

## Pilotstudie zur Ursachenabklärung von Phosphonsäure Rückständen



**Oriana Gasser, Bernhard Speiser**

29.1.2025

Erstellt im Auftrag von Bio Suisse



## **Inhaltsverzeichnis**

1. Einleitung .....	3
2. Boden.....	4
3. Pflanzenmaterial .....	5
4. Gülle, Mist & Urin.....	6
5. Gärgut.....	8
6. Diskussion.....	8
7. Dank .....	10
8. Literatur.....	10
9. Anhang.....	11

# I. Einleitung

## Rückstände von Phosphonsäure – Relevanz für den Biosektor

Phosphonsäure ist einer der häufigsten Rückstände, die in Bioprodukten nachgewiesen werden. Da Phosphonate im Biolandbau nicht eingesetzt werden dürfen, lösen solche Nachweise in der Regel Warensperren und Ursachenabklärungen aus.

### Bekannte Ursachen

Kaliumphosphonat und Fosetyl wirken als systemische Fungizide vor allem gegen Oomyceten wie zum Beispiel *Plasmopara viticola* (Falscher Mehltau bei Reben). Fosetyl wird nach der Anwendung in der Pflanze langsam zu Phosphonsäure abgebaut. Phosphonsäure wird in der Pflanze aktiv transportiert und in manchen Geweben angereichert. Insbesondere bei Dauerkulturen kann die Phosphonsäure über mehrere Jahre in der Pflanze bleiben. Eine Pilotstudie von Bögli & Speiser (2019) zeigt, dass Phosphonsäure auch noch fünf bis sechs Jahre nach der Anwendung nachweisbar sein kann. Deshalb sind die Rückstände von Phosphonsäure oft höher als von anderen Pestiziden und zum Teil mehrere Jahre nach der Anwendung noch messbar.

Es gibt verschiedene bekannte Ursachen für Rückstände von Phosphonsäure in Bioprodukten: (unerlaubter) Einsatz, Warenvermischung/Verwechslung, Abdrift, Altlasten. Es gibt auch Reinigungsmittel, die Spuren von Phosphonsäure enthalten. Zudem ist es schon vorgekommen, dass Kaliumphosphonat in Betriebsmitteln (Dünger, Pflanzenstärkungs- oder Pflanzenschutzmittel) enthalten, jedoch nicht deklariert war.

### Denkbare weitere Ursachen

Es gibt auch Hinweise darauf, dass Phosphonsäure natürlicherweise in der Umwelt vorkommt. Eine mögliche Hypothese ist, dass Mikroorganismen Phosphonsäure bilden, wobei solche Prozesse am ehesten in sauerstoffarmen Gewässern oder Sedimenten zu erwarten sind. Ebenfalls denkbar ist, dass Phosphonsäure bei der Kompostierung, der Vergärung oder der Verdauung entstehen könnte. In diesem Falle würde sie in Quellen wie Mist, Gülle, flüssigem Gärgut oder Grünkompost vorkommen. Da diese Erzeugnisse in der biologischen Landwirtschaft als Dünger eingesetzt werden, könnte dies ebenfalls zu Rückständen von Phosphonsäure in biologischen Lebensmitteln führen.

### Chemische Charakterisierung

*Phosphonsäuren* haben die generelle Struktur von  $R-PO(OH)_2$ , wobei R eine organische Gruppe ist. Die hier untersuchte, einfache Phosphonsäure ist  $H_3PO_3$ .

*Phosphonate* sind Salze oder Ester von Phosphonsäuren. In Phosphonsäure-Salzen sind eine oder beide der Hydroxygruppen durch ein Metallion ersetzt. In Phosphonsäure-Estern sind die Hydroxygruppen durch organische Gruppen ersetzt. In der

konventionellen Landwirtschaft wird (neben dem bereits erwähnten Fosetyl) hauptsächlich Kaliumphosphonat eingesetzt.

*Verwechslungsgefahr:* Ein Tautomer von Phosphonsäure ist Phosphorsäure. Nach IUPAC Nomenklatur ist die korrekte Bezeichnung für Salze und Ester der Phosphorsäure Phosphite. Allerdings werden die beiden Tautomere Phosphonsäure und Phosphorsäure häufig beide Phosphonsäure und ihre Salze oder Ester beide Phosphite genannt. Dies wird jedoch der tatsächlichen molekularen Struktur nicht gerecht (Manghi et al., 2021).

