

# Spritzmittel-Rückstände : Ergebnisse der Marktkontrollen 1956-1965 der Pestizid-Abteilung

Autor(en): **Weilenmann, H.R. / Forster**

Objektyp: **Article**

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

Band (Jahr): **57 (1966)**

Heft 1

PDF erstellt am: **13.09.2024**

Persistenter Link: <https://doi.org/10.5169/seals-983107>

## **Nutzungsbedingungen**

Die ETH-Bibliothek ist Anbieterin der digitalisierten Zeitschriften. Sie besitzt keine Urheberrechte an den Inhalten der Zeitschriften. Die Rechte liegen in der Regel bei den Herausgebern. Die auf der Plattform e-periodica veröffentlichten Dokumente stehen für nicht-kommerzielle Zwecke in Lehre und Forschung sowie für die private Nutzung frei zur Verfügung. Einzelne Dateien oder Ausdrucke aus diesem Angebot können zusammen mit diesen Nutzungsbedingungen und den korrekten Herkunftsbezeichnungen weitergegeben werden. Das Veröffentlichen von Bildern in Print- und Online-Publikationen ist nur mit vorheriger Genehmigung der Rechteinhaber erlaubt. Die systematische Speicherung von Teilen des elektronischen Angebots auf anderen Servern bedarf ebenfalls des schriftlichen Einverständnisses der Rechteinhaber.

## **Haftungsausschluss**

Alle Angaben erfolgen ohne Gewähr für Vollständigkeit oder Richtigkeit. Es wird keine Haftung übernommen für Schäden durch die Verwendung von Informationen aus diesem Online-Angebot oder durch das Fehlen von Informationen. Dies gilt auch für Inhalte Dritter, die über dieses Angebot zugänglich sind.

# MITTEILUNGEN

AUS DEM GEBIETE DER

## LEBENSMITTELUNTERSUCHUNG UND HYGIENE

VERÖFFENTLICHT VOM EIDG. GESUNDHEITSAMT IN BERN

Offizielles Organ der Schweizerischen Gesellschaft für analytische und angewandte Chemie

## TRAVAUX DE CHIMIE ALIMENTAIRE ET D'HYGIÈNE

PUBLIÉS PAR LE SERVICE FÉDÉRAL DE L'HYGIÈNE PUBLIQUE À BERNE

Organe officiel de la Société suisse de chimie analytique et appliquée

### ABONNEMENT:

Schweiz Fr. 22.— per Jahrgang (Ausland Fr. 27.—)  
Suisse fr. 22.— par année (étranger fr. 27.—)

Preis einzelner Hefte Fr. 4.— (Ausland Fr. 5.—)  
Prix des fascicules fr. 4.— (étranger fr. 5.—)

Band - Vol. 57

1966

Heft - Fasc. 1

## Spritzmittel-Rückstände Ergebnisse der Marktkontrollen 1956—1965 der Pestizid-Abteilung

*H. R. Weilenmann*

Aus dem Chemischen Laboratorium der Stadt Zürich, Stadtchemiker: Dr. Forster

Seit 1956 werden in der Pestizid-Abteilung des Chemischen Laboratoriums der Stadt Zürich Untersuchungen auf organische synthetische Spritzmittel-Rückstände durchgeführt. Dabei werden wenn möglich Art und Menge der Wirkstoffe ermittelt, auch wenn die Rückstände den erlaubten Höchstwert (Toleranz) nicht erreichen. In letzter Zeit wurde von verschiedener Seite gewünscht, die Resultate dieser amtlichen Untersuchungen möchten allgemein zugänglich gemacht werden. Die folgende Zusammenstellung geht über den Rahmen der Jahresberichte des Chemischen Laboratoriums hinaus, indem zusätzlich angegeben werden:

1. Das Herkunftsland jeder Probe.
2. Der festgestellte Wirkstoff und seine Menge in ppm bei den gefundenen Rückständen (während bis anhin nur nach «nicht beanstandet» und «Toleranzgrenze überschritten» unterschieden wurde).
3. Bei jedem Produkt die angewendeten Analysenmethoden; selbstverständlich werden nicht bei jeder einzelnen Probe alle Bestimmungen durchgeführt. Nach den Resultaten der Bioteste wird entschieden, welche Proben chemisch weiter untersucht und welche Extraktions- und Analysengänge vorgenommen werden sollen.

## *Probenerhebung*

Die Durchführung der Untersuchung gestaltet sich rationeller, wenn ca. 10 gleichartige Proben miteinander analysiert werden. In Zürich erheben normalerweise die Ortsexperten (amtliche Lebensmittelkontrolleure) auf dem Markt oder in Verkaufsläden, oft auch direkt in Lagerhäusern, sogenannte «Durchschnittsmuster», wobei es sich sowohl um Inlandprodukte als auch um Importware handeln kann. Weitere Proben von Importsendungen kommen von verschiedenen Zollämtern. Hin und wieder erfolgen Probenahmen direkt bei den Produzenten (auch in andern Kantonen) durch die betreffenden Lebensmittelinspektorate. Die Proben werden nicht speziell nach verdächtigen Mustern ausgesucht, sondern der für den Konsum feilgebotenen Ware entnommen. Die erhaltenen Analyse-Resultate gestatten deshalb eine allgemeine Beurteilung des Warenangebotes in bezug auf die Spritzmittel-Rückstände.

## *Vorgehen bei der Untersuchung*

Bei den so erhobenen Proben ist jeweils über die Vorgeschichte, d. h. über die verwendeten Spritzmittel nichts bekannt. Bis heute gibt es keine chemische Untersuchungsmethode, bei der alle gebräuchlichen Pesticide in einem Analysengang nachweisbar sind. Deshalb werden bei der Marktkontrolle von Obst und Gemüse zuerst Bioteste durchgeführt. Meistens erfolgen *Drosophila*-Direkt-Test und *Aedes*-Larven-Test nebeneinander. Je nach dem Ergebnis dieser Vorprüfung erfolgen die weiteren chemischen Untersuchungen. Proben, die keine Vergiftungserscheinungen erzeugen, werden nicht weiter bearbeitet; bei den andern kann aus dem Vergiftungsbild der *Aedes*-Larven und den Reaktionen in den beiden Biotesten auf die Art der vorliegenden Insektizid-Rückstände geschlossen werden: Während die *Drosophilae* für Phosphorsäureester sehr empfindlich sind, sprechen die *Aedes*-Larven in erster Linie auf chlorierte Kohlenwasserstoffe an. Damit wird die chemische Untersuchung vereinfacht, indem auf eine bestimmte Wirkstoffklasse hin untersucht werden kann.

