

Rückstandsrisiko durch Phosphonsäure und Phosphonate in Reinigungs- und Desinfektionsmitteln



Marlene Milan, Bernhard Speiser, Regula Bickel

9. 1. 2020

Erstellt im Auftrag von Bio Suisse



Inhaltsverzeichnis

1. Hintergrund und Fragestellung	1
2. Methoden.....	2
3. Systematik der Phosphonate	2
4. Vorkommen von Phosphonaten in RuD-Produkten.....	2
4.1 Spuren von Phosphonsäure aus dem Herstellungsprozess.....	3
5. Risikoabschätzung.....	4
5.1 Quantitative Überlegungen	4
5.2 Potenzielle Übertragungswege von RuD-Produkten auf Bioprodukte	4
5.3 Abbau der Organophosphonsäuren und ihrer Salze	5
5.4 Analytik der Phosphonate	6
6. Zusammenfassung und Schlussfolgerungen	6
7. Literatur.....	7
Anhang I: Grobe Abschätzung des H₃PO₃-Gehaltes in RuD-Produkten	1
Anhang II: Vergleich H₃PO₃-Gehalt von Pflanzenschutzmitteln und RuD-Produkten	2

I. Hintergrund und Fragestellung

Rückstände der «einfachen Phosphonsäure» (H_3PO_3 ; in diesem Bericht als Phosphonsäure bezeichnet) kommen in verschiedensten Bioprodukten aus unterschiedlichen Ländern vor und sind vergleichsweise häufig. Im Jahr 2017 waren sie die zweithäufigsten Rückstände bei Bioprodukten (EFSA 2019). Gemäss der letzten Ausgabe des Ökomonitoring Baden-Württemberg nimmt ihre Häufigkeit jedoch ab (Ministerium für Ländlichen Raum und Verbraucherschutz Baden-Württemberg 2018).

Im Pflanzenschutz wird die Phosphonsäure immer in neutralisierter Form angewendet. Am häufigsten in Form des Kaliumsalzes (Kaliumphosphonat). Zur Gruppe der Phosphonsäuren gehört auch das als Fungizid eingesetzte Fosetyl. In Pflanzen wird dieses zu Phosphonsäure abgebaut. Die europäische Rückstandsdefinition legt deshalb fest, dass Rückstände der Phosphonsäure in Äquivalente von Fosetyl umgerechnet und mit allfälligen Rückständen von Fosetyl zusammengezählt werden. Dieser Wert wird als «Fosetyl, Summe» bezeichnet. In den genannten Berichten ist deshalb von Nachweisen von Fosetyl die Rede, obwohl bei Bioprodukten in aller Regel lediglich Phosphonsäure und kein Fosetyl nachgewiesen wird. Falls Fosetyl als Rückstand nachgewiesen wurde, so ist von der Anwendung eines fosetyl-haltigen Pflanzenschutzmittels auszugehen. Falls ausschliesslich Phosphonsäure nachgewiesen wurde, so ist eher von der Anwendung von Phosphonat auszugehen. Dies kann in Form von Pflanzenstärkungsmitteln, Pflanzenschutzmitteln oder Düngern geschehen sein, welche Phosphonat enthalten.

Da in manchen Reinigungs- und Desinfektionsmitteln (RuD) Phosphonsäuren oder ihre Salze vorkommen stellt sich die Frage, ob auch solche Produkte eine Ursache für Rückstände von Phosphonsäure sein können. Ziel dieser Studie ist es, dieses Risiko abzuklären. Dabei stellen sich folgende Fragen:

- Welche Phosphonsäuren/Phosphonate werden in welchen Reinigungs- und Desinfektionsmitteln (RuD) zu welchem Zweck eingesetzt?
- Welche Mengen dieser Phosphonsäuren/Phosphonate werden in RuD eingesetzt?
- Welche Ausgangssubstanzen werden bei der Herstellung der Phosphonsäuren/Phosphonate in RuD eingesetzt?
- Handelt es sich bei den in RuD eingesetzten Phosphonsäuren/Phosphonaten um die gleiche Gruppe wie bei den beiden PSM-Wirkstoffen Kaliumphosphonat und Fosetyl-Al?
- Welche Mengen dieser Phosphonsäuren/Phosphonate sind gemäß Anwendungsempfehlung auf Etiketten in der Anwendungsdosierung zu erwarten?
- Welche Übertragungswege sind denkbar, bei denen es zu Phosphonat bzw. Phosphonsäurerückständen in Bioprodukten kommen kann?
- Welche RuD Produkte sind hinsichtlich Rückstandsrisiko in Endprodukt als besonders kritisch einzustufen?