### **Rückstandsdefinition**

Die europäische Rückstandsdefinition sieht derzeit vor, dass Phosphonsäure Rückstände in Fosetyl-Äquivalente umgerechnet und mit etwaigen Fosetyl-Rückständen addiert werden: Fosetyl-Al (Summe aus Fosetyl und Phosphonsäure und deren Salzen, ausgedrückt als Fosetyl). Diese Praxis ist häufig irreführend, da in Laborberichten eine Summe Fosetyl-Al angegeben wird, obwohl in den meisten Fällen Phosphonsäure nachgewiesen wird und kein Fosetyl. Ab April 2025 gilt in der EU und in der Schweiz die neue Rückstandsdefinition: «Phosphonsäure und ihre Salze, ausgedrückt als Phosphonsäure». Analytisch ist es (noch) nicht möglich die «Herkunft» von Phosphonsäure darzustellen, also ob Phosphonat angewendet wurde, oder es sich um ein Abbauprodukt von Fosetyl handelt.

### **Ziel dieser Pilotstudie**

Diese Pilotstudie wurde durchgeführt, um die Plausibilität eines natürlichen Vorkommens von Phosphonsäure (im Zusammenhang mit mikrobiellen Prozessen) in Mist, Gülle, flüssigem Gärgut oder Grünkompost abzuklären. Dazu wurden einerseits unpublizierte Daten gesammelt und ausgewertet, und andererseits stichprobenweise Mist, Gülle, flüssiges Gärgut, Grünkompost, Boden und pflanzliche Materialien auf Phosphonsäure untersucht. Das Ziel war, bei zukünftigen Rückstandsfällen die Abklärungen zu vereinfachen.

## **2. Boden**

### **Methoden**

Im Jahr 2023 wurden in drei biologischen Weizen- und einem biologischen Haferfeld im Schweizer Jura Bodenproben gezogen (Einzelheiten siehe Schleiffer & Speiser, 2024).

Im Februar 2024 wurden drei Bodenproben aus dem DOK-Versuch (Fliessbach et al., 2024) in Therwil BL untersucht (auf 5 mm gesiebt). Die Proben stammen aus je einer biodynamisch, konventionell und biologisch bewirtschafteten Parzelle. 2023 wurde auf diesen Parzellen Silomais gefolgt von einer Gründüngung angebaut. Die Proben wurden im Jahr 2024 in der noch stehenden Gründüngung gezogen. Die Proben wurden vom Labor Friedle (Tiengen, DE) untersucht.

## Resultate

In allen vier Proben von 2023 wurde Phosphonsäure nachgewiesen (Mittelwert 0.1 mg/kg), (siehe Tabelle 1). Hingegen wurde in keiner Probe von 2024 Phosphonsäure nachgewiesen (siehe Tabelle 1).

### Tabelle 1: Resultate der Bodenproben

<BG = Spuren unter der Berichtsgrenze nachgewiesen; - = nicht nachgewiesen

Probematerial	Betrieb	Phosphonsäure [mg/kg]
Boden, Weizenfeld Bio, 2023	Jura A, Feld 1	0.1
Boden, Weizenfeld Bio, 2023	Jura A, Feld 2	0.055
Boden, Weizenfeld Bio, 2023	Jura B	0.18
Boden, Haferfeld Bio, 2023	Jura C	0.072
Boden, Gründüngung, Biodynamisch, 2024	Therwil BL	-
Boden, Gründüngung, Konventionell, 2024	Therwil BL	-
Boden, Gründüngung, Bio, 2024	Therwil BL	-

## 3. Pflanzenmaterial

### Methoden

Im Jahr 2023 wurden auf den gleichen Biobetrieben im Jura auch Pflanzenproben gezogen (Einzelheiten siehe Schleiffer und Speiser 2024). Untersucht wurde Stroh aus dem Vorjahr (2022), grüne Blätter, Stängel und Ähren, sowie Stroh und geerntete Getreidekörner.

Im Jahr 2024 wurden Silage von einem Biobetrieb in Frick AG beprobt und im Labor Friedle untersucht.

### Resultate

In allen fünf Proben von Stroh von 2022/23 wurde Phosphonsäure nachgewiesen (Mittelwert 0.03 mg/kg). In Blättern, Getreidestängeln und Getreideähre wurde Phosphonsäure ausschliesslich unter der Berichtsgrenze nachgewiesen. In Getreidekörnern wurde keine Phosphonsäure festgestellt (siehe Tabelle 2). In den Proben von 2024 wurde hingegen keine Phosphonsäure nachgewiesen (siehe Tabelle 2).

