

Zeitschrift: Mitteilungen aus dem Gebiete der Lebensmitteluntersuchung und Hygiene = Travaux de chimie alimentaire et d'hygiène

Herausgeber: Bundesamt für Gesundheit

Band: 83 (1992)

Heft: 6

Artikel: Die Rückstandsproblematik in der Vorratsschädlingsbekämpfung = Importance of pesticide residues following pest control in stored products

Autor: Müller, M.D.

DOI: <https://doi.org/10.5169/seals-982279>

Nutzungsbedingungen

Die ETH-Bibliothek ist die Anbieterin der digitalisierten Zeitschriften. Sie besitzt keine Urheberrechte an den Zeitschriften und ist nicht verantwortlich für deren Inhalte. Die Rechte liegen in der Regel bei den Herausgebern beziehungsweise den externen Rechteinhabern. [Siehe Rechtliche Hinweise.](#)

Conditions d'utilisation

L'ETH Library est le fournisseur des revues numérisées. Elle ne détient aucun droit d'auteur sur les revues et n'est pas responsable de leur contenu. En règle générale, les droits sont détenus par les éditeurs ou les détenteurs de droits externes. [Voir Informations légales.](#)

Terms of use

The ETH Library is the provider of the digitised journals. It does not own any copyrights to the journals and is not responsible for their content. The rights usually lie with the publishers or the external rights holders. [See Legal notice.](#)

Download PDF: 08.02.2025

ETH-Bibliothek Zürich, E-Periodica, <https://www.e-periodica.ch>

M.D. Müller, Eidg. Forschungsanstalt für Obst-, Wein- und Gartenbau, Wädenswil

Die Rückstandsproblematik in der Vorratsschädlingsbekämpfung

Importance of Pesticide Residues Following Pest Control in Stored Products

Einleitung

Vorratsschutzmittel unterstehen in der Schweiz, sofern sie als landwirtschaftliche Hilfsstoffe gelten, den gleichen gesetzlichen Regelungen wie Pflanzenschutzmittel. Für diese ist die Forschungsanstalt Wädenswil (FAW) Bewilligungsbehörde. Weiter unterstehen Vorratsschutzmittel, wie alle potentiell giftigen Produkte, der eidgenössischen Giftgesetzgebung. Da bei vielen Anwendungen von Vorratsschutzmitteln Rückstände bei den zu schützenden Vorräten technisch unvermeidbar sind, benötigt ein Produkt zu seiner Marktfähigkeit auch eine Rückstandshöchstkonzentration (Toleranz- oder Grenzwert). In dieser Arbeit soll aufgezeigt werden, wie durch das Zusammentragen von Daten bezüglich biologischer Wirksamkeit, effektiv auftretender Rückstände und der Toxikologie Toleranzen festgelegt werden und welche toxikologische Bedeutung diese Rückstände für den Konsumenten allenfalls haben können.

Ein chemischer Blick auf die Vorratsschutzmittel

Die FAW gibt jährlich ein Verzeichnis der bewilligten Mittel heraus (1). In diesem Verzeichnis ist ein spezielles Kapitel den Mitteln «zum Schutz der Erntegüter» gewidmet. In der Ausgabe 1992/93 finden sich darin 26 Produkte mit 11 verschiedenen Wirkstoffen. Wenn die Keimhemmungsmittel für Kartoffeln und Desinfektionsmittel für Geräte, die hier weniger von Interesse sind, nicht berücksichtigt werden, lassen sich die Wirkstoffe in folgende Gruppen einteilen:

- Insektenwachstumsregulatoren
- Phosphorwasserstoff-Entwickler
- Phosphorsäureester