Auf wenige Insektizide, die in diesen beiden Biotesten keine Vergiftungssymptome hervorrufen, sowie auf Herbizide und Fungizide usw., muß mit spezifisch chemischen Nachweismethoden geprüft werden.

## *Ausführungen zu den Tabellen*

Die Untersuchungen sind nach Jahrgängen geordnet, eingeteilt in die Gruppen

- a) Obst
- b) Gemüse
- c) Verschiedenes.

Links sind Angaben über die erhobenen Proben zu finden: Art, Herkunft und Anzahl. Diesen werden rechts die mit Rückständen behafteten Muster mit An-

zahl, Wirkstoff und Menge in ppm gegenübergestellt (ppm = parts per million = Milligramm Wirkstoff pro kg Probe).

Es folgt noch eine Kolonne «Bemerkungen», in der u. a. die durchgeführten Analysen angegeben sind. Für die interessierten Fachleute folgt nachstehend eine Kurzbeschreibung der verwendeten Methoden, und zwar jeweils unter den in den Tabellen als Abkürzung gebrauchten Titeln. — Ein «**B**» am rechten Rand dieser letzten Kolonne bedeutet, daß die betreffenden Proben wegen Überschreitung des zulässigen Grenzwertes beanstandet wurden.

### *Analysenmethoden*

*Sun* = Direkttest nach *Sun*, nach unseren Bedürfnissen modifiziert. Er eignet sich in erster Linie als Screening-Test. Das Insektizid wirkt dabei als Fraß- und Kontaktgift, eventuell auch in der Gasphase. Das Gemüse oder Obst wird im Mixer zerkleinert und als Nahrung für *Drosophila melanogaster* verwendet. Der entstandene Brei wird in Diplomatkapseln (Konditoreigefäß aus Kunststoff) gefüllt und in eine Cellophanhülle gebracht, in die nachher ca. 100 Taufliegen eingeblasen werden. In bestimmten Zeitabständen werden die Taufliegen auf Vergiftungserscheinungen kontrolliert. Ist bei einem neuentwickelten Insektizid noch keine empfindliche chemische Nachweismethode vorhanden, so kann dieser Test auch für quantitative Bestimmungen verwendet werden, sofern der Wirkstoff für *Drosophilae* genügend toxisch ist. — Die billigen Testgefäße werden nur einmal verwendet, so daß keine Reinigung zu erfolgen hat und keine störenden Rückstände zu befürchten sind (1).

*Dry* = Dryfilm-Test  
Das Untersuchungsmaterial wird mit einem Lösungsmittel extrahiert oder auch nur abgespült. Der gereinigte, eingedampfte Extrakt wird in zwei Reagenzgläsern auf die Glaswandung verteilt und unter Rotieren eingedampft, so daß sich ein möglichst gleichmäßiger Film bildet. Man gibt die betäubten *Drosophilae* hinein und klebt die zwei Reagenzgläser mit Klebeband zusammen. Die Gläser werden schräg gegen das Licht gestellt und ungefähr alle 30 Minuten umgedreht, da die *Drosophilae* gegen das Licht wandern. Damit werden Ungleichmäßigkeiten des Filmes ausgeglichen. Die Tiere werden hier durch Kontakt mit dem Insektizidfilm und eventuell durch Gaswirkung vergiftet (2).

*Ae* = Aedes-Test  
Ungefähr 15 ca. 30 Stunden alte Aedes-Larven werden in Kristallisierschalen mit 50 ml Wasser gegeben, welchem 0,5 ml Aceton-

lösung des Extraktes zugefügt wird. Alle 15—30 Minuten wird auf Vergiftungserscheinungen kontrolliert und ein Protokoll erstellt (2), (3).

*PC* = Papierchromatographie

Aliquote Teile gereinigter Extrakte werden neben Standardlösungen von Wirkstoffen auf der Startlinie des Chromatographiepapiers aufgetragen. Die Entwicklung erfolgt mit verschiedenen Laufmitteln, je nach Art der Wirkstoffe, ebenso die Sichtbarmachung der Wirkstoffe durch diverse Reagentien (2), (3), (4).

*DC* = Dünnschichtchromatographie

Ähnlich wie bei der Papierchromatographie. Als Schichtmaterial verwenden wir meist Kieselgel G, als Laufmittel verschiedene Lösungsmittel oder Lösungsmittel-Gemische (5), (6).

*GC* = Gaschromatographie mit Elektronen-Einfang-Detektor

Die Analysen erfolgen bis heute auf einem Aerographen 600 Hi-Fi mit  $5' \times \frac{1}{8}''$ -Pyrex- oder Glassäulen. Trägermaterial Chromosorb W 60  $\times$  80 mesh, stationäre Phasen: 5 % Dow 11, 2 % QF 1, 10 % SE 52.

*A—N* = Reaktion nach *Averell* und *Norris* für Parathion (8).

*Sh* = Kolorimetrische Bestimmung von DDT nach *Schechter* (9).

*DNOC* = Bestimmung von Dinitrophenol-Verbindungen nach der Methode von *Höchst* (Binapacryl-Bestimmung).

*Carb* = Kolorimetrische Bestimmungen von Carbaryl auf Obst, bei Bienen papierchromatographischer Nachweis analog der kolorimetrischen Methode (10).

*CIPC* = Kolorimetrische Bestimmung wie bei *Averell* und *Norris*. Anschließend an die Extraktion mit Methylenchlorid wird das CIPC hydrolysiert und nach Wasserdampfdestillation analog *A—N* bestimmt.