**Tabelle 2: Resultate der Pflanzenmaterialien**

<BG = Spuren unter der Berichtsgrenze nachgewiesen; - = nicht nachgewiesen

Probematerial	Betrieb	Phosphonsäure
Weizen Stroh Bio, 2023	Jura A	0.025
Weizen Stroh Bio, 2023	Jura B	0.026
Weizen Stroh Bio, 2022	Jura A	0.039
Weizen Stroh Bio, 2022	Jura B	0.020
Hafer Stroh Bio, 2022	Jura C	0.041
Weizen Blätter Bio, 2023	Jura A	<BG
Weizen Blätter Bio, 2023	Jura B	-
Hafer Blätter Bio, 2023	Jura C	<BG
Weizen Stängel Bio, 2023	Jura A	<BG
Weizen Stängel Bio, 2023	Jura B	<BG
Hafer Stängel Bio, 2023	Jura C	<BG
Weizen Ähre Bio, 2023	Jura A	<BG
Weizen Ähre Bio, 2023	Jura B	<BG
Hafer Ähre Bio, 2023	Jura C	<BG
Weizen Getreidekörner Bio, 2023	Jura A	-
Weizen Getreidekörner Bio, 2023	Jura B	-
Hafer Getreidekörner Bio, 2023	Jura C	-
Raygras und Klee, siliert Bio, 2024	Frick AG	-

## 4. Gülle, Mist & Urin

### Methoden

Im Jahr 2023 wurden auf den gleichen Biobetrieben im Jura auch Mistproben gezogen (Einzelheiten siehe Schleiffer und Speiser 2024).

Im Jahr 2024 wurden weitere Proben auf einem Biobetrieb in Frick AG und einem konventionellen Betrieb in Meggen LU gezogen und im Labor Friedle untersucht.

Zudem wurden uns Resultate zu Schweineurin zur Verfügung gestellt, die auf Proben des Labors Friedle basieren (Einzelheiten siehe Schleiffer und Speiser 2024). Untersucht

wurde ein biologischer und zwei konventionelle Betriebe, wobei jeweils mehrere Proben entnommen wurden. In Tabelle 3 sind die Mittelwerte pro Betrieb dargestellt; die Einzelwerte finden sich im Anhang (Tabelle 4).

## Resultate

In den Proben von 2023 konnte in den beiden Proben von Betrieb C (Rindermist und Rindergülle) konnte Phosphonsäure nachgewiesen werden. Bei den Proben von den Betrieben A und B konnte Phosphonsäure ausschliesslich unter der Berichtsgrenze nachgewiesen werden.

Bei den Proben von 2024 wurden nur im Schweinemist Spuren von Phosphonsäure festgestellt (siehe Tabelle 3).

Im Schweineurin aller getesteten Betrieben wurde Phosphonsäure festgestellt.

**Tabelle 3: Resultate für Gülle, Mist und Urin**

<BG = Spuren unter der Berichtsgrenze nachgewiesen; - = nicht nachgewiesen

Probematerial	Ort	Phosphonsäure [mg/kg]
Rindergülle Bio, 2023	Jura A	<BG
Rindergülle Bio, 2023	Jura B	<BG
Rindergülle Bio, 2023	Jura C	0.036
Mist (Rind/Huhn) Bio, 2023	Jura A	<BG
Mist (Rind/Pferd) Bio, 2023	Jura B	<BG
Mist (Kuh) Bio, 2023	Jura C	0.027
Rindergülle Bio, 2024	Frick AG	-
Rindermist Bio, 2024	Frick AG	-
Schweinemist Konventionell, 2024	Meggen LU	<BG
Hühnermist Bio, 2024	Frick AG	-
Schweineurin, konventionell (Mittelwert von 6 Proben)	Deutschland A	0.012
Schweineurin, konventionell (Mittelwert von 10 Proben)	Deutschland B	0.076
Schweineurin, Bio (Mittelwert von 8 Proben)	Deutschland C	0.044

## 5. Gärgut

### Methode

Im Jahr 2024 wurde zudem flüssiges Gärgut aus Grüngut im Labor Friedle auf Phosphonsäure untersucht.

### Resultate

Im flüssigen Gärgut konnte keine Phosphonsäure nachgewiesen werden (siehe Tabelle 4).