- Pyrethroide
 - Synergisten, speziell zusammen mit Pyrethroiden
- Daneben gibt es noch weitere Wirkstoffe, die nicht in den Geltungsbereich der landwirtschaftlichen Hilfsstoffverordnung einbezogen sind wie Blausäure, Chlorpyrifos u.a. In dieser Arbeit wird kein vollständiger Überblick über die eingesetzten Stoffe angestrebt, sondern die Prinzipien von Rückstandsbildung und Toxikologie dieser Rückstände sollen erörtert werden. Die Tabelle 1 gibt eine Übersicht über die oben erwähnten Wirkstoffe mit der biochemischen Wirkungsweise. Die chemischen Konstitutionsformeln einiger dieser Verbindungen sind in Abbildung 1 wiedergegeben. Es handelt sich bei diesen Wirkstoffen ausschliesslich um Insektizide. Es gibt zudem eine Reihe von weiteren Anwendungen, die jedoch nicht im strengen Sinn als Vorratsschutz gelten:
- Bei Lagerobst erfolgt oft eine sogenannte Abschluss-spritzung mit einem Fungizid (Captan (2)) kurz vor der Ernte, um den Verderb durch Pilze im Kühllager zu verhindern. Es handelt sich dabei rechtlich gesehen um Pflanzenschutz.
 - Bei Südfrüchten erfolgen in den Herkunftsländern vor Verpackung und Verschiffung Behandlungen mit Wirkstoffen wie Thiabendazol (Fungizid auf Bananen (2)) oder Dibromethan (bei Südfrüchten, zur Abtötung von tierischen Schädlingen (2)).
 - Die Bekämpfung von Nagern im Vorratsbereich fällt nicht unter den Zuständigkeitsbereich des Landwirtschaftsgesetzes. Sie erfolgt meist mit Wirkstoffen (Vitamin-K-Antagonisten) in Ködern, die kaum mit den zu schützenden Vorratsgütern in Kontakt kommen. Diese Wirkstoffe (z. B. Bromadiolon (2)), die die Blutgerinnung bei den Nagern hemmen, gehören allerdings zu den giftigsten Wirkstoffen überhaupt.

Tabelle 1. Übersicht über Wirkstoffe in Produkten zur Vorratsschädlingsbekämpfung

Stoffgruppe	Wirkstoffe	Wirkungsweise
Insektenwachstumsregulator	Methopren	Verhinderung der Verpuppung von Insekten
Metallphosphid	Alluminiumphosphid Magnesiumphosphid, entwickeln Phosphorwasserstoff-Gas	Blockiert enzymatische Systeme, hochtoxisch
Phosphorsäureester	Dichlorvos	Cholinesterasehemmer
Pyrethroide	Cyfluthrin Deltamethrin Pyrethrum (zusammen mit Piperonylbutoxid)	Nervengift