Probenerhebungen: Art der Proben	Herkunft	Zahl	Nachweis positiv Zahl	Wirkstoff	Menge in ppm	Bemerkungen	
<b>1956</b>							
Kirschen	Schweiz	<b>40</b>	6	DDT	0,2—0,9	Ae	
			6	DDT	1,0—4,2		
	Jahrestotal	<b>40</b>	<b>12</b>				
<b>1957</b>							
Äpfel	Italien Ungarn	5	3			Ae, Musca	
			4	2	?	Spuren	
			1	1	As (evtl. Parathion)	0,3	Ae, Dry, Prüfung auf As, Pb, Sn
Birnen	Schweiz	1	—	—	—	Ae	
Kirschen	Deutschland	<b>85</b>	27			Ae	
			26	5	DDT	0,1—1	
			81	10	DDT	1—7	
	Italien Schweiz	27 32	—	—	—	—	<b>B</b>
			7	2	DDT	0,1—1 1—2	
Pflaumen	Italien	1	1	?	Spuren	Ae	
Randen	Italien	1	—	—	—	Ae, Musca	
Trauben	Italien	<b>1</b>	—	—	—	Musca	
			Jahrestotal	<b>94</b>	<b>31</b>		

Probenerhebungen: Art der Proben		Herkunft	Zahl	Nachweis positiv Zahl	Wirkstoff	Menge in ppm	Bemerkungen
<b>1958</b>							
<i>a) Obst und Beeren</i>							
Äpfel			<b>29</b>	<b>9</b>			A—N
	Italien		1	1	Parathion	Spuren	
	USA		1	1	Parathion	Spuren	
	Schweiz		27	7	Parathion	0,1—0,3	
Aprikosen	Spanien		1	—	—	—	Ae
Birnen	Argentinien		1	—	—	—	A—N
Kirschen			<b>81</b>	<b>33</b>			Ae
	Deutschland		4	3	DDT	5 ppm	
	Italien		6	1	P-ester	Spuren	
	Schweiz		71	28	DDT	0—5	
				1	P-ester	Spuren	
Trauben	Italien		1	—	—	—	Ae
Zwetschgen und Pflaumen			<b>20</b>	<b>19</b>			Ae, A—N
	Schweiz			12	Parathion	0,1—0,4	
				7	Parathion	0,5—0,7	
<i>b) Gemüse</i>							
Kartoffeln	Schweiz		1	—	—	—	Ae
<i>c) Verschiedenes</i>							
Haushaltspray	Schweiz		<b>18</b>	—	diverse		PC; Untersuchung auf Art des Wirkstoffes
	Jahrestotal		<b>152</b>	<b>61</b>			

Probenerhebungen: Art der Proben		Herkunft	Zahl	Nachweis positiv Zahl	Wirkstoff	Menge in ppm	Bemerkungen
<i>a) Obst und Beeren</i>			<b>1959</b>				
Äpfel	Schweiz	16	1	Parathion	< 0,2	A—N	
Aprikosen	Spanien	8	—	—	—	A—N	
Erdbeeren	Frankreich	2	—	—	—	Ae, A—N, PC	
	Italien	7	—	—	—		
	Schweiz	18	1	Parathion	< 0,1		
Kirschen	Schweiz	39	18	—	—	Ae, PC	
	Deutschland	21	17	DDT	0,1—1		
Trauben	Italien	18	1	Dimethoat	0,1—0,2	Ae	
	Frankreich	9	1	?	Spuren		
Zwetschgen	Italien	11	1	?	Spuren	Ae, A—N	
	Spanien	2	—	—	—		
	Ungarn	2	2	?	Spuren		
	Schweiz	32	9	?	Spuren		
<i>b) Gemüse</i>							
Blumenkohl	Schweiz	16	5	—	—	Ae, PC	
		2	?	—	Spuren		
		1	DDT	0,8			
		1	DDT	2,1			
Karotten	Schweiz	20	2	DDT	25,7 roh, 3,5 gekocht	Sun	
		2	?	—	Spuren		
<i>c) Verschiedenes</i>							
Olivenöl	Italien	4	—	—	—	A—N	
Jahrestotal		<b>197</b>	<b>40</b>				

**B**



Probenerhebungen: Art der Proben	Herkunft	Zahl	Nachweis positiv		Menge in ppm	Bemerkungen
			Zahl	Wirkstoff		
<b>1960</b>						
<i>a) Obst und Beeren</i>						
Äpfel		<b>20</b>	—	—	—	A—N
	Italien	1	—	—	—	
	Schweiz	19	—	—	—	
Birnen	Schweiz	<b>1</b>	—	—	—	A—N
Erdbeeren		<b>30</b>	<b>13</b>			A—N
	Italien	3	2	Parathion	0,25	
	Schweiz	27	11	Parathion	0,1—0,45	
Kirschen		<b>47</b>	<b>27</b>			Ae
	Deutschland	2	2	DDT	1—2	
	Schweiz	45	18	DDT	0,1—1,0	(1 Probe mit 0,65 ppm beanstandet, da als un- gespritzt deklariert.)
			5	DDT	1—2	<b>B</b>
		1	1	DDT	2—3	Ae, PC
		1	1	Dimethoat	Spuren	<b>B</b> Dimethoat noch nicht zugelassen für die Spritzung von Kirschen.
<i>b) Gemüse</i>						
Karotten	Schweiz	<b>11</b>	<b>10</b>	?	Spuren	Ae
Lauch	Schweiz	<b>6</b>	—	—	—	PC
Salat	Schweiz	<b>25</b>	<b>6</b>	?	Spuren	Sun, PC
Spinat	Schweiz	<b>7</b>	—	—	—	Sun
Sellerie	Schweiz	<b>5</b>	—	—	—	PC