- Gibt es bei diesen potenziellen Eintragungswegen bereits Risikominimierungsstrategien?

2. Methoden

Die angeführten Fragestellungen wurden mittels Literaturrecherche erarbeitet. Ergänzend wurden telefonisch Experten und Expertinnen des Bundesverbandes Naturkost Naturwaren (BNN) zu ihrem Stand des Wissens und öffentlich verfügbaren Informationen und Daten befragt. Weiter wurden telefonische Gespräche mit einem Herstellbetrieb von Reinigungs- und Desinfektionsmitteln, einem Phosphonathersteller und drei Laborvertretern und –vertreterinnen geführt. Aus Gründen der Vertraulichkeit können die befragten Vertreter und Vertreterinnen der Unternehmen nicht namentlich genannt werden.

3. Systematik der Phosphonate

Unter dem Begriff «Phosphonate» wird eine Vielzahl an Substanzen mit teilweise sehr unterschiedlichen Eigenschaften zusammengefasst. Aus agronomischer Sicht können sie in zwei Hauptgruppen eingeteilt werden, für welche jedoch keine eingängigen chemischen Begriffe existieren.

Phosphonate mit ausschliesslich O-P Bindungen

Diese Gruppe umfasst die Phosphonsäure (H_3PO_3) sowie deren Salze, insbesondere das Kaliumsalz (K_2HPO_3). Das Fungizid Fosetyl gehört ebenfalls in diese Gruppe. Diese Gruppe umfasst organische und anorganische Stoffe. Die Substanzen wirken fungizid mit einem eigenen, charakteristischen Wirkungsmechanismus, und nur sie werden in der Rückstandsanalytik unter dem Begriff «Fosetyl (Summe)» als Rückstand zusammengefasst.

Phosphonate mit C-P Bindungen

Diese Gruppe umfasst definitionsgemäss ausschliesslich organische Substanzen und wird manchmal auch als «Organophosphonate» bezeichnet. Sie umfasst eine Vielzahl natürlicher und synthetischer Substanzen mit unterschiedlichen Eigenschaften. Es gibt jedoch keine Substanzen mit dem gleichen fungiziden Wirkungsmechanismus wie bei den Phosphonaten mit ausschliesslich O-P Bindungen. Beispiele für diese Substanzen finden sich in Tabelle 1.

4. Vorkommen von Phosphonaten in RuD-Produkten

Bei der Beurteilung von RuD-Produkten für die Betriebsmittelliste hat sich gezeigt, dass einige Produkte Phosphonate enthalten. Es handelt sich dabei ausschliesslich um Phosphonate mit C-P Bindungen. Diese werden beispielsweise als Komplexbildner oder Stabilisator zugegeben werden. Typische Beispiele sind in Tabelle 1 aufgeführt. Die Angaben zum Anteil der Organophosphonsäuren und ihren Salzen in RuD sowie zum

Anwendungsbereich der Mittel stützen sich auf HERA 2004. Die Angaben zum Zweck der Zugabe stützen sich auf eine Studie des Öko-Institut e.V. (2012), Angaben der Hersteller Zschimmer & Schwarz, Julius Hoesch GmbH & Co. KG und eigene Erfahrungen des FiBL.

Tabelle 1: Phosphonsäuren und Phosphonate, die in RuD eingesetzt werden.

Stoff	Anteil in RuD Produkt (%)	Zweck der Zugabe	Anwendungsbereich der RuD-Produkte
HEDP ¹	0,002 - 2%	<ul style="list-style-type: none"> • Komplexbildner • Korrosionsinhibitor • Stabilisator (z.B. für Wasserstoffperoxid) • Wasserenthärter • Ionenaustauscher 	<ul style="list-style-type: none"> • RuD für harte Oberflächen, Cleaning-In-Place-Verfahren • Flächendesinfektionsmittel für Haltungs- und Stallungseinrichtungen • Waschmittel
DTPMP ²	0,002 - 2%	<ul style="list-style-type: none"> • Siehe HEDP 	<ul style="list-style-type: none"> • Reinigungsmittel für harte Oberflächen (Erzeugung und Verarbeitung) • Waschmittel
ATMP ³	0,18 - 0,5%	<ul style="list-style-type: none"> • Siehe HEDP 	<ul style="list-style-type: none"> • Reinigungsmittel für harte Oberflächen • Waschmittel
HEMPA ⁴	keine Angabe	<ul style="list-style-type: none"> • Dispergiermittel 	<ul style="list-style-type: none"> • Reinigungsformulierungen (keine weitere Eingrenzung verfügbar)
PBTC ⁵	keine Angabe	<ul style="list-style-type: none"> • Komplexbildner • Korrosionsinhibitor • Stabilisator 	<ul style="list-style-type: none"> • RuD für harte Oberflächen (Erzeugung und Verarbeitung) • Flächendesinfektionsmittel für Haltungs- und Stallungseinrichtungen