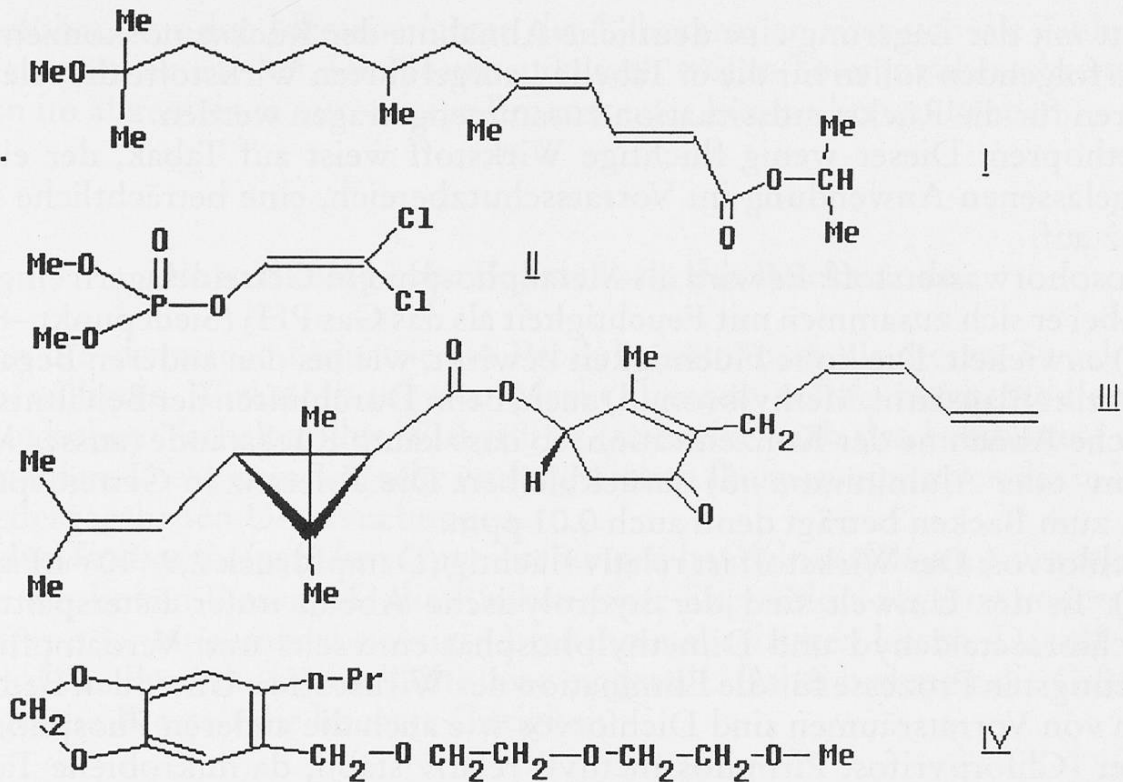


Abb. 1. Chemische Konstitutionen der Wirkstoffe.: I Methopren, II Dichlorvos, III Pyrethrin I, IV Piperonylbutoxid (Synergist)

Die Entstehung von Rückständen und die Bestimmung von Rückstandskonzentrationen

Bei vielen der in Tabelle 1 aufgeführten Wirkstoffe ist eine genügende Wirkung auf die zu bekämpfenden Organismen nur gegeben, wenn der Wirkstoff während einer bestimmten Zeit in genügender Konzentration im Vorratsgut vorliegt. Dies ist der erwünschte Rückstand eines Wirkstoffs. Im Lauf der Zeit werden diese Rückstände auf chemischem und gegebenenfalls biologischem Weg abgebaut. Im idealen Fall sind zum Zeitpunkt der Entnahme der Vorräte die Rückstände verschwunden. Leider ist dieser ideale Fall nicht die Regel, und Rückstände von Wirkstoffen sind oft länger nachzuweisen als die Schutzwirkung benötigt wird. Die Firmen, die um eine Bewilligung nachsuchen, müssen deshalb als wichtigen Teil der Unterlagen Daten einreichen, die über zu erwartende Rückstände bei der spezifischen Art der Anwendung Aufschluss geben.

Die Höhe der Rückstände hängt dabei von den folgenden Faktoren ab:

- Menge und Applikationsart der ausgebrachten Wirkstoffe pro Gewichtseinheit des Lagergutes
- Dauer und Bedingungen der Lagerung
- chemische und biologische Eigenschaften der Wirkstoffe.

Die Anfangskonzentration des Wirkstoffes richtet sich nach den erwünschten biologischen Bedingungen für hinreichende Wirksamkeit. Bei gewissen Wirkstoff-

fen tritt mit der Lagerung eine deutliche Abnahme der Rückstandskonzentration ein. Im folgenden sollen für die in Tabelle 1 aufgeführten Wirkstoffe die relevanten Faktoren für die Rückstandssituation zusammengetragen werden.