Probenerhebungen: Art der Proben	Herkunft	Zahl	Nachweis positiv Zahl	Wirkstoff	Menge in ppm	Bemerkungen
<i>c) Verschiedenes</i>						
Frischmilch	Schweiz	25	3	DDT	Spuren — 0,1	Sh <b>B</b>
Kondensmilch	Holland	12	2	DDT	< 0,1	Sh <b>B</b>
Kindernährmittel	Schweiz	9	—	—	—	Sun
Fischkonserven		14	—	—	—	A-N
	Holland	1	—	—	—	
	Japan	7	—	—	—	
	Peru	6	—	—	—	
Haushaltspray	Schweiz	2	—	—	—	PC; Untersuchung auf Art des Wirkstoffes
	Jahrestotal	<b>214</b>	<b>61</b>			
<b>1961</b>						
<i>a) Obst und Beeren</i>						
Äpfel		4	—	—	—	Sun
	Oesterreich	1	—	—	—	
	Schweiz	3	—	—	—	
Aprikosen	Schweiz	10	—	—	—	Sun, A—N
Birnen		7	—	—	—	Sun, Ae
	Italien	1	—	—	—	
	Schweiz	6	—	—	—	
Kirschen		38	11	—	—	Ae, A—N
	Deutschland	25	6	?	Spuren	
	Schweiz	13	4	?	Spuren	
			1	Parathion	0,1—0,2	

Probenerhebungen: Art der Proben	Herkunft	Zahl	Nachweis positiv		Menge in ppm	Bemerkungen
			Zahl	Wirkstoff		
Trauben		<b>85</b>	<b>17</b>			Sun, Ae
	Frankreich	7	1	?	Spuren	
	Italien	30	6	?	Spuren	
	Spanien	3	1	?	Spuren	
	Ungarn	3	3	?	Spuren	
	Schweiz	42	6	?	Spuren	
Zwetschgen	Schweiz	<b>21</b>	—	—	—	Sun
Erdbeeren		<b>44</b>	<b>2</b>			Sun, A—N
	Frankreich	8	1	—	Spuren	
	Italien	31	1	Parathion	Spuren	
	Schweiz	5	—	—	—	
<i>b) Gemüse</i>						
Blumenkohl	Schweiz	<b>20</b>	<b>4</b>	DDT + Lindan	0,05—1,0	Ae, DC
Karotten		<b>59</b>	<b>17</b>			Ae, DC
	Frankreich	28	8	Aldrin	Spuren	<b>B</b>
				4	Aldrin	
	Italien	20	4	Aldrin	Spuren	
Schweiz	11	1	Aldrin	Spuren		
Salat		<b>40</b>	<b>12</b>			Sun, PC, A—N
	Italien	2	2	—	Spuren	
	Schweiz	38	9	—	Spuren	
			1	Parathion	> 0,75	<b>B</b>
Spargeln	Frankreich	<b>4</b>	—	—	—	Sun, Ae
Spinat	Schweiz	<b>15</b>	—	—	—	Sun

Probenerhebungen: Art der Proben	Herkunft	Zahl	Nachweis positiv Zahl	Wirkstoff	Menge in ppm	Bemerkungen
<i>c) Verschiedenes</i>						
Milch	Schweiz	47	—	—	—	Sh
Kondensmilch	Holland	1	1	DDT	< 0,1	Sh <b>B</b>
Mehl	Schweiz	5	3	DDT	< 0,05	Sh
Reis		5	2			Sh
	Frankreich	1	1	DDT	< 0,05	
	Italien	3	1	DDT	< 0,05	
	USA	1	—	—	—	
Kindernährmittel	USA	9	—	—	—	Sun, Sh, PC
Olivenöl	Italien	1	1	—	—	A—N
	Jahrestotal	<u>415</u>	<u>70</u>			
<b>1962</b>						
<i>a) Obst und Beeren</i>						
Äpfel		26	1			Sun, A—N, Carb
	Italien	1	—	—	—	
	Schweiz	25	1	?	Spuren	
Birnen	Schweiz	10	—	—	—	Sun, Ae
Kirschen		20	13			Ae, DC
	Schweiz		3	DDT	Spuren	
			9	DDT	0,1—1	
			1	DDT	> 4	<b>B</b>

Probenerhebungen: Art der Proben	Herkunft	Zahl	Nachweis positiv		Menge in ppm	Bemerkungen
			Zahl	Wirkstoff		
Pfirsiche	Italien	7	—	—	—	Sun
Trauben		16	3			Sun, Ae, DC, PC
	Frankreich	5	1	?	Spuren	
	Italien	7	2	DDT	Spuren	
	Schweiz	4	—	—	—	
Zwetschgen		20	3			Sun, Ae
	Deutschland	3	—	—	—	
	Jugoslawien	3	—	—	—	
	Schweiz	14	3	?	Spuren	
<i>b) Gemüse</i>						
Karotten		339	96			Sun, DC, PC
	Algerien	96	18	Aldrin?	Spuren	
	Frankreich	1	1	Aldrin?	Spuren	
	Italien	242	77	Aldrin?	Spuren	
Salat		79	53			Sun, PC, DC
	Holland	8	6	?	Spuren	
			2	Lindan	0,1	
	Italien	20	9	?	Spuren	
			1	Lindan	0,1	
	Spanien	10	4	?	Spuren	
			1	Dimethoat	1	<b>B</b>
	Schweiz	41	27	?	Spuren	
		1	Parathion	Spuren		
		1	Phosphamidon	0,25	Wirkstoff nicht bewilligt <b>B</b>	
		1	DDT	> 2	<b>B</b>	
Tomaten		3	—			Sun
	Kan. Inseln	2	—	—	—	
	Schweiz	—	—	—	—	

Probenerhebungen: Art der Proben	Herkunft	Zahl	Nachweis positiv Zahl	Wirkstoff	Menge in ppm	Bemerkungen
<i>c) Verschiedenes</i>						
Strickwolle	England	7	6			Ae, DC
			1	Dieldrin	1—3	
			1	Dieldrin	3—5	
			3	Dieldrin	> 10	
			1	Dieldrin	> 20	<b>B</b>
Haushaltspray	Schweiz	1	1	div.		PC; Untersuchung auf Art des Wirkstoffes
	Jahrestotal	<u>528</u>	<u>176</u>			
			<b>1963</b>			
<i>a) Obst und Beeren</i>						
Äpfel		26	1			Sun, Ae, A—N, GC
	Argentinien	1	1	Parathion, DDT	Spuren	
	Ungarn	1	—	—	—	
	Schweiz	24	—	—	—	Sun, Ae, Carb, DNOC
Aprikosen		29	1			Sun, PC, A—N
	Italien	8	1	Parathion	Spuren	
	Frankreich	2	—	—	—	
	Spanien	1	—	—	—	
	Schweiz	18	—	—	—	
Erdbeeren		20	9			Sun, A—N, PC
	Italien	19	1	Diazinon	Spuren	
			8	Parathion	Spuren	
	Ungarn	1	—	—	—	

