

Beistoffe in Pflanzenschutzmitteln und ihre Rückstände in Lebensmitteln

Marianne E. Balmer¹, Ulrich Schaller¹, Jürgen Krauss², H. Christoph Geiser³ und Thomas Poiger¹

¹Agroscope, Pflanzenschutzmittel – Wirkung und Bewertung, 8820 Wädenswil, Schweiz

²Agroscope, Extension Gemüsebau, 8820 Wädenswil, Schweiz

³Bundesamt für Lebensmittelsicherheit und Veterinärwesen BLV, Toxikologie Pflanzenschutzmittel, 3003 Bern, Schweiz

Auskünfte: Marianne Balmer, E-Mail: marianne.balmer@agroscope.admin.ch und Christoph Geiser, E-Mail: christoph.geiser@blv.admin.ch

<https://doi.org/10.34776/afs15-53> Publikationsdatum: 26. März 2024



In Feldversuchen bei Agroscope wurden erstmals Rückstände von Beistoffen aus der Anwendung von Pflanzenschutzmitteln untersucht. (Foto: Thomas Poiger, Agroscope).

Zusammenfassung

Pflanzenschutzmittel können auch bei vorschriftsmässiger Anwendung Rückstände auf pflanzlichen Lebensmitteln bilden. Die Rückstände von Pflanzenschutzmittelwirkstoffen sind im Lebensmittelrecht geregelt und zulässige Höchstgehalte sind festgelegt. Neben dem Wirkstoff enthalten Pflanzenschutzmittel auch Beistoffe. Diesen wurde bisher wenig Beachtung geschenkt. In mehreren Studien hat Agroscope nun erste Grundlagen zu Beistoffrückständen auf pflanzlichen Lebensmitteln erarbeitet: Es wurde untersucht, welche Beistoffe am häufigsten in den in der Schweiz verkauften Pflanzenschutzmitteln vorkommen. In Feldversuchen wurde für Vertreter der anteilmässig bedeutendsten Beistoffklassen (Lösungsmittel

und Tenside) gezeigt, dass unter Praxisbedingungen Rückstände von mehreren Milligramm pro Kilogramm auftreten können. Diese nahmen in der Regel rasch ab. Abwaschen durch Regen oder Bewässerung (für Tenside) und Verdampfen (für Lösungsmittel) waren dabei wichtige Prozesse. Ausgehend von diesen Versuchen wurde eine einfache Methode zur Abschätzung der Höhe von Beistoffrückständen auf pflanzlichen Lebensmitteln vorgeschlagen, die für künftige Betrachtungen zur Exposition von Konsumentinnen und Konsumenten dienen kann.

Keywords: pesticides, plant protection products, co-formulants, residues in food, consumer exposure.

Rückstände von Pflanzenschutzmitteln: Wirkstoffe und Beistoffe

Wirkstoffe und Beistoffe

Pflanzenschutzmittel (PSM) enthalten einen oder mehrere Wirkstoffe und diverse Beistoffe. Während die Wirkstoffe für die eigentliche Wirkung bei der Bekämpfung von Schadorganismen verantwortlich sind, verleihen Beistoffe dem Produkt die für die Anwendung nötigen Eigenschaften. Beistoffe erfüllen als Netzmittel, Emulgatoren, Stabilisatoren, Schaumhemmer oder Konservierungsstoffe verschiedene Funktionen und sorgen dafür, dass das Produkt gut handhabbar und lagerfähig ist, sie tragen zur Anwendersicherheit bei und gewährleisten eine gute Verteilung des Wirkstoffes auf der Pflanze (Zimdahl, 2018). Für jedes PSM-Produkt ist öffentlich bekannt, welche Wirkstoffe enthalten sind und wie hoch deren Gehalt ist. Die genaue Zusammensetzung eines Produktes gehört dagegen zum Geschäftsgeheimnis. Sie muss aber gegenüber der Zulassungsbehörde offengelegt werden. Die meisten dieser Stoffe kommen nicht nur in PSM, sondern auch in Produkten des täglichen Bedarfs wie Reinigungsmitteln, Kosmetika, Farben, Verpackungsmaterialien oder in industriellen Prozessen zum Einsatz (EFSA, 2022)¹. Angaben zu gewissen toxiologischen Eigenschaften werden in der Registrierung dieser Stoffe unter dem europäischen Chemikalienrecht erhoben². Diese Informationen fliessen in die Einstufung und Kennzeichnung der PSM-Produkte bezüglich Gefährdung der Umwelt und der menschlichen Gesundheit ein. Beistoffe, welche zu bestimmten Einstufungen³ eines Produktes beitragen, müssen deklariert werden. Stoffe, die nicht in PSM verwendet werden dürfen, sind in einer Negativliste aufgeführt⁴.

Rückstände auf Pflanzen

Werden PSM auf einer landwirtschaftlichen Kultur angewendet, bilden sich Rückstände auf den Pflanzen, die auch auf den Lebensmitteln im Verkauf noch nachweisbar sein können. Wie hoch diese Rückstände sein dürfen, ist für PSM-Wirkstoffe im Detail geregelt. In der «Verordnung über Höchstgehalte für Pestizidrückstände in oder auf Erzeugnissen pflanzlicher und tierischer Herkunft» (VPRH, SR 817.021.23) ist für jeden Wirkstoff und jedes pflanzliche Erzeugnis ein eigener Rückstands-

höchstgehalt festgelegt, der nicht überschritten werden darf. So wird einerseits gewährleistet, dass die Lebensmittel für Konsumentinnen und Konsumenten sicher sind und andererseits, dass die Rückstände nur so hoch sind, wie bei guter landwirtschaftlicher Praxis höchstens zu erwarten ist. Die Kantone überprüfen die Einhaltung dieser Rückstandshöchstgehalte. Untersuchungen im Rahmen eines Monitoring-Programms des Bundesamtes für Lebensmittelsicherheit und Veterinärwesen (BLV) in den Jahren 2020 bis 2024 geben zudem ein Bild über Vorkommen und Höhe der Rückstände von PSM-Wirkstoffen in ausgewählten Lebensmitteln in der Schweiz. (BLV, 2021).

