass die Rückstände nicht jahrelang im Warengut bleiben, sondern innerhalb einiger Monate abgebaut werden. Mit einem Lagerjournal der letzten 9 Monate kann das Problem somit gut zurückverfolgt werden. Da in der Schweiz und der EU nur Leerraumbehandlungen erlaubt sind, ist bei Ware aus diesem Raum immer von einer Kontamination (durch ungenügende Sorgfalt) und nicht von einer direkten Anwendung auszugehen.

Je nach Temperatur und Feuchtigkeitsgehalt bei der Lagerung von behandelter Ware, werden die Rückstände schneller oder langsamer abgebaut.

4.4 Unterscheidung der Ursachen

Die statistischen Daten zeigen klar, dass Kontaminationen sowohl im Feld als auch im Lager vorkommen können. Auf Grund der Daten in Tab. 7 kann vermutet werden, dass Kontaminationen durch Leerraumbehandlungen in der Regel im Bereich von 0.01 – 0.05 mg/kg liegen. Leider gibt es jedoch kein sicheres Kriterium, um im Einzelfall zwischen diesen beiden Ursachen entscheiden zu können. Somit muss weiterhin auf die üblichen Abklärungen bei Rückstandsfällen zurückgegriffen werden.

5. Literatur

- Balinova, A., Mladenova, R., Obrentchev, D. (2006): Effect of grain storage and processing on chlorpyrifos-methyl and pirimiphos-methyl residues in post-harvest-treated wheat with regard to baby food safety requirements. *Food Additives & Contaminants: Part A* 23, 391-397.
- Berry, P., Food Standard Agency FSA (2006): Pesticide Residue Minimisation Crop Guide Cereals.
- BfR - Bundesinstitut für Risikobewertung (2012): Auswirkung geringer pränataler Chlorpyrifos-Dosen auf die Gehirnentwicklung bei Kindern wissenschaftlich fragwürdig. Stellungnahme Nr. 021/2012 des BfR vom 16. Mai 2012.
- BfR – Bundesinstitut für Risikobewertung (2017): BfR-Datensammlung zu Verarbeitungsfaktoren. Aktualisierte Mitteilung Nr. 009/2017 des BfR vom 8. Juni 2017.
- Christensen, K.; Harper, B.; Luukinen, B.; Buhl, K.; Stone, D. (2009): Chlorpyrifos Technical Fact Sheet. National Pesticide Information Center, Oregon State University Extension Services.
- EFSA (2017a): Review of the existing maximum residue levels for chlorpyrifos according to Article 12 of Regulation (EC) No 396/2005. *EFSA Journal*.
- EFSA (2017b): Review of the existing maximum residue levels for chlorpyrifos-methyl according to Article 12 of Regulation (EC) No 396/2005. *EFSA Journal*.
- FAO (2009): Pesticides Residues in Food 2009. FAO/WHO, Rome.

Fleurat-Lessard, F., Vidal M.L., Budzinski H. (1998): Modelling Biological Efficacy Decrease and Rate of Degradation of Chlorpyrifos-methyl on Wheat Stored under Controlled Conditions. *Journal of Stored Products Research* Vol. 34, No. 4, pp. 341-351.

Gouzy, A., Farret, R., Le Gall, A.C. (2005): Détermination des pesticides à surveiller dans le compartiment aérien: approche par hiérarchisation, Rapport INERIS n° DRC – 05 – 45936 – 95 – AGo.

US EPA - United States Environmental Protection Agency (2000): Chlorpyrifos-Methyl Facts.