Probenerhebungen: Art der Proben	Herkunft	Zahl	Nachweis positiv		Menge in ppm	Bemerkungen
			Zahl	Wirkstoff		
Himbeeren		<b>11</b>	<b>3</b>			Sun, A—N, PC
	Italien	1	—	—	—	
	Schweiz	10	3	Parathion	Spuren	
Kirschen	Deutschland	<b>73</b>	<b>52</b>	DDT	Spuren	Sun, Ae, DC, GC, PC
				DDT + Methoxychlor	Spuren	
				DDT + Methoxychlor	Spuren + 1	
				DDT + Methoxychlor	4—6 + 1	
				DDT + Methoxychlor	0,5 + 0,5	
	Italien	1	1	Dimethoat + O-Dim.	0,5 + 0,5	<b>B</b> <b>B</b>
	Schweiz	<b>53</b>	10	DDT	Spuren	
				DDT	0,1—1	
				DDT	1—2	
				DDT	2—4	
DDT				3—4		
Zwetschgen	Schweiz	<b>12</b>	—	—	—	SUN, Ae
<i>b) Gemüse</i>						
Blumenkohl	Italien	<b>13</b>	<b>4</b>			Sun, Ae, PC, DC, A—N
				?	Spuren	
	Schweiz	1	1	Parathion	Spuren	
Bohnen	Italien	<b>8</b>	<b>3</b>			Sun, Ae, GC
				?	Spuren	
	Schweiz	6	1	DDT	0,13	als ungespritzt deklariert <b>B</b>
Champignons	Schweiz	<b>3</b>	<b>2</b>	Lindan	Spur — 0,1	Ae, DC
Karotten	Schweiz	<b>38</b>	<b>12</b>			Ae, Sun, A—N
				?	Spuren	
				Parathion	Spuren	
				Parathion	0,1	

Probenerhebungen: Art der Proben	Herkunft	Zahl	Nachweis positiv		Menge in ppm	Bemerkungen
			Zahl	Wirkstoff		
Kartoffeln	Schweiz	54	38			Sun, Ae, CIPC
			3	CIPC-IPC	Spuren	
			22	CIPC-IPC	0,1—1	CIPC-Bestimmungen an ungeschälten Kartoffeln
			6	CIPC-IPC	1—3	5 Proben erhielten zusätzlich Insektizidspuren
			3	CIPC-IPC	3—5	
			2	CIPC-IPC	5,5—6	
			1	CIPC-IPC	7,8	
1	CIPC-IPC	8,4				
Kohl	Schweiz	3	2			Sun, Ae, GC, A—N
			1	DDT + Lindan	Spuren	
			1	Parathion	Spuren	als ungespritzt deklariert <b>B</b>
Krautstiele	Schweiz	10	—	—	—	Sun, Ae
Lattich	Schweiz	2	1	Parathion	Spuren	Sun, Ae, A—N; als ungespritzt deklariert <b>B</b>
Salat	Frankreich	97	57			Sun, Ae, PC, DC, A—N, GC
			2	?	Spuren	
	Holland	34	6	?	Spuren	
			1	Diazinon	0,7	
			2	Diazinon	1—2	<b>B</b>
			1	Diazinon	3—5	<b>B</b>
			1	Lindan	Spuren	
			1	Lindan	0,5—1	
			1	Lindan	2	
			3	Lindan	3	<b>B</b>
			2	Parathion	Spur	
7	Parathion	0,1—0,2				
	Italien	6	2	?	Spuren	
			2	O-Dimethoat	Spuren	
	Spanien	12	4	?	Spuren	



Probenerhebungen: Art der Proben	Herkunft	Zahl	Nachweis positiv		Menge in ppm	Bemerkungen	
			Zahl	Wirkstoff			
Forts. Salat	Schweiz	43	13	?	Spuren		
			1	DDT + Lindan	0,02 + Spuren		
			1	DDT + Lindan	> 5 + 0,9	<b>B</b>	
			1	DDT + Parathion	> 2 + 0,3	<b>B</b>	
			1	DDT, Lindan + Parathion	0,5 + 0,5 + 0,1		
			1	Parathion	Spuren		
			4	Parathion	0,1		
		1	Parathion	0,4			
Tomaten	Schweiz	14	5			Sun, Ae, A—N, GC	
			1	—	—		
			5	2	?	Spuren	
			4	3	DDT	Spuren	
	Schweiz	4	—	—			
Wirz	Schweiz	1	1	Parathion	Spuren	Sun, Ae, A—N als ungespritzt deklariert <b>B</b>	
Diverse Biogemüse	Schweiz	3	—	—	—	Sun, Ae	
<i>c) Verschiedenes</i>							
Frischmilch	Schweiz	12	—	—	—	Sh	
Kondensmilch	Holland	4	1	DDT	0,02	Sh	
Ingwer	?	4	—	—	—	Sun, Ae, A—N, GC	
Textilien	England	15	5			Ae, DC, GC	
			10	2	DDT	1,5	
				1	DDT	6,5	
				1	DDT	12	
		1	DDT	24			
	Schweiz	5	—	—	—		
Jahrestotal		<u>452</u>	<u>197</u>				