Zu Rückständen von PSM-Beistoffen dagegen, war bisher kaum etwas bekannt. Sie sind im Gegensatz zu Wirkstoffrückständen nicht reguliert. Im «Nationalen Aktionsplan zur Risikoreduktion und nachhaltigen Anwendung von Pflanzenschutzmitteln» (AP-PSM; (Bundesrat, 2017)) wurde deshalb festgehalten, dass die möglichen Risiken von Beistoffrückständen für Konsumentinnen und Konsumenten besser erforscht werden sollen (Massnahme 6.3.2.9). Dazu hat Agroscope im Auftrag des BLV mehrere Studien durchgeführt. In einem ersten Schritt wurde untersucht, welche Beistoffe in welchen Mengen eingesetzt werden. In Feldstudien wurden Kenntnisse zur Höhe und zum Verhalten von Beistoffrückständen auf pflanzlichen Lebensmitteln gewonnen.

Eingesetzte Beistoffe und Formulierungstypen

Analyse zu verkauften Pflanzenschutzmitteln

Je nach Eigenschaften des Wirkstoffes und vorgesehendem Einsatz setzen sich PSM-Produkte anders zusammen. Es werden verschiedene «Formulierungstypen» unterschieden, Beispiele sind in Tabelle 1 beschrieben. Wir haben zuerst untersucht, welche Formulierungstypen in welchen Mengen verkauft werden und wie diese im Durchschnitt zusammengesetzt sind (Abbildungen 1 und 2). Die Auswertung basiert auf den vom Bundesamt für Landwirtschaft (BLW) erhobenen Verkaufszahlen und den Produktzusammensetzungen. Insgesamt machten in den Produkten der wichtigsten Formulierungstypen EC, SC, SL, WG und WP der Wirkstoff rund 50 % und Wasser rund 30 % der Masse aus. Die restlichen 20 %

¹ So wird beispielsweise das in dieser Studie untersuchte Tensid SDS (Natriumlaurylsulfat) in Zahnpasten und kosmetischen Produkten wie Shampoos (Cornwell, 2018) oder als Trägerstoff in Medikamenten eingesetzt. Docusat ist unter anderem in Verpackungsmaterialien für Lebensmittel enthalten (EFSA, 2022).

² ECHA (European Chemicals Agency), Registered Substance Factsheets: <https://echa.europa.eu/information-on-chemicals/registered-substances>

³ Alle in einem Gemisch enthaltenen Stoffe, die zur Einstufung des Gemisches in Bezug auf die akute Toxizität, die Ätzwirkung auf die Haut oder die Verursachung schwerer Augenschäden, die Keimzellmutagenität, Karzinogenität, Reproduktionstoxizität, die Sensibilisierung der Haut oder der Atemwege, die Zielorgan-Toxizität oder die Aspirationsgefahr beitragen, sind deklarationspflichtig (Verordnung (EG) Nr. 1272/2008).

⁴ «Liste der Beistoffe, deren Verwendung in Pflanzenschutzmitteln nicht zulässig ist», Anhang 3 der Pflanzenschutzmittelverordnung (PSMV, SR 916.161).

Tabelle 1 | Formulierungstypen mit den grössten Verkaufsmengen in der Schweiz und ihre Beschreibung (gemäss CroLife [2022]).

Code	Bezeichnung Deutsch	Bezeichnung Englisch	Definition
SL	wasserlösliches Konzentrat	soluble concentrate	Klare oder opalisierende Flüssigkeit, die nach Verdünnung mit Wasser als Wirkstoff-Lösung angewendet wird.
RB	Fertigköder	ready for use bait	Formulierung, die dazu vorgesehen ist, die Zielorganismen anzulocken und von diesen gefressen zu werden.
WG	wasserdispergierbares Granulat	water dispersible granules	Granulat, das bei Verdünnung mit Wasser zerfällt und als Dispersion angewendet wird.
SC	Suspensionskonzentrat	suspension concentrate	Stabile Suspension des Wirkstoffs mit Wasser als Lösungsmittel, die vor der Verwendung mit Wasser verdünnt wird.
EC	Emulsionskonzentrat	emulsifiable concentrate	Homogene (wasserfreie) Flüssigkeit, die nach Verdünnung mit Wasser als Emulsion angewendet wird.
WP	wasserdispergierbares Pulver	wettable powder	Pulverförmige Formulierung, die in Wasser dispergiert und als Suspension angewendet wird.
AL	Flüssigkeit zur unverdünnten Anwendung	any other liquid	Flüssigkeit, die keinem anderen Formulierungstyp zugeordnet ist und unverdünnt angewendet wird.

waren verschiedene Beistoffe, einschliesslich Trägermaterialien, wie Steinmehl (basierend auf Verkaufszahlen für das Jahr 2015). Die mengenmässig wichtigsten Klassen von Beistoffen in diesen Formulierungen waren *Lösungsmittel* und *Tenside*. Für das Jahr 2015 schätzten wir, dass in der Schweiz rund 360 Tonnen Lösungsmittel und rund 300 Tonnen Tenside (davon 190 Tonnen anionische Tenside) in PSM-Produkten verkauft wurden.

Eine detaillierte Auswertung der 2015 in der Schweiz verkauften Formulierungen und der darin enthaltenen Beistoffe ist im Bericht zu einer Studie im Auftrag des BLV zu finden (Schaller & Balmer, 2018).

Auswahl von Beistoffen und PSM-Produkten für Rückstandsversuche

Versuche zur Bildung von Beistoffrückständen sollten praxisnah und deshalb mit im Handel verfügbaren PSM-Produkten durchgeführt werden. Für die Auswahl war es wichtig, dass die Produkte i) einen oder mehrere Beistoffe aus einer bedeutenden Beistoffklasse enthalten, ii) dass die Menge so hoch ist, dass nachweisbare Rückstände erwartet werden und iii) dass für diese Beistoffe eine analytische Methode entwickelt werden kann, mit welcher auch tiefe Rückstände bestimmt werden können. Die Entwicklung einer analytischen Methode