**Tabelle 4: Resultate für Gärgut**

- = nicht nachgewiesen

Probematerial	Ort	Phosphonsäure [mg/kg]
Flüssiges Gärgut aus Grüngut, 2024	Pratteln BL	-

## 6. Diskussion

### Vorkommen von Phosphonsäure im landwirtschaftlichen Produktionszyklus

In dieser Studie wurden verschiedenste Materialien aus dem landwirtschaftlichen Produktionszyklus untersucht: Pflanzen, Boden, Mist, Tierurin, Gülle und Gärgut. Die Ergebnisse zeigen, dass Phosphonsäure in fast allen untersuchten Materialien vorkommen *kann*, aber *nicht in jedem Fall* vorkommt.

### Bildung von Phosphonsäure in der Natur

*Geologische Prozesse:* Unterschiedliche Quellen aus der Literatur weisen auf ein mögliches natürliches Vorkommen von reduzierten Phosphorverbindungen (wie zum Beispiel Phosphonaten oder Phosphonsäuren) hin. Phosphonate können durch die Einwirkung von Blitzen oder geothermalen Flüssen, oder bei Kontakt mit Wasser natürlicherweise aus Schreibersite Mineralien gebildet werden (Pasek et al., 2013). Zudem wurde Phosphonat in Seen, Bächen, Sümpfen und Abwasser gefunden (Nader et al., 2023).

*Mikrobiologische Prozesse:* Es ist bekannt, dass 1 – 10 % der mikrobiellen Abstammungslinien die Fähigkeit haben, Phosphorverbindungen zu reduzieren (Stone & White, 2012; White & Metcalf, 2007). Wissenschaftler\*innen vermuten, dass Phosphonat, von Mikroorganismen unter anaeroben Bedingungen (beispielsweise im Verdauungstrakt von Tieren) hergestellt werden und über längere Zeit in der Umwelt verbleiben kann (Nader



et al., 2023). Ein wissenschaftlicher Nachweis solcher Prozesse steht jedoch nach unserer Kenntnis derzeit aus.

### **Mögliche Eintragswege in das untersuchte Biostroh**

Es stellt sich die Frage, weshalb im Stroh Phosphonsäure nachgewiesen wurde. Ein Einsatz von Phosphonat kann ausgeschlossen werden, da dieser im Biolandbau nicht erlaubt ist. Ein unwissentlicher Eintrag über phosphonathaltige Handelsdünger ist unwahrscheinlich, da die Firmen mittlerweile auf diese Problematik sensibilisiert sind, und die Schweizer Betriebsmittelliste im Rahmen der Qualitätssicherung darauf achtet, dass Handelsdünger keine Phosphonsäure enthalten. Abdrift ist im Ackerbau ebenfalls unwahrscheinlich. Als wahrscheinlichste Quellen kommen der Boden und die Hofdünger in Frage, in denen tatsächlich Phosphonsäure nachgewiesen wurde.

Die erste Folgefrage ist, weshalb in den Böden Phosphonsäure nachgewiesen wurde. Als Quelle kommen dafür die Hofdünger in Frage. Ob Phosphonsäure auch durch Mikroorganismen im Boden gebildet werden könnte ist unklar, scheint uns aber in gut durchlüfteten Böden wenig wahrscheinlich.

Die zweite Folgefrage ist, weshalb in den Hofdüngern (Gülle, Mist und Tierurin) Phosphonsäure nachgewiesen wurde. Als Quelle kommen dafür die Futtermittel in Frage; diese wurden jedoch hier nicht untersucht. Daneben besteht auch die Vermutung, dass Phosphonsäure durch Mikroorganismen im Verdauungstrakt gebildet werden könnte (siehe *mikrobiologische Prozesse*).

Eine weitere Hypothese war, dass Phosphonsäure bei der anaeroben Vergärung zur Gewinnung von Biogas gebildet werden könnte. Die vorliegenden Ergebnisse bestätigten diese Hypothese nicht, aber es wurde nur eine einzige Probe untersucht, so dass wir diesen Eintragsweg noch nicht definitiv ausschliessen möchten.

### **Geringe Datengrundlage**

Die Datengrundlage für diese drei Untersuchungen beschränkt sich auf 60 Proben, verteilt auf verschiedenste Materialien. Es handelt sich somit um eine Pilotstudie, die erste Hinweise zu einem möglichen Vorkommen liefern kann, aber keine abschliessende Bewertung ermöglicht. Für quantitative Aussagen zur Häufigkeit des Vorkommens ist die Anzahl Proben viel zu klein.