Probenerhebungen: Art der Proben	Herkunft	Zahl	Nachweis positiv Zahl	Wirkstoff	Menge in ppm	Bemerkungen
<b>1964</b>						
<i>a) Obst und Beeren</i>						
Äpfel		<b>32</b>	—			Sun, DNOC
	Italien	5	—	—	—	
	Schweiz	27	—	—	—	
Erdbeeren		<b>37</b>	<b>16</b>			Sun, Ae, GC
	Bulgarien	2	—	—	—	
	Frankreich	1	—	—	—	
	Italien	21	5	Thiodan	Spuren	
		1	1	Thiodan	0,1	
		2	2	Thiodan	0,2	
		1	1	Thiodan	0,3	
	Ungarn	1	—	—	—	
	Schweiz	12	2	DDT	Spuren	
		1	1	DDT + Thiod.	Spuren	
		1	1	DDT	0,5	
1		1	DDT	3	<b>B</b>	
2		2	Thiodan	Spuren		
Himbeeren	Schweiz	<b>9</b>	—	—	—	Sun
Kirschen		<b>80</b>	<b>43</b>			Sun, Ae, PC, GC, DC
	Italien	21	3	DDT	Spuren	
		1	1	Dimethoat + O-Dim.	0,2	
		5	5	Dimethoat + O-Dim.	> 0,3	<b>B</b>
	Schweiz	59	5	DDT	Spuren	
		2	2	DDT	0,1—1	
		9	9	DDT	1—2	
		6	6	DDT	2—3	
		5	5	DDT	3—4	
7		7	DDT	> 4	<b>B</b>	

Probenerhebungen: Art der Proben	Herkunft	Zahl	Nachweis positiv Zahl	Wirkstoff	Menge in ppm	Bemerkungen	
Trauben	Italien	6	4	—	—	Sun, Ae, GC	
			3	DDT	Spuren		
			1	DDT	0,3		
Zwetschgen	Ungarn	4	4	—	—	Sun, Ae, GC	
			1	DDT	0,1		
			3	DDT	2—3,5		
<i>b) Gemüse</i>							
Blumenkohl	Frankreich	15	5	—	—	Sun, Ae, A—N, GC	
			1	—	—		
			8	?	Spuren		
	Italien	8	3	?	Spuren		
	Schweiz	6	2	DDT	Spuren		
Bohnen	Italien	16	2	—	—	Sun, Ae, GC, A—N	
			11	1	Lindan	Spuren	
	Schweiz	5	1	Parathion	Spuren		
Gurken	Schweiz	1	—	—	—	Sun, Ae	
Karotten	Holland	46	8	—	—	Sun, Ae, GC, A—N	
			1	1	Aldrin + Dieldrin	Spuren	
			7	2	?	Spuren	
			38	2	Aldrin + Dieldrin	Spuren	
			2	?	?	Spuren	
			1	Parathion	0,1—0,2		
Kartoffeln	Schweiz	25	12	—	—	Sun, Ae, CIPC	
			5	5	CIPC-IPC	0,1—1	3 Proben enthielten
			5	5	CIPC-IPC	1—2	Insektizidspuren
			1	1	CIPC-IPC	2—3	
			1	CIPC-IPC	5		

Probenerhebungen: Art der Proben	Herkunft	Zahl	Nachweis positiv Zahl	Wirkstoff	Menge in ppm	Bemerkungen	
Salat		<b>56</b>	<b>20</b>			Sun, Ae, A—N, GC, DC	
	Frankreich	2	1	?	Spuren		
	Holland	6	4	?	Spuren		
	Italien	12	2	?	Spuren		
	Spanien	14	1	Isometasystox + Metaboliten	> 1		<b>B</b>
	Schweiz	22	5	?	Spuren		
			1	Diazinon	Spuren		
			1	Lindan	Spuren		
			2	Parathion	Spuren		
			1	Diazinon	1		<b>B</b>
			1	Diazinon	1,5		<b>B</b>
			1	Parathion + Phenkapton	1,5 + 1,2		<b>B</b>
Spinat	Schweiz	<b>1</b>	—	—	—	Sun, Ae	
Tomaten		<b>11</b>	<b>6</b>			Sun, Ae, GC, A—N	
	Holland	2	—	—	—		
	Italien	2	1	DDT	0,1		
	Spanien	6	1	?	Spuren		
			2	DDT	Spuren		
			2	DDT	0,1		
	Schweiz	1	—	—	—		
<i>c) Verschiedenes</i>							
Getreide		<b>10</b>	<b>5</b>			Ae, DC, GC, Sh	
	Argentinien	1	1	Lindan	0,2		<b>B</b>
	Frankreich	1	1	?	Spuren		
	Rußland	1	1	DDT	Spuren		
	USA	2	1	DDT + Lindan	0,2 + 0,1		<b>B</b>
	Schweiz	5	1	?	Spuren		
Haferflocken	Schweiz	<b>10</b>	<b>4</b>	?	Spuren	Sun, Ae, Sh	

Probenerhebungen: Art der Proben	Herkunft	Zahl	Nachweis positiv		Menge in ppm	Bemerkungen			
			Zahl	Wirkstoff					
Krüsche	Schweiz	7	3	?	Spuren	Ae, Sh			
Mehl	Schweiz	10	—	—	—	Sun, Ae, Sh			
Reis	Italien	10	5	Lindan	Spuren — 0,1	Ae, DC, GC, Sh			
				Lindan			0,5		
	USA	5	1	Lindan	0,1				
			1	DDT + Lindan	0,1 + 0,1				
Frischmilch	Schweiz	25	—	—	—	Ae, Sh			
Kondensmilch	Schweiz	5	—	—	—	Ae, Sh			
		2	—	—	—				
		3	—	—	—				
Textilien, Wolle	Frankreich	12	9	—	—	Ae, GC, DC			
				England	10		5	Dieldrin	1—3
							4	Dieldrin	> 3
Haushaltspray	Schweiz	1	—	—	—	PC			
	Jahrestotal	<u>434</u>	<u>149</u>						