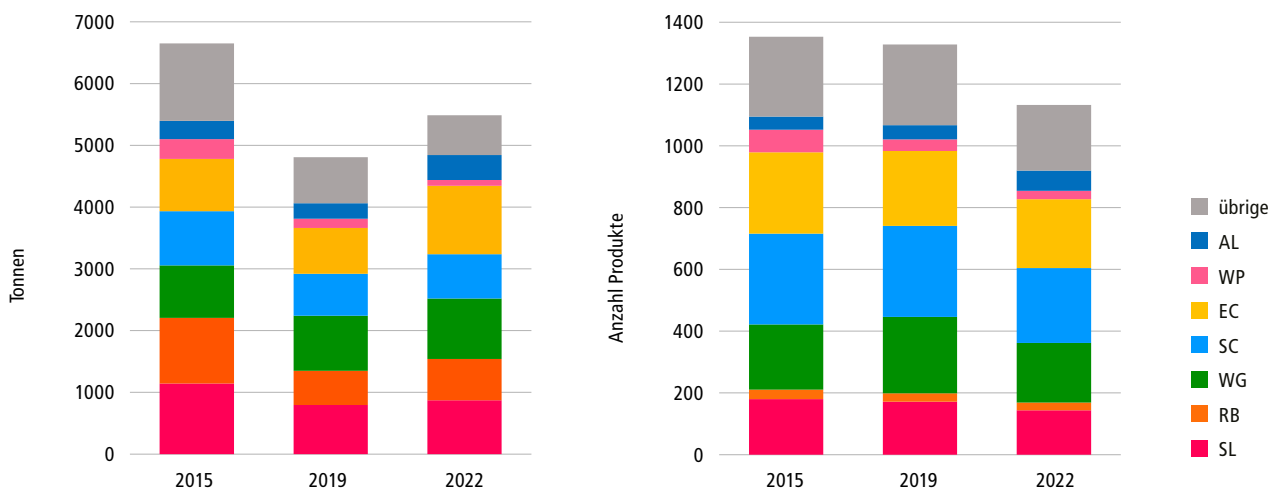


Abbildung 1 | In der Schweiz verkaufte PSM-Produkte in den Jahren 2015, 2019 und 2022 nach Formulierungstypen. Pro Jahr wurden zwischen ca. 4800 und 6500 Tonnen PSM-Produkte verkauft. Mengenmässig am wichtigsten waren die Formulierungstypen SL, RB, WG, SC, EC, WP und AL (Abkürzungen siehe Tabelle 1)¹. Es waren insgesamt zwischen rund 1100 und 1300 Produkte im Handel, jeweils etwa 800 (2015), 600 (2019) bzw. 500 (2022) verschiedene Produkte. Die restlichen Produkte waren Produkte mit Verkaufserlaubnis und Parallelimporte.²

¹ Produkte mit Organismen wurden in der Analyse nicht berücksichtigt. Zum Formulierungstyp «Fertigköder» RB gehören fast ausschliesslich Schneckenkörner. Diese bestehen zum überwiegenden Teil (bis 97%) aus Weizenmehl als Trägermaterial. Produkte des Formulierungstyps «Flüssigkeiten zur unverdünnten Anwendung» AL bestehen zum überwiegenden Teil aus Wasser (bis 99.9%). Für unsere Arbeit waren Produkte dieser beiden Formulierungstypen deshalb nicht interessant und wurden nicht weiter berücksichtigt.

² Die Anzahl der verschiedenen Produkte ist nur rund halb so gross, wie die Zahl der gehandelten Produkte: Eine Verkaufserlaubnis bedeutet, dass eine Zweitfirma mit Einverständnis der Inhaberin der Originalbewilligung das gleiche Produkt unter eigenem Namen verkauft, ein Parallelimportprodukt ist im Wesentlichen ebenfalls identisch zu einem in der Schweiz bewilligten Produkt.

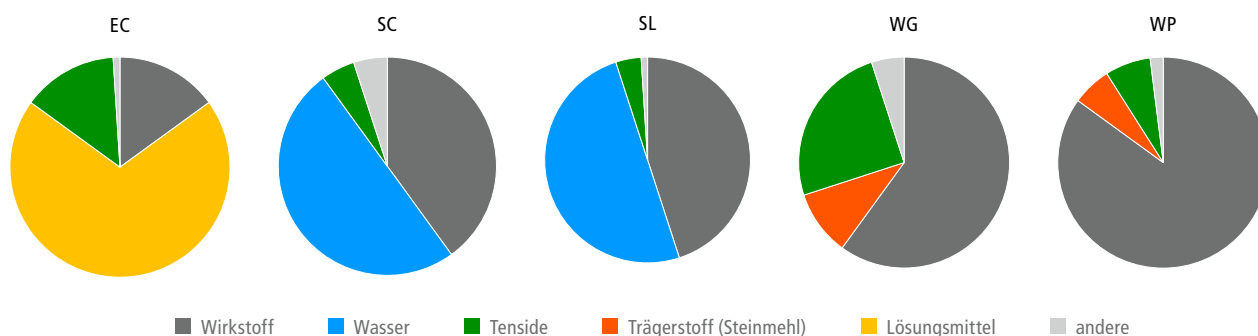


Abbildung 2 | Durchschnittliche Zusammensetzung von fünf wichtigen Formulierungstypen (basierend auf den im Jahr 2015 in der Schweiz verkauften PSM). Neben Wasser sind die wichtigsten Beistoffklassen Lösungsmittel, die in EC-Formulierungen im Durchschnitt einen Anteil von 70% ausmachen, und Tenside, die in praktisch jeder Formulierung vorkommen.

stellt für viele Beistoffe eine besondere Herausforderung dar: einerseits sind Beistoffe oft Gemische aus mehreren Komponenten, andererseits gibt es wegen der Anwendung vieler dieser Stoffe in Haushalt- oder Industrieprodukten auch andere Quellen, sodass sie in geringen Mengen auch in unbehandelten Pflanzen detektiert werden (Hintergrundbelastung) oder durch Materialien und Chemikalien, die bei der Probenaufarbeitung im Labor zum Einsatz kommen, eingebracht werden (Blindwerte). Diese Faktoren erschweren für viele Beistoffe den analytischen Nachweis und die Quantifizierung von Rückständen aus der PSM-Anwendung, besonders bei tiefen Rückstandskonzentrationen.