- Methopren: Dieser wenig flüchtige Wirkstoff weist auf Tabak, der einzigen zugelassenen Anwendung im Vorratsschutzbereich, eine beträchtliche Persistenz auf.
- Phosphorwasserstoff: Er wird als Metallphosphid in Getreidelagern eingesetzt, wobei er sich zusammen mit Feuchtigkeit als das Gas PH_3 (Siedepunkt $-87,7^\circ\text{C}$ (2)) entwickelt. Die hohe Flüchtigkeit bewirkt, wie bei den anderen Begasungsmitteln (Blausäure, Methylbromid) auch, beim Durchlüften der Behältnisse eine rasche Abnahme der Konzentration, so dass kaum Rückstände (ausser Magnesium- oder Aluminiumoxid) zurückbleiben. Die Toleranz in Getreideprodukten zum Backen beträgt denn auch 0,01 ppm.
- Dichlorvos: Der Wirkstoff ist relativ flüchtig (Dampfdruck $2,9 \cdot 10^{-3}$ hPa, 20°C (2)). In der Umwelt sind der hydrolytische Abbau unter Esterspaltung zu Dichloracetaldehyd und Dimethylphosphat einerseits und Verdampfung die wichtigsten Prozesse für die Elimination des Wirkstoffes. Unter den Bedingungen von Vorratsräumen sind Dichlorvos wie auch die anderen Phosphorsäureester (Chlorpyrifos, Pirimifos-methyl) relativ stabil, da mikrobielle Tätigkeit weitgehend fehlt. Durch die Flüchtigkeit des Wirkstoffes dürfte eine gewisse Elimination der Rückstände über die Gasphase erfolgen. Die Toleranz auf Getreide beträgt 2 ppm für Dichlorvos. Bei der Weiterverarbeitung (besonders beim Backen) erfolgt eine deutliche Konzentrationsabnahme, so dass die Toleranz in Getreideprodukten noch 0,3 ppm beträgt.
- Pyrethroide: Die Vertreter dieser Substanzgruppe haben eine sehr geringe Flüchtigkeit. Sie weisen eine Esterbindung zwischen dem Cyclopropanring und dem Alkoholrest auf (vgl. Abb. 1, Struktur von Pyrethrin I), die unter normalen Umgebungsbedingungen relativ rasch gespalten wird (siehe unten). Die Bruchstücke (Säure und Alkohol) weisen keine insektizide Aktivität auf, sind wesentlich besser wasserlöslich und biologisch abbaubar als die Ausgangssubstanz und werden daher weitgehend zu CO_2 mineralisiert. Beim natürlichen Pyrethroid muss für eine ausreichende Wirkung ein Synergist (Piperonylbutoxid) zugesetzt werden, der im Zielorganismus die zu rasche enzymatische Oxidation des Insektizides durch Cytochrom P 450 hemmt. Unter Bedingungen, wie sie in Lagerräumen herrschen (trocken, dunkel), sind Pyrethroide ziemlich stabil und haben daher ein Potential zur Bildung von Rückständen. Die Toleranz für Pyrethrine (Summe der Pyrethrum-Verbindungen, siehe unten) beträgt in Getreide 3 ppm, für den Synergisten Piperonylbutoxid 20 ppm, in Getreideprodukten 0,3 und 2 ppm.

Der Nachweis der real auftretenden Rückstände ist die Aufgabe des analytischen Chemikers. Meist wird dabei mit Hilfe von beschriebenen Methoden, wie z. B. die der Deutschen Forschungsgemeinschaft (3), parallel zu den Wirksamkeitsversuchen unter Praxisbedingungen die Abnahme der Konzentration des Wirkstoffes und allfälliger Metaboliten verfolgt (siehe unten). Die Kontrolle der Toleranzwerte wird in der Schweiz durch die Kantone mit ihren Kantonslaboratorien

durchgeführt. Aus den Jahresberichten der Laboratorien lässt sich die Einhaltung der Toleranzen beurteilen. Die Beanstandungen wegen Toleranzüberschreitungen betragen im allgemeinen nur wenige Prozente der kontrollierten Proben.

Die toxikologische Beurteilung der Rückstände

Wenn die chemische Industrie ein Produkt mit einem für diesen Zweck noch nicht bewilligten Wirkstoff auf den Markt bringen will, müssen Studien zum toxikologischen Verhalten des Wirkstoffes (teilweise auch des Produktes) eingereicht werden. Diese zum Teil sehr umfangreichen Dossiers umfassen die in Tabelle 2 wiedergegebenen Untersuchungen.

Bei den *akuttoxikologischen* Untersuchungen handelt es sich um Kurzzeitexperimente mit hohen Dosen, die die Risiken einer Exposition des Anwenders eines Produktes oder eine unbeabsichtigte Einnahme abschätzen lassen. Darauf basierend wird das Produkt in eine Giftklasse eingeteilt. Dabei bedeutet die Giftklasse 5 geringe, die Klasse 1 die höchste Giftigkeit.