4.1 Spuren von Phosphonsäure aus dem Herstellungsprozess

Viele Organophosphonate können Spuren von Phosphonsäure enthalten, welche auf den Herstellungsprozess zurückzuführen sind. Bei der Herstellung von HEDP entsteht Phosphonsäure, welche in geringen Mengen auch im Endprodukt vorhanden sein kann (1-2 % bezogen auf den HEDP-Gehalt). Für die Herstellung von ATMP, EDTMP,

¹ HEDP: Etidronsäure; 1-Hydroxyethan-(1,1-diphosphonsäure) und ihre Salze. CAS 2809-21-4

² DTPMP: Diethylentriaminpenta (methylenphosphonsäure). CAS 15827-60-8

³ ATMP : Aminotrimethylenphosphonsäure und ihre Salze. CAS 6419-19-8

⁴ HEMPA : [[[2-hydroxyethyl)imino]bis(methylene)]disphosphonsäure. CAS 5995-42-6

⁵ PBTC: 2-Phosphonobutan-1,2,4-tricarbonsäure. CAS 37971-36-1

DTPMP und anderer stickstoffhaltiger Organophosphonate wird Phosphonsäure als Ausgangsmaterial eingesetzt. Aufgrund einer unvollständigen Umwandlung enthalten diese Organophosphonate ebenfalls geringe Mengen an Phosphonsäure (rund 1-3 %). Einzig PBTC enthält keine solchen Verunreinigungen von Phosphonsäure (Zschimmer & Schwarz, 2019).

5. Risikoabschätzung

5.1 Quantitative Überlegungen

Gehalt an Phosphonsäure in Fungiziden

Das Pflanzenschutzmittel «Stamina S» enthält 755 g/l Kaliumphosphonat, was 345 g/l Phosphonsäure entspricht. Je nach Kultur ist eine Anwendungskonzentration von 0.25 – 0.5 % vorgeschrieben. Dies entspricht einem Gehalt von 0.9 – 1.7 g/l Phosphonsäure in der Spritzbrühe.

Gehalt an Phosphonsäure in unverdünnten RuD-Produkten

Wie oben dargestellt enthalten viele Organophosphonate rund 1 – 3 % Phosphonsäure als technisch unvermeidbare Verunreinigung. In die Betriebsmittelliste werden jedoch als Vorsichtsmaßnahme nur Produkte aufgenommen, welche maximal 1 % Organophosphonate enthalten.

Da die Organophosphonate selbst nur rund 0.002 – 2 % der RuD-Produkte ausmachen, kann der Gehalt an Phosphonsäure in diversen RuD-Produkten auf ca 0.4 – 0.6 g/l geschätzt werden, und für Produkte aus der Betriebsmittelliste auf rund 0.2 – 0.4 g/l.

Dem FiBL ist ein Einzelfall eines Reinigungsmittels bekannt, in welchem 1.2 g/l Phosphonsäure nachgewiesen wurden.

Gehalt an Phosphonsäure in verdünnten RuD-Produkten

Für RuD aus der Betriebsmittelliste für Deutschland wird im Mittel eine Anwendungsdosierung von 1,2 % angegeben. Daraus lässt sich ein Gehalt von rund 0,0024 – 0,0048 g/l Phosphonsäure in der anwendungsfertigen Lösung abschätzen. Dieser Gehalt liegt rund 300 – 500 mal tiefer als bei der Spritzbrühe des Fungizides Stamina S. Details zur Kalkulation sind in Anhang I und II zu finden.

5.2 Potenzielle Übertragungswege von RuD-Produkten auf Bioprodukte

Das Rückstandsrisiko hängt direkt mit der Exposition eines Lebensmittels gegenüber dem betroffenen Mittel ab. In dieser Hinsicht unterscheiden sich RuD-Produkte stark von Pflanzenstärkungsmitteln, Pflanzenschutzmitteln und Düngern.

Pflanzenstärkungsmittel, Pflanzenschutzmittel und Dünger werden in der Regel direkt auf Nutzpflanzen oder auf den Boden ausgebracht. Die Aufnahme durch die Pflanze ist

in vielen Fällen gewollt, und die Anwendungsform, der Zeitpunkt und die Dosierung werden entsprechend gewählt. Zwischen Anwendung und Ernte liegen oft grössere Zeiträume, in denen das Produkt ausgewaschen und/oder abgebaut wird, so dass sich das Rückstandsrisiko verringert.