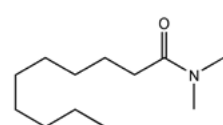
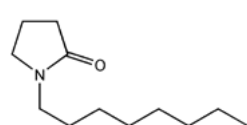
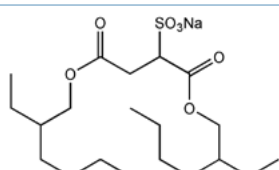
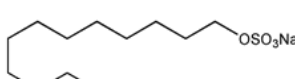
Ausgewählt wurden unter anderem PSM-Produkte, welche signifikante Mengen an Beistoffen aus der Klasse der Lösungsmittel (DMDA und Octylpyrrolidon) oder anionische Tenside (Docusat und SDS) enthielten (siehe Tabelle 2). Die Rückstände dieser vier Beistoffe wurden mit der QuEChERS-Methode aus homogenisierten Pflanzenproben extrahiert und mittels LC-MS/MS (Flüssigchromatographie, gekoppelt mit Tandem-Massenspektrometrie) analysiert. Details zur analytischen Methode und weitere Informationen zu den untersuchten Beistoffen sind in den Originalartikeln zu finden (Balmer *et al.*, 2021 & 2023).

Rückstandsversuche unter Praxisbedingungen

Verschiedene Gemüsekulturen

In einem ersten Feldversuch bei Agroscope in Wädenswil (im Jahr 2019) untersuchten wir die Beistoffrückstände auf sechs Freiland-Gemüsekulturen (Balmer *et al.*, 2021). Die Gemüse wurden so gewählt, dass sie sich sowohl bezüglich Familie, Habitus wie auch der konsumierten Pflanzenteile unterschieden: Lauch, Rondini, Stangensellerie, Petersilie, Kopfsalat und Eichblattsalat (Titelbild). Die Kulturen wurden rund eine Woche vor dem Erntetermin mit praxisüblichen Aufwandmengen behandelt. Die eingesetzten PSM enthielten (unter anderem) die Beistoffe DMDA, Docusat und SDS. Für alle drei Beistoffe wurden kurz nach der Anwendung (Tag 0) gut nachweisbare Rückstände von einigen mg/kg gefunden, wobei die Konzentrationen in Petersilie und Salaten am höchsten waren, gefolgt von Stangensellerie und Lauch mit deutlich kleineren Rückständen. In Rondini waren die Rückstände bereits direkt nach Applikation sehr tief (<0.01 mg/kg, siehe Tabelle 3). Die unterschiedliche Höhe der Rückstände lässt sich mit der Grösse der behandelten Pflanzenoberfläche (bzw. der konsumierten Pflanzenteile) im Verhältnis zum Gewicht erklären. Die-

Tabelle 2 | Ausgewählte, in den Feldversuchen untersuchte Beistoffe mit Angabe der Beistoffklasse, des chemischen Namens und der Struktur. DMDA, Docusat und SDS wurden in den Versuchen 2019 und 2020 eingesetzt, Octylpyrrolidon nur 2020.

DMDA	Octylpyrrolidon	Docusat	SDS
Lösungsmittel Dimethyldecanamid CAS-RN: 14433-76-2	Lösungsmittel N-Octylpyrrolidon CAS-RN: 2687-94-7	anionisches Tensid Diethylhexylsulfosuccinat (Natriumsalz) CAS-RN: 577-11-7	anionisches Tensid Dodecylsulfat (Laurylsulfat) (Natriumsalz) CAS-RN: 151-21-3
			

ses Verhältnis ist meist besonders gross bei Blattgemüsen (Salate) oder Kräutern (Petersilie). Bei Rondini (ein Fruchtgemüse) kommt neben dem hohen Gewicht hinzu, dass die Früchte durch die Blätter vom Sprühnebel abgeschirmt wurden (Abb. 3).

Die Analyse der Proben, die in den darauffolgenden Tagen entnommen wurden, zeigte, dass die Rückstände im Allgemeinen rasch abnahmen. So lagen die Rückstände der anionischen Tenside Docusat und SDS nach einer Wartezeit von drei Tagen in allen Kulturen bei weniger als 15 % der Konzentration direkt nach der Anwendung. Massgebend für die rasche Abnahme war der Regen, welcher zwischen Tag 2 und 3 die gut wasserlöslichen Tenside von den Pflanzenoberflächen abwusch. Anders verhielt sich das Lösungsmittel DMDA: Das Regenereignis hatte keinen erkennbaren Einfluss auf dessen Rückstände. Diese nahmen in Salaten und Lauch sehr schnell ab und lagen bereits nach einem Tag bei weniger als 10 % der Konzentration am Tag 0. Im Gegensatz dazu nahmen die DMDA-Rückstände in Petersilie und Stangensellerie nur langsam ab und waren nach drei Tagen noch bei über der Hälfte der Konzentration am Tag 0 und auch nach einer Woche noch gut nachweisbar.

Verschiedene Anbausysteme

Ein zweiter Feldversuch wurde im Jahr 2020 in drei verschiedenen Anbausystemen durchgeführt: An einem Standort in Wädenswil wurden Eichblattsalat und Petersilie gleichzeitig im Freiland, in einem Folientunnel mit Überkopfbewässerung und in einem Folientunnel mit Tröpfchenbewässerung angebaut (Balmer *et al.*, 2023). Mit dieser Versuchsanlage wurde untersucht, wie wichtig verschiedene Prozesse für die Abnahme der Beistoffrückstände über die Zeit sind, insbesondere Abwaschen durch Regen oder Bewässerung. Die PSM-Applikation wurde in beiden Kulturen und allen drei Anbausystemen zum gleichen Zeitpunkt (Tag 0) durchgeführt. Kurz nach der Applikation waren alle Beistoffe gut nachweisbar (einige mg/kg). Die Abnahme der Rückstände wurde in Pflanzenproben untersucht, welche nach Wartezeiten von einem Tag bis drei Wochen geerntet wurden. Tatsächlich nahmen die Rückstände der beiden anionischen Tenside Docusat und SDS im Freiland und im Tunnel mit Überkopfbewässerung sowohl in Petersilie wie auch in Salat rasch ab. Nach drei Tagen waren noch weniger als 15 % der Konzentration an Tag 0 nachweisbar. Im Vergleich dazu war die Abnahme im Tunnel