Tabelle 2. Untersuchungsumfang zum toxikologischen Verhalten von Pflanzenschutzmittelwirkstoffen

Akute Toxizität im Tierversuch
Akute orale Toxizität Akute dermale Toxizität Akute inhalative Toxizität Akute dermale Irritation oder Korrosion Akute Augenreizung Hautreizung Hautsensibilisierung
Subakute Toxizität
Orale Toxizität bei wiederholter Dosierung: 28 Tage Dermale Toxizität bei wiederholter Dosierung: 21/28 Tage Inhalative Toxizität bei wiederholter Dosierung: 14/28 Tage
Subchronische Toxizität
Subchronische orale Toxizität bei Nagern und Nichtnagern: 90 Tage Subchronische dermale Toxizität: 90 Tage Subchronische inhalative Toxizität: 90 Tage Teratogenität Carcinogenität Interaktionen mit anderen Stoffen Erfahrungen am Menschen

Diese akuttoxischen Studien sind aber nicht geeignet, Risiken, die mit dem Konsum von mit Rückständen belasteten Lebensmitteln verbunden sind, zu beurteilen. Der Konsument von Nahrungsmitteln ist ja, abhängig von seinen Ernährungsgewohnheiten, viel kleineren, aber lange anhaltenden Konzentrationen ausgesetzt. Die toxikologischen Auswirkungen dieser Rückstände müssen deshalb ganz anders als die für Anwender beurteilt werden. Im folgenden soll aufgezeigt werden, wie aus den Unterlagen zur chronischen Toxizität zusammen mit den aktuellen Rückstandsdaten eine Toleranz festgelegt werden kann. Dabei müssen die folgenden Fragen gestellt werden:

- Zeigt der Wirkstoff in zellulären Testsystemen (z. B. Ames-Test (4)), in Test mit Invertebraten (z. B. Drosophila-Test (5)) und in Tierversuchen mit Säugern Hinweise auf kanzerogene (krebserregende), mutagene (erbgutschädigende) oder teratogene (embryotoxische) Wirkungen.
- Sind bei Versuchstieren sonstige Veränderungen zu beobachten (z. B. im Blutbild, an Organen, Gewichtszunahme, am Immunsystem usw.)
- Gibt es eine Dosis, wo bei Versuchstieren keine negativen Veränderungen zu beobachten sind (NOEL, siehe unten).

Bei deutlichen Hinweisen auf Kanzerogenität, Mutagenität oder Teratogenität, Organveränderungen usw. durch niedrige Dosierungen kann ein Produkt mit diesem Wirkstoff nicht zugelassen werden. Die giftige Wirkung würde mit kleineren Konzentrationen nicht so weit reduziert, dass das Risiko für den Konsumenten vernachlässigbar wird.

Bei Wirkstoffen, die kein solches Verhalten aufweisen, kann aufgrund von Langzeitversuchen (2 Jahre an Nagern, Hunden und anderen Tieren) ein sogenannter NOEL (no observed adverse effect level, ausgedrückt in mg Wirkstoff/kg Lebendgewicht oder ppm) bestimmt werden. Da der Metabolismus bei den Versuchstieren Unterschiede zu dem des Menschen aufweist, wird der so ermittelte NOEL mit einem Sicherheitsfaktor (in der Regel 100) versehen. Mit diesem Faktor wird einerseits der Unsicherheit der Extrapolation von Daten aus Tierversuchen auf den Menschen Rechnung getragen (6). Andererseits gibt es empfindlichere Personengruppen (z. B. Kinder, kranke Menschen), und es existieren grosse Unterschiede im Metabolismusverhalten zwischen einzelnen Individuen. Aus dem mit dem Sicherheitsfaktor versehenen Wert wird dann ein sogenannter ADI gebildet (acceptable daily intake), der wiederum in mg Wirkstoff/kg Körpergewicht und Tag ausgedrückt wird. Diese Menge kann ein Mensch während eines ganzen Lebens zu sich nehmen, ohne dass ein gesundheitliches Risiko besteht. Zusammen mit den Werten für die effektiv auftretenden Rückstände wird eine tolerierte Konzentration festgelegt nach dem Grundsatz «lediglich so viel wie nötig» (technisch unvermeidbar). Wenn man nun die Relationen toxikologische Limite und gefundene Rückstände vergleicht, ist in den meisten Fällen die toxikologische Limite wesentlich höher als die effektiv auftretenden Rückstände. Dies ist in Abbildung 2 schematisch dargestellt: die Abnahme der Rückstände eines Wirkstoffes als Funktion der Zeit ist in Beziehung gesetzt zur toxikologischen Limite (wegen der Unsicherheit mit einer gewellten Linie dargestellt), der analytisch-chemischen Nachweisgrenze und