RuD werden weder normalerweise weder auf Pflanzen noch auf den Boden ausgebracht. Beim Einsatz in Ställen, Transport und Lagerung besteht kaum ein Rückstandsrisiko. Ein Risiko besteht allenfalls bei der Reinigung von Bewässerungsinstallationen, da hier ein anschliessender Eintrag in die Kulturen möglich ist.

In der Lebensmittelverarbeitung werden RuD auch bei Oberflächen mit Lebensmittelkontakt eingesetzt. In diesem Fall besteht theoretisch ein Risiko. In der Praxis wird dieses jedoch vermieden, indem die Oberfläche nach der Anwendung solcher Mittel genügend mit Wasser gespült wird, um die RuD-Produkte vollständig zu beseitigen. Sofern diese Nachreinigung fachgerecht erfolgt, sollten keine Rückstände auftreten. Unternehmen der Lebensmittelverarbeitung besitzen betriebseigene Richtlinien zur Qualitätssicherung, welche alle notwendigen Vorsorgemassnahmen inklusive solche Nachreinigungen regeln. In der Hofverarbeitung ist die Qualitätssicherung nicht so stark formalisiert, so dass hier eher ein Risiko bestehen könnte.

Da Organophosphonate bei zahlreichen RuD-Produkten für die Tierhaltung, den Pflanzenbau und die Verarbeitung vorkommen (Details siehe Tabelle 1) sind vielfältige potenzielle Eintragspfade für Phosphonsäure auf Bioprodukte denkbar. Bei Rückstandsfällen muss im Einzelfall abgeklärt werden, ob die Massnahmen zur Verhinderung einer Übertragung genügend waren. Ein besonderes Risiko sehen wir in der Hofverarbeitung bei Oberflächen mit Lebensmittelkontakt und bei Bewässerungsinstallationen.

5.3 Abbau der Organophosphonsäuren und ihrer Salze

Die in RuD eingesetzten Organophosphonate werden zu Phosphaten/Phosphorsäure abgebaut (Zschimmer & Schwarz, 2019; HERA, 2004, p.19). Die befragten Experten und Expertinnen gehen *nicht* davon aus, dass es im Zuge des Abbauprozesses auch zur Freisetzung von Phosphonsäure kommt. Sie argumentieren dabei wie folgt:

- Beim Abbau der Stoffe kommt es zur Spaltung der C-P Bindung
- Aufgrund der hohen Affinität des Phosphors zu Sauerstoff ist eine Bindung von Wasserstoff unter aeroben Bedingungen nicht anzunehmen, was jedoch die Voraussetzung der Bildung von Phosphonsäure wäre

Studien, welche diese Argumentation im Detail belegen, konnten im Zuge der Literaturrecherche nicht identifiziert werden.

5.4 Analytik der Phosphonate

Analytik der Phosphonate mit ausschliesslich O-P Bindungen

Mit den gängigen Multimethoden können diese Stoffe nicht nachgewiesen werden. Mit einer Einzelmethode können jedoch Fosetyl, sowie die einfache Phosphonsäure (H_3PO_3) nachgewiesen werden. Gemäss der europäischen Rückstandsdefinition werden die beiden Stoffe als Summe von Fosetyl, Phosphonsäure und ihren Salzen ausgedrückt. Dies führt in der Praxis häufig zu Verwirrungen, da in Laborberichten eine Summe Fosetyl ausgewiesen wird, unabhängig davon ob Fosetyl oder ausschliesslich Phosphonsäure oder beides nachgewiesen wurde.

Analytik der Phosphonate mit C-P Bindungen

Die in RuD eingesetzten Organophosphonate (siehe Tabelle 1) sind nach Angaben der angefragten Labore bislang analytisch nicht nachweisbar bzw. es wird keine solche Analyse angeboten.