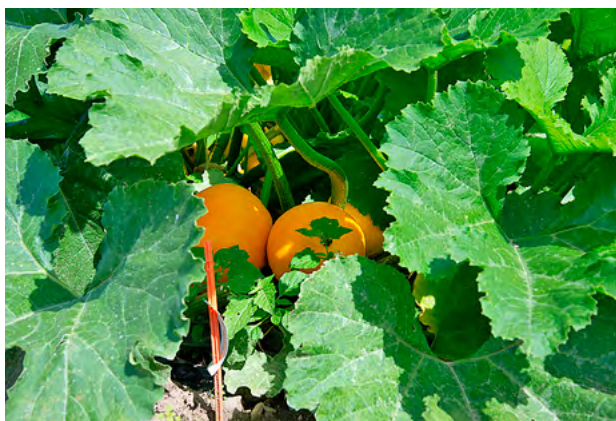


Abbildung 3 | Im Uhrzeigersinn: PSM-Applikation im Freiland, Rondini (Feldversuch 2019), Tröpfchenbewässerung in Salat, Folientunnel mit Überkopfbewässerung (Feldversuch 2020). Fotos: Thomas Poiger, Agroscope.

mit Tröpfchenbewässerung deutlich langsamer, nach drei Tagen lagen die Rückstände noch bei rund 40 bis 60 % (Abb. 4). Damit konnten wir zeigen, dass das Abwaschen durch Regen oder Bewässerung für Beistoffe aus der Klasse der anionischen Tenside ein bedeutender Prozess ist.

Die Abnahme der Rückstände der Lösungsmittel DMDA und Octylpyrrolidon war nicht vom Anbau- oder Bewässerungssystem abhängig. Jedoch war das Verhalten dieser beiden Beistoffe in Petersilie und Salat sehr unterschiedlich: In Salaten nahmen die Rückstandskonzentrationen sehr rasch ab, innerhalb von drei Tagen auf weniger als 2 % der Konzentration an Tag 0. Dies kann auf die vergleichsweise hohe Flüchtigkeit der beiden Stoffe zurückgeführt werden, sie verdampfen. In Petersilie hingegen lagen die Rückstände von DMDA und Octylpyrrolidon nach drei Tagen noch bei rund 40–60 % der Rückstände an Tag 0 und auch nach zwei Wochen waren in Petersilie noch Rückstände von DMDA und Octylpyrrolidon nachweisbar (0.3 bis 0.4 mg/kg). Diese Ergebnisse bestätigten also die Beobachtungen aus dem ersten Feldversuch: Einerseits wurden die Lösungsmittel kaum abgewaschen und andererseits nahmen die Rückstände

in einigen Pflanzen deutlich langsamer ab, als dies aufgrund der Flüchtigkeit von DMDA und Octylpyrrolidon erwartet würde. Die Gründe für die langsame Abnahme der Rückstände in Petersilie und Stangensellerie konnte nicht restlos erklärt werden. Vermutlich spielen die Eigenschaften der Pflanzen(oberflächen) eine Rolle, auf denen diese schlecht wasserlöslichen, aber lipophilen (fettliebenden) Stoffe besonders gut haften.

Ein weiterer Prozess, der zur Abnahme der Rückstandskonzentrationen über die Zeit führt, ist die Zunahme des Pflanzengewichts, also die «Verdünnung» durch das Wachstum der Kulturen. Dieser Effekt war vor allem dort von Bedeutung, wo die Abnahme durch andere Prozesse langsam war. Im Anbausystem Tunnel mit Tröpfchenbewässerung trug das Pflanzenwachstum für die Tenside mit bis zu 50 % in Petersilie und bis zu 90 % in Salat massgeblich zur Abnahme der Konzentrationen bei, während der Beitrag im Freiland und bei Überkopfbewässerung kleiner war (<20 % in Petersilie, <40 % in Salat). Bei den Lösungsmitteln war dieser Effekt für 20–70 % der Konzentrationsabnahme in Petersilie verantwortlich, in den Salaten dagegen war er deutlich weniger wichtig (<10 % in allen Anbausystemen).

Tabelle 3 | Rückstände ausgewählter Beistoffe in verschiedenen Gemüsekulturen aus Anbau im Freiland (Salate, Petersilie, Stangensellerie, Lauch, Rondini) und unter Tunnel (Salate, Petersilie), sowie aus einem Versuch in Äpfeln. Ergebnisse aus Feldversuchen am Agroscope-Standort Wädenswil.

	Wartefrist	Lösungsmittel		Tenside	
	[Tage]	DMDA [mg/kg]	Octylpyrrolidon ^a [mg/kg]	Docusat [mg/kg]	SDS [mg/kg]
Salate (2019 und 2020)	0	3.2–15	1.2–3.1	6.0–24	2.2–7.2
	1	0.1–0.8	0.06–0.3	3.1–17	0.8–6.9
	3	<0.01–0.07	<0.01–0.02	0.2–9.4	<0.01–4.0
	7	<0.01–0.01	<0.01	0.03–3.3	<0.01–1.4
Petersilie (2019 und 2020)	0	9.0–20	2.6–4.2	10–32	6.3–13
	1	8.3–17	2.5–3.9	8.5–24	4.5–9.8
	3	4.8–11	1.4–1.8	0.2–12	0.02–5.7
	7	4.5–8.0	0.8–1.3	0.06–8.1	0.01–4.3
Stangensellerie (nur 2019)	0	8.6		7.3	3.7
	1	11		6.0	2.6
	3	5.3		0.9	0.05
	7	6.7		0.4	0.02
Lauch (nur 2019)	0	0.26		1.5	0.6
	1	0.02		1.1	0.4
	3	<0.01		0.1	0.04
	7	<0.01		0.1	0.03
Rondini (nur 2019)	0	<0.01		<0.01	<0.01
	1	<0.01		0.01	0.01
	3	<0.01		<0.01	<0.01
	7	<0.01		<0.01	<0.01
Äpfel^b (nur 2019)	0			0.4	0.2
	1			0.09	0.05
	3			0.07	0.03
	7			0.04	0.02

Detaillierte Angaben zu den Rückständen in einzelnen Proben, zu weiteren Probenahmezeitpunkten, sowie zu weiteren Beistoffen und auch Wirkstoffen sind in Balmer *et al.* (2021 & 2023) zu finden.

^aOctylpyrrolidon wurde nur im Feldversuch 2020 untersucht

^b2019 wurde zusätzlich ein Rückstandsversuch in Äpfeln durchgeführt, der in diesem Artikel ansonsten nicht weiter ausgeführt wird, aber in Balmer *et al.* (2021) beschrieben ist.