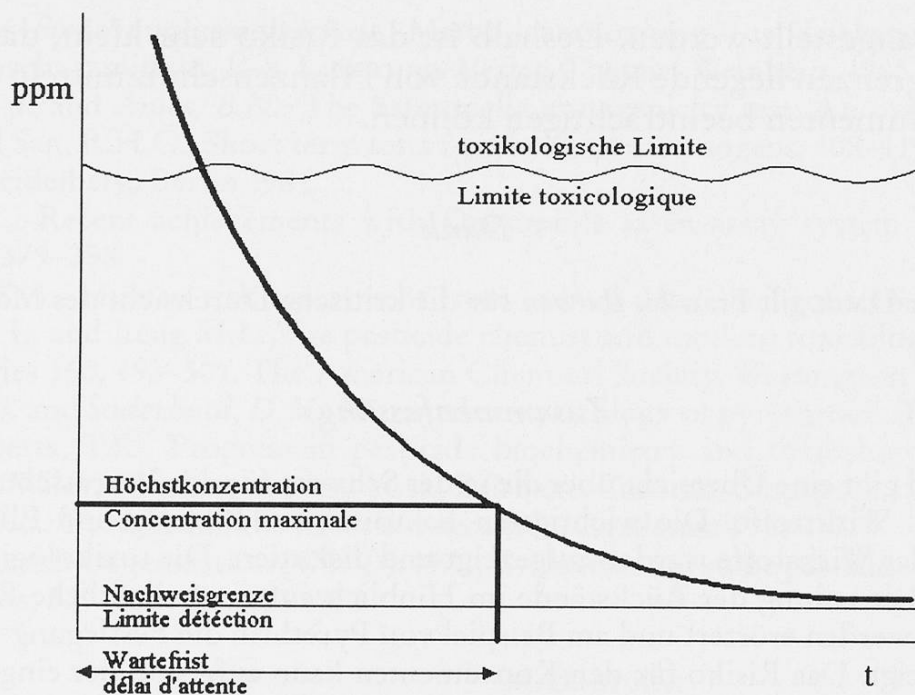


Abb. 2. Schematische Darstellung des Abklingens von Rückständen (in mg/kg oder ppm) mit der Zeit mit toxikologischer Limite, effektiven Rückständen und analytischer Nachweisgrenze (siehe Text)

einer Wartefrist, die sich meist aus den Rahmenbedingungen für einen biologisch sinnvollen Einsatz ergibt.

Dies soll anhand eines konkreten Beispiels illustriert werden. Das aus Margeriten gewonnene natürliche Pyrethrum ist ein Gemisch von verschiedenen Substanzen mit Pyrethrin I als Hauptkomponente (etwa 15% (vgl. Abb. 1)) und den strukturell verwandten Verbindungen Jasmolin und Cinerin (2). Die Pyrethroide sind in ihren biologischen und ökotoxikologischen Eigenschaften sehr gut untersucht (7, 8). Die Pyrethrine werden im Säugerorganismus sehr rasch gespalten, oxidiert und die Metaboliten ausgeschieden. Pyrethrin zeigt deshalb keine Tendenz zur Akkumulation im Warmblütlerorganismus. Die subchronische Toxizität wurde in zahlreichen Versuchen abgeklärt: in Versuchen mit Ratten und Kaninchen wurde kein Hinweis auf teratogene oder mutagene Eigenschaften von Pyrethrin gefunden (8, 9). Durch die WHO wurde ein ADI von 0,04 mg/kg festgelegt (9). Die Toleranz für Pyrethrine auf Getreide beträgt 3 mg/kg, für Getreideprodukte 0,3 mg/kg (9), wobei der Unterschied durch den Zubereitungsprozess zustande kommt.