### **Konsequenzen für die Beurteilung von Rückstandsfällen**

Ein Nachweis von Phosphonsäure in einem Bioprodukt *kann* ein Hinweis auf unerlaubte Anwendung sein. Allerdings kommen auch verschiedene andere Ursachen in Frage, die keinen Verstoss gegen die Produktionsvorschriften des Biolandbaus darstellen. Diese müssen bei der Beurteilung ebenfalls berücksichtigt werden. Wie diese Untersuchung zeigt, können Böden, Mist, Gülle, Urin und Stroh Phosphonsäure enthalten, und kommen damit als mögliche Ursache zumindest potentiell in Frage. Leider ist das

Wissen in diesem Bereich nach wie vor sehr lückenhaft, so dass hier keine genaueren Hinweise gegeben werden können.

## 7. Dank

Wir danken allen, die zu dieser Untersuchung beigetragen haben! Jaques Fuchs, Thomas Oberhänsli, Pascal Nägele, Hans-Martin Krause und Maxime Garcia (FiBL) haben Proben zur Verfügung gestellt; das Labor Friedle hat Daten zur Verfügung gestellt; die Studie wurde von Bio Suisse finanziert.

## 8. Literatur

- Bögli, S., & Speiser, B. (2019). Mögliche Rückstände von Phosphonaten auch nach der Umstellung auf Bioweinbau. *Agrarforschung Schweiz*, 10(9), 344–345.
- Fliessbach, A., Krause, H.-M., Jarosch, K., Mayer, J., Oberson, A., & Mäder, P. (2024). *Der DOK-Versuch*. <https://www.fibl.org/de/shop/1260-dok-dossier>
- Manghi, M. C., Masiol, M., Calzavara, R., Graziano, P. L., Peruzzi, E., & Pavoni, B. (2021). The use of phosphonates in agriculture. Chemical, biological properties and legislative issues. *Chemosphere*, 283, 131187. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2021.131187>
- Nader, W., Zahm, A., & Jaschik, J. (2023). Phosphonic acid in plant-based food and feed products – Where does it come from? *Food Control*, 150, 109701. <https://doi.org/10.1016/j.foodcont.2023.109701>
- Pasek, M. A., Harnmeijer, J. P., Buick, R., Gull, M., & Atlas, Z. (2013). Evidence for reactive reduced phosphorus species in the early Archean ocean. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 110(25), 10089–10094. <https://doi.org/10.1073/pnas.1303904110>
- Schleiffer, M., & Speiser, B. (2024). *Pilotstudie zur Ursachenabklärung von HEPA-Rückständen in Biogetreide*.
- Stone, B. L., & White, A. K. (2012). Most probable number quantification of hypophosphite and phosphite oxidizing bacteria in natural aquatic and terrestrial environments. *Archives of Microbiology*, 194(3), 223–228. <https://doi.org/10.1007/s00203-011-0775-9>
- White, A. K., & Metcalf, W. W. (2007). Microbial metabolism of reduced phosphorus compounds. *Annu. Rev. Microbiol.*, 61(1), 379–400.

## 9. Anhang

Tabelle 5: Übersicht über die Einzelmessungen bei Schweineurin.

Probematerial	Betrieb	Phosphonsäure [mg/kg]
Schweineurin	Konventionell A	0.011
Schweineurin	Konventionell A	0.007
Schweineurin	Konventionell A	0.004
Schweineurin	Konventionell A	0.007
Schweineurin	Konventionell A	0.007
Schweineurin	Konventionell A	0.035
Schweineurin	Konventionell B	0.009
Schweineurin	Konventionell B	0.129
Schweineurin	Konventionell B	0.036
Schweineurin	Konventionell B	0.058
Schweineurin	Konventionell B	0.013
Schweineurin	Konventionell B	0.200
Schweineurin	Konventionell B	0.167
Schweineurin	Konventionell B	0.004
Schweineurin	Konventionell B	0.019
Schweineurin	Konventionell B	0.122
Schweineurin	Biologisch	0.022
Schweineurin	Biologisch	0.034
Schweineurin	Biologisch	0.019
Schweineurin	Biologisch	0.034
Schweineurin	Biologisch	0.082
Schweineurin	Biologisch	0.094
Schweineurin	Biologisch	0.057
Schweineurin	Biologisch	0.012