Methode zur Abschätzung der Beistoffrückstände

Angesichts der grossen Anzahl an Beistoffen und der Tatsache, dass viele Beistoffe aufgrund ihrer oft komplexen Zusammensetzung analytisch nur schwer zugänglich sind, wird es auch in absehbarer Zukunft nicht möglich sein, Beistoffrückstände auf Lebensmitteln umfassend zu messen. Damit künftig die mögliche Exposition und allfällige Risiken von Beistoffrückständen für Konsumentinnen und Konsumenten beurteilt werden können, wird es deshalb wichtig sein, dass die potenziellen Rück-

stände auf Lebensmitteln zuverlässig abgeschätzt werden können. Dazu haben wir auf Daten zu PSM-Wirkstoffen zurückgegriffen.

Anders als für Beistoffe, sind zur Rückstandsbildung von PSM-Wirkstoffen Informationen aus zahlreichen Versuchen verfügbar. In verschiedenen Literaturarbeiten wurden diese umfangreichen Datensätze ausgewertet. Eine Auswertung von Maclachlan & Hamilton (2010) stellt für zahlreiche Kulturen Rückstandswerte direkt nach Anwendung zur Verfügung. Die Werte (Median- und 90-Perzentil-Werte) wurden aus Feldversuchen abgeleitet und für eine Aufwandmenge von 1 kg/ha

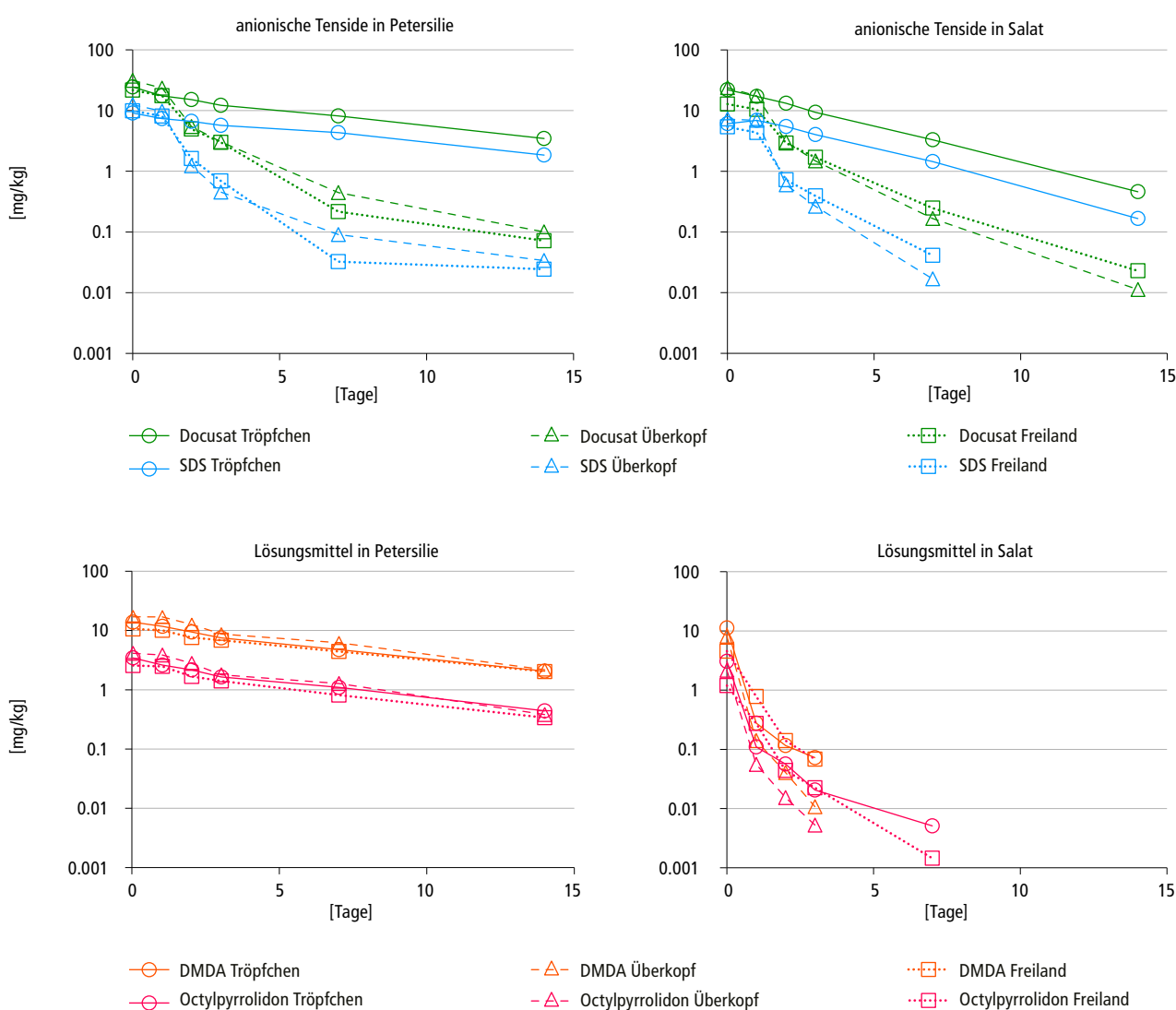


Abbildung 4 | Abnahme der Rückstände von vier Beistoffen in Petersilie (links) und Salaten (rechts) nach PSM-Applikation in verschiedenen Anbausystemen (Feldversuch 2020): anionische Tenside (Docusat und SDS, oben) nahmen im Freiland und im Tunnel mit Überkopfbewässerung deutlich rascher ab als im Tunnel mit Tröpfchenbewässerung. Die Abnahme der Rückstände der Lösungsmittel (DMDA und Octylpyrrolidon, unten) war dagegen nicht vom Bewässerungssystem abhängig. Während die Rückstände in Salaten sehr rasch abnahmen (durch Verdampfen), war die Abnahme in Petersilie deutlich langsamer (beachte die logarithmische Skala).