**B**

Probenerhebungen: Art der Proben	Herkunft	Zahl	Nachweis positiv		Menge in ppm	Bemerkungen		
			Zahl	Wirkstoff				
<b>1965</b>								
<i>a) Früchte und Beeren</i>								
Äpfel	Frankreich	6	2	?	Spuren	Sun, Ae, A—N, GC, PC, DNOC		
			1	Lindan	0,03			
			2	Parathion	Spuren			
			Italien	5	2		?	Spuren
					1		Dimethoat + O-Dim.	> 0,4
					1		DDT	1,7
	Schweiz	19	4	?	Spuren			
			1	DDT	0,1			
			1	DDT	0,75			
			1	Lindan, DDT	Spuren			
			3	Lindan	0,02—0,06			
			3	Parathion	Spuren			
			2	Parathion	0,1			
Aprikosen	Schweiz	10	1	?	Spuren	Sun, Ae, PC, DC, A—N		
Birnen	Schweiz	1	1	Lindan	0,04	Sun, Ae, GC, A—N		
Erdbeeren	Italien	12	7	?	Spuren	Sun, Ae, GC		
			4	DDT	Spuren			
	Schweiz	11	2	DDT	0,2—0,3			
			1	DDT	1,5			
			1	DDT	4			

**B****B**

Probenerhebungen: Art der Proben	Herkunft	Zahl	Nachweis positiv		Menge in ppm	Bemerkungen	
			Zahl	Wirkstoff			
Kirschen	Deutschland Italien                Schweiz	<b>122</b>	<b>86</b>			Sun, Ae, GC, PC, DC	
		1	1	?	Spuren		
		22	1	?	Spuren		
			5	DDT	Spuren — 0,1		
			2	Dimethoat + O-Dim.	Spuren		
			2	Dimethoat + O-Dim.	0,05—0,1		
			2	Dimethoat	0,1—0,2		
			1	Dimethoat + O-Dim.	> 0,35		
			1	Dimethoat + O-Dim.	> 0,5	<b>B</b>	
			<b>99</b>	<b>14</b>	DDT	Spuren	
				5	DDT	0,1—0,5	
				4	DDT	1—1,3	
				12	Dimethoat + O-Dim.	Spuren	
				12	Dimethoat + O-Dim.	< 0,1	
				14	Dimethoat + O-Dim.	0,1—0,2	
				5	Dimethoat + O-Dim.	0,2—0,3	
				1	Dimethoat + O-Dim.	0,65	<b>B</b>
		1	Dimethoat + O-Dim.	0,7	<b>B</b>		
		1	Dimethoat + O-Dim.	1,2	<b>B</b>		
		2	Methoxychlor	0,3—0,4			
Trauben	Bulgarien Frankreich      Italien	<b>80</b>	<b>42</b>			Sun, Ae, GC, A—N, PC	
		1	—	—	—		
		40	14	?	Spuren		
			1	DDT, Lindan	Spuren		
			1	DDT	0,1		
			1	DDT	1,2		
			1	Parathion + DDT	Spuren		
			27	7	?	Spuren	
				2	DDT	Spuren	
				2	DDT	0,1—0,5	

Probenerhebungen: Art der Proben	Herkunft	Zahl	Nachweis positiv Zahl	Wirkstoff	Menge in ppm	Bemerkungen	
Trauben	Spanien	4	3	DDT	1—1,4		
			1	Parathion	Spuren		
			1	DDT	0,55		
	Schweiz	8	1	Parathion	Spuren		
			4	?	Spuren		
			1	DDT	0,2		
			2	Parathion	0,1—0,2		
Zwetschgen	Schweiz	25	13	?	Spuren	Sun, Ae	
<i>b) Gemüse</i>							
Bohnen	Italien	2	2	?	Spuren	Sun, Ae	
Gurken	Holland	10	12	6	?	Spuren	Sun, Ae, GC
			2	1	DDT + Lindan	0,1+0,01	
Karotten	Schweiz	11	9	?	Spuren	Sun, Ae, GC	
			7	?	Spuren		
			1	DDT	Spuren		
			1	Aldrin + Dieldrin	ca. 0,03		
Salate	Italien	17	19	17	?	Sun, Ae, GC, A—N, PC	
			2	1	?	Spuren	
			17	12	?	Spuren	
				2	Lindan	0,01	
				1	Lindan	0,25	
				1	Parathion	Spuren	



Probenerhebungen: Art der Proben	Herkunft	Zahl	Nachweis positiv		Menge in ppm	Bemerkungen
			Zahl	Wirkstoff		
Tomaten		<b>5</b>	<b>3</b>			Sun, Ae
	Italien	2	1	?	Spuren	
	Spanien	2	2	?	Spuren	
	Kan. Inseln	1	—	—	—	Sinnenprüfung: schlechter Geschmack
Bleichsellerie	Schweiz	<b>1</b>	<b>1</b>	Kupfer	71	Sun, Ae, GC, Cu-Bestimmung
Biologische Gemüse	Schweiz	<b>8</b>	<b>3</b>			Sun, Ae, GC, A—N
			1	?	Spuren	
			2	Parathion	Spuren	
						als «biologisch» = ungespritzt deklariert.
<i>c) Verschiedenes</i>						
Pyrethrum-Spray	Schweiz	<b>3</b>	<b>1</b>	Lindan	100	GC, DC (Dieser Spray sollte gemäß Deklaration kein Lindan enthalten!)
Moskito-Kerze	Oesterreich	<b>1</b>	—	—	—	Ae, GC
Schabziger	Schweiz	<b>1</b>	<b>1</b>	DDT und Lindan	geringe Spuren	GC
	Jahrestotal	<b>354</b>	<b>225</b>			

**B**  
**B****B**

In den 10 Jahren von 1956—1965 wurden insgesamt 2880 Proben untersucht, davon 1233 aus Importsendungen. 1022 Muster enthielten Rückstände, die in 72 Fällen die zulässigen Grenzwerte überschritten, weshalb diese Proben beanstandet werden mußten.

Die Zusammenstellung der Zahlen für Obst und Gemüse ergibt folgendes Bild:

	Total	Inland	Ausland
Anzahl der Proben	2 585	1 453	1 132
Rückstände nachweisbar	966	564	402
Grenzwert überschritten (Beanstandung)	55	32	23

Von den 32 beanstandeten Schweizer Proben waren 10 als ungespritzt deklariert, weshalb hier schon die geringen nachgewiesenen Rückstände unzulässig waren. In zwei weiteren Fällen handelte es sich um zu jener Zeit in der Schweiz nicht zugelassene Wirkstoffe.