Ein Mensch von 60 kg könnte also pro Tag 2,4 mg Pyrethrin zu sich nehmen. Unter der Annahme, dass die gesamte Ernährung mit Getreideprodukten abgedeckt wird, müssten pro Tag 8 kg Getreide mit dem Toleranzgehalt an Pyrethrin aufgenommen werden, um 2,4 mg zu konsumieren. Die tatsächlich nachgewiesenen Rückstände sind aber in den meisten Fällen tiefer, weil die Toleranz selbst auch mit einer gewissen Sicherheitsmarge versehen ist. Ähnliche Überlegungen können in bezug auf die Rückstände von anderen Wirkstoffen, zum Teil auch in Kombination

miteinander, angestellt werden. Deshalb ist das Risiko sehr klein, dass unterhalb der Toleranzgrenzen liegende Rückstände von Pflanzenschutzmitteln die Gesundheit der Konsumenten beeinträchtigen können.

Dank

Mein bester Dank gilt Frau *H. Barben* für die kritische Durchsicht des Manuskripts.

Zusammenfassung

Der Artikel gibt eine Übersicht über die in der Schweiz für den Vorratschutz bewilligten Produkte bzw. Wirkstoffe. Die wichtigsten Faktoren zur Bildung und Elimination von Rückständen der Wirkstoffe werden aufgezeigt und diskutiert. Die toxikologischen Grundlagen für die Beurteilung der Rückstände im Hinblick auf gesundheitliche Risiken für die Konsumenten werden erörtert und am Beispiel von Pyrethrin die Festlegung von Toleranzwerten aufgezeigt. Das Risiko für den Konsumenten kann aufgrund der eingehenden toxikologischen Evaluation und der Kontrolle der Rückstände als sehr klein eingestuft werden.

Résumé

Cet article présente un inventaire des pesticides utilisés en Suisse plus importantes, pour protéger les produits alimentaires stockés. Les facteurs les responsables de la formation et de l'élimination des résidus de matières actives sont mis en évidence et discutés. Les évaluations toxicologiques (en fonction de la protection de la santé du consommateur) sont expliquées, ainsi que la mise au point de valeurs de tolérance, avec, à titre d'exemple, la pyrèthrine. Sur la base des évaluations et du contrôle des résidus, on peut considérer que le risque pour le consommateur est minime.

Summary

In this paper we present an overview on pesticides used for the protection of stored products. The key factors for formation and elimination, of residues together with the toxicological evaluation of the active ingredients are given. With the natural insecticide pyrethrin as an example, the assessment of health risks for the consumer using the concept of no observable effect level (NOEL) together with ADI and effective residues is described. The risk estimation shows the potential health effects of pesticide residues being within tolerance to be very small.

Literatur

1. Pflanzenbehandlungsmittel 1992/93. Eidg. Drucksachen- und Materialzentrale (EDMZ) Bern 1992.
2. *Worthing, C.R. and Hance, R.J.*: The pesticide manual, 9th edition. The British Crop Protection Council, Farnham 1991.

3. *Deutsche Forschungsgemeinschaft*: Methodensammlung zur Rückstandsanalytik von Pflanzenschutzmitteln, 1.–8. Lieferung. Verlag Chemie, Weinheim 1985.
4. *Haroun, I. and Ames, B.N.*: The Salmonella mutagenicity test: An overview. In: Stich, H.F. and San, R.H.C., Short term tests for chemical carcinogens, 108–119. Springer, New York, Heidelberg, Berlin 1981.
5. *Vogel, E.*: Recent achievements with *Drosophila* as an assay system for carcinogens. *Ibidem*, 379–398.
6. *Squire, R.A.*: Human risk assessment from animal data. In: Bandal, S.K., Marco, G.J., Golberg L. and Leng M.L., The pesticide chemist and modern toxicology. ACS Symposium Series 160, 493–501. The American Chemical Society, Washington 1981.
7. *Gray, A.J. and Soderlund, D.M.*: Mammalian toxicology of pyrethroids. In: Hutson, D.H. and Roberts, T.R., Progress in pesticide biochemistry and toxicology. *Insecticides* 5, 193–248. Wiley, Chichester, New York, Brisbane, Toronto, Singapore 1985.
8. *Casida, J.E.*: Pyrethrum, the natural insecticide. Academic Press 1973.
9. World Health Organization (WHO): 1972, Evaluations of some pesticide residues in food. Pyrethrins, 539–553. Geneva 1973.

M.D. Müller
 Eidg. Forschungsanstalt
 für Obst-, Wein- und Gartenbau
 CH-8820 Wädenswil