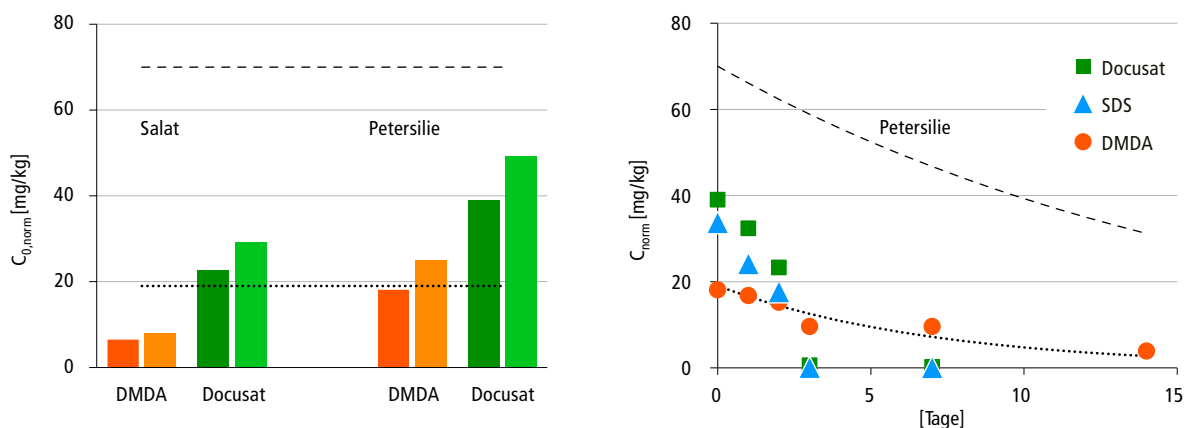


Abbildung 5 | Links: kurz nach der PSM-Applikation gemessene Beistoffrückstände, nach Normierung auf eine Aufwandmenge von 1 kg/ha ($C_{0, norm}$), beispielhaft dargestellt für DMDA und Docusat in Salat und Petersilie aus dem Freiland (dunkel, 2019 und hell, 2020) im Vergleich zu normierten Tag-0-Werten für PSM-Wirkstoffe in Salat aus der Literatur (mittlerer Wert: gepunktete Linie; 90. Perzentil: gestrichelte Linie, gemäss Maclachlan & Hamilton (2010)). Rechts: Berechnete Abnahmekurve ausgehend von Literaturdaten (gepunktete Linie: «mittlere» Schätzung; gestrichelte Linie: «konservative» Schätzung) im Vergleich zu gemessenen und normierten Rückständen von Beistoffen (2019), exemplarisch dargestellt für Petersilie.

normiert (Tag-0-Werte, $C_{0, norm}$). Andere Autoren (Willis & McDowell, 1987; Ebeling & Wang, 2018) leiteten aus zahlreichen Abbaukurven von PSM-Wirkstoffen auf Pflanzen die Abnahme von Rückständen über die Zeit ab, woraus für die Halbwertszeiten ein Median von fünf Tagen und ein 80-Perzentil-Wert von zwölf Tagen ermittelt wurde. Mit diesen Parametern lassen sich die erwarteten Rückstände auf verschiedenen Kulturen grob abschätzen: Für eine «mittlere» Schätzung wurden die Median-Werte für Anfangskonzentration und Halbwertszeit verwendet, für eine «konservative» Schätzung die 90- bzw. 80-Perzentilwerte. Der Vergleich mit den Ergebnissen aus unseren Feldversuchen zeigt, dass die Rückstände von Beistoffen durch solche Abschätzungen ebenfalls abgedeckt sind: Die «mittleren» geschätzten Rückstandsgehalte waren im Bereich der gemessenen Konzentrationen, während die «konservativen» Schätzwerte durchwegs höher waren (Abb. 5).

Dieser Ansatz kann grundsätzlich dann angewendet werden, wenn die PSM-Applikation als Spritzanwendung erfolgt. Rückstände von Stoffen, die bereits während der Anwendung oder beim Trocknen der Spritzbrühe verdampfen oder abgebaut werden, werden dabei eher überschätzt.

Ausblick

Auf europäischer Ebene gelangen PSM-Beistoffe vermehrt in den Fokus. Derzeit wird diskutiert, wie mögliche Risiken von PSM-Beistoffen für Mensch und Umwelt bei der Bewertung und Zulassung von PSM in Zukunft berücksichtigt werden sollen (EC, 2023). So plant die

Europäische Behörde für Lebensmittelsicherheit (EFSA) den Aufbau einer Datenbank zu Beistoffen und die Entwicklung eines Leitfadens zur harmonisierten Bewertung von PSM-Produkten und Beistoffen (EFSA, 2023). Ob künftig auch Rückstände von Beistoffen in Lebensmitteln thematisiert werden, ist offen.

In der Schweiz soll ein Monitoringprogramm des BLV erste Informationen zum Vorkommen von Rückständen ausgewählter Beistoffe in vermarkteten Lebensmitteln liefern (BLV, 2021). Bis Ende 2024 werden insgesamt 1200 Lebensmittelproben auf Rückstände der Beistoffe Docusat und DMDA untersucht.

Damit Risiken bewertet werden können, sind neben Kenntnissen zur Exposition auch Informationen zur Toxikologie nötig. Viele PSM-Beistoffe werden auch in Produkten des täglichen Bedarfs oder in industriellen Prozessen eingesetzt und manche wurden deshalb bezüglich gewisser toxikologischer Eigenschaften geprüft (EFSA, 2022). Die vorliegenden Daten reichen aber nicht immer für eine Risikobewertung aus. Ähnlich wie zur Höhe der Rückstände sind deshalb auch zur Toxizität Abschätzungen nötig. Einen Ansatz dazu bietet das Konzept des «Threshold of Toxicological Concern» (TTC concept; (EFSA, 2019)). Dabei wird das von einem Stoff ausgehende Gesundheitsrisiko anhand seiner Strukturähnlichkeit mit Stoffen bekannter Toxizität bewertet. Die Kombination von gemessenen oder geschätzten Beistoffrückständen in Lebensmitteln und bekannten Informationen zur Toxikologie sowie Referenzwerten, die aus dem TTC-Konzept abgeleitet werden, liefert einen Ansatz für die künftige Beurteilung allfälliger Gesundheitsrisiken.