6. Zusammenfassung und Schlussfolgerungen

- Diverse RuD-Produkte enthalten kleinere Mengen an Organophosphonaten. Bei diesen handelt es sich jedoch um eine andere Stoffgruppe als bei den Phosphonaten, welche regelmässig Rückstände von Phosphonsäure in Bioprodukten verursachen.
- Es ist nicht davon auszugehen, dass sich die Organophosphonate zu Phosphonsäure abbauen.
- Organophosphonate können jedoch kleine Mengen von Phosphonsäure enthalten, als technisch unvermeidbare Verunreinigungen aus der Herstellung der Organophosphonate. Diese liegen jedoch wesentlich tiefer als die Gehalte in Fungiziden.
- Es existieren keine experimentellen Studien zu Phosphonsäure-Rückständen aus RuD-Produkten.
- Basierend auf den verfügbaren Daten ist bei *korrekter* Anwendung von keinem besonderen Kontaminationsrisiko durch RuD-Produkte auszugehen. Bei *unkorrekt*er Anwendung (nicht-Einhalten der Qualitätssicherung) könnte ein Kontaminationsrisiko jedoch nicht vollständig ausgeschlossen werden. Dass Reinigungs- und Desinfektionsmittel korrekt angewendet werden, ist allerdings in verschiedener Hinsicht ein zwingendes Erfordernis (beispielsweise Hygiene; Rückstandsvermeidung, nicht nur von Phosphonat; Vermeidung von Allergenen).
- Bei der Untersuchung der Ursachen von Phosphonsäure-Rückständen stehen pflanzenbauliche Betriebsmittel (Pflanzenstärkungsmittel, Pflanzenschutzmittel und Dünger) als Ursache im Vordergrund. In Einzelfällen könnte auch die

Reinigung und Desinfektion von Bewässerungsinstallationen oder von Oberflächen mit Lebensmittelkontakt in der Hofverarbeitung als Ursache in Frage kommen.

7. Literatur

EFSA (2019): The 2017 European Union report on pesticide residues in food. EFSA Journal 17: 5743.

Human & Environmental Risk Assessment on ingredients of European household cleaning products (HERA; 2004): Phosphonates. Download: <https://www.heraproject.com/files/30-F-04-%20HERA%20Phosphonates%20Full%20web%20wd.pdf> [05.08.2019]

Ministerium für Ländlichen Raum und Verbraucherschutz Baden-Württemberg (MLR) (2018): Ökomonitoring 2018. Download: https://mlr.baden-wuerttemberg.de/fileadmin/redaktion/m-mlr/intern/dateien/publikationen/Essen_und_Trinken/Oekomonitoring_2018.pdf [07.08.2019]

Öko-Institut e.V. (2012): Untersuchung der Einsatzmengen von schwer abbaubaren organischen Inhaltsstoffen in Wasch- und Reinigungsmitteln im Vergleich zum Einsatz dieser Stoffe in anderen Branchen im Hinblick auf den Nutzen einer Substitution. Download: https://www.bmu.de/fileadmin/Daten_BMU/Pool/Forschungsdatenbank/fkz_3709_65_430_wasch_und_reinigungsmittel_bf.pdf [26.09.2019]

Zschimmer & Schwarz (2019): Persönliche Auskunft vom 12.09.2019, Dr. Stephan Liebsch, Leiter Entwicklung Geschäftsbereich Phosphonate

Anhang I: Grobe Abschätzung des H₃PO₃-Gehaltes in RuD-Produkten

Stoff	Einsatzmenge in RuD Produkt [in %]	Technisch unvermeidbarer Gehalt H ₃ PO ₃ in Organophosphonat [in %]	Gehalt H ₃ PO ₃ in unverdünntem RuD Produkt [in %]	Gehalt H ₃ PO ₃ in unverdünntem RuD Produkt gemäß FiBL DE Kriterien (= max. 1% Organophosphonsäure) [in%] Anmerkung: die Produkte werde in der Regel verdünnt angewendet
HEDP (CAS: 2809-21-4)	0,002 - 2,0	2	0,04	0,02
DTPMP (CAS: 15827-60-8)	0,002 - 2,0	1 - 3	0,06	0,03
ATMP (CAS: 6419-19-8)	0,18 - 0,5	1 - 3	0,06	0,03
HEMPA (CAS: 5995-42-6)	keine Angabe	1 - 3	keine Angabe	keine Angabe
PBTC (CAS: 37971-36-1)	0,3 – 2,0	nicht nachweisbar	nicht nachweisbar	nicht nachweisbar

Anhang II: Vergleich H₃PO₃-Gehalt von Pflanzenschutzmitteln und RuD-Produkten

Produkt	Gehalt H ₃ PO ₃ in unverdünntem RuD / PSM [in %]	Menge H ₃ PO ₃ in RuD/ PSM mg/kg	Übliche Anwendungsdosierung RuD/ PSM [in %]	Gehalt H ₃ PO ₃ in üblicher Verdünnung [in%]
Stamina S (Pflanzenschutzmittel)	34,52	345'200	0,2	0,06904
HEDP-haltiges RuD Produkt (aus Betriebsmittelliste Deutschland)	0,02	200	1,2	0,00024