Bei den 295 unter «Verschiedenes» aufgeführten Produkten (wovon 102 Importe) wurden 8 englische Wollmuster beanstandet, weil sie mit dem in der Schweiz nicht zugelassenen Mottenschutzmittel Dieldrin imprägniert waren. 3 Proben holländischer Kondensmilch sowie 3 Schweizer Frischmilchproben mußten wegen DDT-Spuren beanstandet werden, da Milch nach geltender Lebensmittelverordnung keine nachweisbaren Reste von Schädlingsbekämpfungsmitteln enthalten darf. Ebenfalls beanstandet wurden 2 Proben Importgetreide mit mehr als 0,1 ppm Lindan oder DDT.

#### *Schlußfolgerungen*

Die Übersicht zeigt, daß in sehr vielen Proben keine giftigen Spritzmittelrückstände vorhanden sind. Nur in wenigen Fällen werden die Toleranzgrenzen überschritten. Das zeigt deutlich, daß bei sachgemäßer Anwendung der Pestizide und Einhaltung der vorgeschriebenen Wartefristen keine Gefährdung der Konsumenten besteht. Die Kontrolle sollte aber unbedingt noch ausgebaut werden. Die Zahl der Proben wäre stark zu vergrößern, die Durchführung der Analysen müßte rascher erfolgen können, was eine vermehrte und bessere Ausrüstung des Labors mit Apparaten und Personal bedingen würde. Eine richtige Durchführung der Kontrolle braucht eingearbeitetes Personal, das ständig auf dem Gebiete der Rückstandsanalysen tätig ist. Am meisten Schwierigkeiten bereitet die Extraktion, da von Fall zu Fall verschiedene Verhältnisse vorliegen. Eine allgemein anwendbare Extraktionsmethode existiert bis jetzt noch nicht; der Laborant sollte notfalls selbst entscheiden können, wie er am besten zum Ziel gelangt. Um eine gesicherte Aussage machen zu können, müssen Spritzmittelrückstände auf mindestens zwei verschiedenen Wegen bestimmt werden. Ein Rückstandslaboratorium muß deshalb über viele Nachweismethoden verfügen, die erlauben, auch Spuren zu erfassen. Das bedingt einige Laboranten und kostspielige Apparate, so daß in der Schweiz die Konzentration der Rückstandsanalysen auf einige wenige Laboratorien einer Verzettelung in verschiedene Labors vorzuziehen ist. Dazu kommt, daß man sich nicht nur auf die Insektizide beschränken kann, wie das bis jetzt notgedrungen mit wenigen Ausnahmen der Fall war, sondern daß die Ausdehnung der Unter-

suchung auf Fungizide und Herbizide unbedingt notwendig wird, wenn die Arbeit der Rückstandsanalytiker mit jener der Industrie Schritt halten will.

### *Zusammenfassung*

Die Ergebnisse der amtlichen Kontrolle der Lebensmittel auf Spritzmittelrückstände der Pestizid-Abteilung des Chemischen Laboratoriums der Stadt Zürich von 1956 und 1965 werden zusammenfassend dargestellt.

In ca. 36 % der Proben sind Rückstände nachweisbar; nur wenige Muster mußten wegen Überschreitung der zulässigen Grenzwerte beanstandet werden.

Es wird darauf hingewiesen, daß ein Ausbau der Lebensmittel-Kontrolle auf Spritzmittelrückstände, insbesondere auch auf Fungizide und Herbizide notwendig ist.

### *Résumé*

Vue d'ensemble des valeurs trouvées par le laboratoire municipal de Zurich pour la teneur des denrées alimentaires en résidus de pesticides, de 1956 à 1965.

Environ 36 % des échantillons contenaient des résidus de pesticides décelables; il n'y eut que quelques échantillons qui durent être contestés parce que les valeurs trouvées dépassaient les normes admissibles.

On relève combien il est nécessaire de développer le contrôle des résidus de pesticides ainsi que celui des fongicides et des herbicides.

### *Summary*

Report on the values found for pesticide residues in foods by the pesticide division of the municipal laboratory of Zurich from 1956 to 1965.

About 36 % of the samples examined contained such residues, but in only a few samples were the values above the tolerances.

### *Literatur*

1. *Yun Pei Sun* and *Joe E. Pankaskie*: *J. Econ. Entomol.* **47**, 180—81 (1954) und andere Veröffentlichungen.
2. *Eichenberger J.*: «Nachweis und Bestimmung der Spritzmittelrückstände als Aufgabe der Lebensmittelkontrolle». *Diese Mitt.* **48**, 396—412 (1957).
3. *Eichenberger J.*: «Über neuere Ergebnisse und Methoden der Rückstandsanalyse». *Medelingen van de Landbouwhogeschool, Gent* 1960.
4. *Eichenberger J.* und *Gay L.*: «Zur quantitativen Bestimmung von Rückständen systemischer Insektizide in Pflanzenmaterial mit Hilfe der Papierchromatographie». *Diese Mitt.* **51**, 423—455 (1960).
5. *Stahl E.*: «Dünnschichtchromatographie», Springer (1962).
6. *Bäumler J.* und *Rippstein S.*: «Dünnschichtchromatographischer Nachweis von Insektiziden». *Helv. Chim. Acta* **44**, 1162—64 (1961).
7. *Bonelli E.-J.*: *Pesticide Residue Analysis Handbook*, Wilkens Instrument and Research Inc., Walnut Creek, California, 1965.
8. *Averell P. R.* and *Norris M. V.*: «Estimation of Small Amounts of 0,0-Diethyl-o-p; Nitrophenyl Thiophosphate, *Anal. Chem.* **20**, 753—756 (1948).
9. *Schechter M. S.*, *Soloway S. B.*, *Hayes R. A.* and *Haller H. L.*: *Ind. Eng. Chem. Anal. Ed.*, **17**, 704 (1945).
10. *Hardon H. J.*: «The determination of l-Naphthyl-Methylcarbamate (Sevin) residues in Apples». *The Analyst*, Vol. **85**, No 1008, 187—189 (1960).