Schlussfolgerungen

- Die in der Schweiz verkauften PSM setzen sich im Durchschnitt aus rund 50 % Wirkstoff, 30 % Wasser und 20 % Beistoffen zusammen. Die mengenmässig bedeutendsten PSM-Beistoffklassen sind Lösungsmittel und Tenside. Für diese Auswertung wurden die wichtigsten Formulierungstypen berücksichtigt.
- Während die Rückstände von PSM-Wirkstoffen in Lebensmitteln gesetzlich geregelt sind und systematisch überwacht werden, gab es zu Beistoffrückständen bisher weder aus Zulassungsunterlagen noch aus der Literatur Informationen. Die 2019 und 2020 bei Agroscope durchgeführten Feldversuche zeigen erstmals, dass Beistoffe erwartungsgemäss zu Rückständen auf behandelten pflanzlichen Lebensmitteln führen können.
- Sowohl die Höhe der gemessenen Rückstände (nach Normierung bezüglich applizierter Menge) als auch deren Abnahme über die Zeit waren für die ausgewählten Beistoffe vergleichbar mit denjenigen für PSM-Wirkstoffe.
- Angesichts der grossen Zahl an Beistoffen, die in PSM enthalten sein können, deren Komplexität und der damit verbundenen analytischen Herausforderungen

kann davon ausgegangen werden, dass auf absehbare Zeit hinaus keine umfassenden Messdaten zu Beistoffrückständen in Lebensmitteln vorliegen werden. Umso wichtiger sind alternative Methoden für die Abschätzung der Konsumentenexposition durch Beistoffe.

- Die vorgestellte Methode zur Abschätzung der Rückstände, basierend auf umfangreichen Daten zu PSM-Wirkstoffrückständen in pflanzlichen Lebensmitteln, beschreibt das Rückstandsverhalten der untersuchten Beistoffe adäquat. Die geschätzten Rückstandskonzentrationen sind ausreichend konservativ, um als Basis für die Beurteilung der Konsumentenexposition zu dienen. ■

Dank

Wir danken Elisabeth Lutz, Agroscope, für die Auswertung der Produktverkaufszahlen und Jürg Zarn, BLV, und Manuel Boss, Agroscope, für die kritische Review des Manuskripts und die konstruktiven Diskussionen. Die Studien, die diesem Artikel zugrunde liegen, wurden durch das Bundesamt für Lebensmittelsicherheit und Veterinärwesen (BLV) finanziert.

Literatur

- Balmer, M. E., Janser, D., Schaller, U., Krauss, J., Geiser, H. C., & Poiger, T. (2021). Magnitude and decline of pesticide co-formulant residues in vegetables and fruits: results from field trials compared to estimated values [Article]. *Pest Management Science*, *77*(3), 1187–1196. <https://doi.org/10.1002/ps.6128>
- Balmer, M. E., Janser, D., Schaller, U., Krauss, J., Geiser, H. C., & Poiger, T. (2023). Residues of pesticide co-formulants in lettuce and parsley: Identification of decline processes using field trials in different cropping systems. *Pest Management Science*, *79*(8), 2792–2800. <https://doi.org/10.1002/ps.7455>
- BLV Bundesamt für Lebensmittelsicherheit und Verbraucherschutz. (2021). *Monitoring von Pflanzenschutzmittelrückständen in Lebensmitteln (Erhebungsprogramm des BLV)*. <https://www.blv.admin.ch/blv/de/home/lebensmittel-und-ernaehrung/lebensmittelsicherheit/stoffe-im-fokus/pflanzenschutzmittel.html>
- Bundesrat. (2017). *Aktionsplan zur Risikoreduktion und nachhaltigen Anwendung von Pflanzenschutzmitteln*. <https://www.blw.admin.ch/blw/de/home/nachhaltige-produktion/pflanzenschutz/aktionsplan.html>
- Cornwell, P.A. (2018). A review of shampoo surfactant technology: consumer benefits, raw materials and recent developments. *International Journal of Cosmetic Science*, *40*, 16–30. <https://doi.org/10.1111/ics.12439>
- CropLife International - Specifications Experts Group. (2022). *Catalogue of pesticide formulation types and international coding system, Technical Monograph No 2, 8th edition*. https://croplife.org/wp-content/uploads/2023/03/Technical-Monograph-N2-8th-edition_2022_final.pdf
- Ebeling, M., & Wang, M. (2018). Dissipation of plant protection products from foliage [Article]. *Environmental Toxicology and Chemistry*, *37*(7), 1926–1932. <https://doi.org/10.1002/etc.4148>
- EC European Commission - Directorate-General for Health and Food Safety. (2023). Report on the workshop on the assessment of plant protection products and co-formulants (scene setting and identification of possible ways forward) (23 May 2023, Brussels). 29 pp. https://food.ec.europa.eu/document/download/0035541c-d171-48ec-b206-34aff93135a3_en?filename=pl_pesticides_auth-ppp_report.pdf
- EFSA European Food Safety Authority – Scientific Committee. (2019). Guidance on the use of the Threshold of Toxicological Concern approach in food safety assessment. *EFSA Journal* 2019, *17*(6), 5708, 17 pp. <https://doi.org/10.2903/j.efsa.2019.5708>
- EFSA European Food Safety Authority. (2022). Data collection on co-formulants used in representative plant protection product formulations in the context of the EFSA peer review process for approval/renewal of approval of active substances. EFSA supporting publication 2022:EN-7547. 97 pp. <https://doi.org/10.2903/sp.efsa.2022.EN-7547>
- EFSA European Food Safety Authority – Pesticide Steering Network. (2023). Meeting Minutes, Pesticide Steering Network (PSN) 31st Meeting, 24 October 2023, Meeting Minutes, 22 pp. Verfügbar: <https://www.efsa.europa.eu/en/events/31st-meeting-efsa-pesticide-steering-network>
- Maclachlan, D. J., & Hamilton, D. (2010). A new tool for the evaluation of crop residue trial data (day-zero-plus decline) [Article]. *Food Additives and Contaminants – Part A Chemistry, Analysis, Control, Exposure and Risk Assessment*, *27*(3), 347–364. <https://doi.org/10.1080/19440040903403024>
- Schaller, U., & Balmer, M. E. (2018). *Co-formulants in plant protection products – Initial study on the risk assessment of co-formulants in plant protection products*. <https://doi.org/10.5281/zenodo.3600029>
- Willis, G. H., & McDowell, L. L. (1987). Pesticide persistence on foliage. In G. W. Ware (Ed.), *Reviews of Environmental Contamination and Toxicology* (Vol. 100, pp. 23–73). Springer. https://doi.org/10.1007/978-1-4612-4804-0_2
- Zimdahl, R. L. (2018). Chapter 17 – Herbicide Formulation. In R. L. Zimdahl (Ed.), *Fundamentals of Weed Science (Fifth Edition)* (pp. 501–509). Academic Press. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/B978-0-12-811143-7.00017-2>