

Orientierende Untersuchungen zum Übergang von Pestiziden aus Kräutertees in den Aufguss = A preliminary study of the transfer of pesticides from herb-teas to the infusion

Autor(en): **Zimmerli, B. / Blaser, O.**

Objektyp: **Article**

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

Band (Jahr): **73 (1982)**

Heft 2

PDF erstellt am: **13.09.2024**

Persistenter Link: <https://doi.org/10.5169/seals-983452>

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.

Orientierende Untersuchungen zum Übergang von Pestiziden aus Kräutertees in den Aufguß

A Preliminary Study of the Transfer of Pesticides from Herb-Teas to the Infusion

B. Zimmerli und O. Blaser

Bundesamt für Gesundheitswesen, Bern

Einleitung

Während früher Heil- und Küchenkräuter meist aus wildwachsenden Beständen gesammelt wurden, wird heute der Bedarf sehr weitgehend aus angebauten Kulturen gedeckt. Aus wirtschaftlichen Gründen werden dabei Pestizide, wie Insektizide, Akarizide, Fungizide und Herbizide, eingesetzt (1—3). Zum Zeitpunkt der Ernte sind daher in oder auf den Pflanzen noch Reste der angewandten Stoffe bzw. der daraus entstandenen Umwandlungsprodukte vorhanden. Behandlungen der getrockneten Pflanzen mit Vorratsschutzmitteln, wie z. B. Begasungen mit Methylbromid, führen ebenfalls zu entsprechenden Rückständen. Zum Vorkommen von Pestizidrückständen, vor allem solcher aus der Gruppe der chlorierten Kohlenwasserstoffe, in Küchen- und Heilkräutern des Handels liegen etliche Untersuchungen vor (4—11).

In der Schweiz ist vorgesehen, für Pestizidrückstände in oder auf Kräutertees durch Verordnung Höchstkonzentrationen festzulegen. Dabei muß unter anderem dem Übergang dieser Substanzen aus dem Teekraut in die Aufgußflüssigkeit Rechnung getragen werden. Dieser Anteil ist für die gesundheitliche Beurteilung der betreffenden Pestizidrückstände zu berücksichtigen. Für chlorierte Kohlenwasserstoffe liegen dazu verschiedene, allerdings zum Teil wenig systematische Untersuchungen vor. Je nach Wasserlöslichkeit des betreffenden Pestizides gehen etwa 1—30% der im Teekraut vorhandenen Menge in den Aufguß über (8, 11—14). Für Phosphorsäureesterinsektizide sind in der Literatur keine entsprechenden Daten zu finden. Infolge ihrer gegenüber den chlorierten Kohlenwasserstoffen in der Regel größeren Wasserlöslichkeit ist mit entsprechend höheren Prozentzahlen zu rechnen, worauf Resultate aus Feldversuchen mit ^{14}C -markiertem Malathion und Dimethoat hinweisen (15).

Ziel der vorliegenden modellhaften Studie war es, anhand weniger Experimente den Übergang verschiedener Pestizide aus unterschiedlichen Teekräutern

in den Aufguß genauer kennenzulernen. Insbesondere sollte versucht werden, die Übertragbarkeit von Löslichkeitsuntersuchungen auf die Verteilung der Pestizide zwischen Teekraut und Aufguß abzuklären. Da es nur mit sehr großem Arbeitsaufwand möglich gewesen wäre, natürlich kontaminierte Proben mit allen interessierenden Pestiziden (den ganzen Löslichkeitsbereich abdeckend) zu erhalten, mußte größtenteils mit künstlich kontaminierten Teekräutern gearbeitet werden. Wir waren uns bewußt, daß solche Zusatzversuche problematisch sind und die Aussagekraft der Untersuchungen möglicherweise beeinträchtigen können, denn es kann nicht erwartet werden, daß sich die Art und Weise, wie die Pestizide «natürlicherweise» im Teekraut vorliegen, durch einfache Zusätze vollumfänglich simulieren läßt (Metaboliten nicht berücksichtigt). Analoge Probleme ergeben sich bekanntlich bei der Ausarbeitung analytischer Methoden mittels Zusatzversuchen (21).

Experimentelles

Material und Methode

Alle verwendeten Teeproben waren auf eine einheitliche Größe von 1,6 mm geschnitten, was eine gute Reproduzierbarkeit der Resultate gewährleisten sollte. Tabelle 1 gibt eine Übersicht über die verwendeten Teesorten und führt entsprechende Kurzzeichen (Code) ein.

Tabelle 1. Verwendete Teesorten

Code	Teesorten	Gehalt an etherischen Ölen ¹ (Gew.-%)
A	Folium melissae, Ph Helv VI (Melissenblatt)	0,03
B	Flos aurantii, Ph Helv VI (Orangenblüte)	0,15
C	Folium verbenae odoratae (Echtes Verbenenkraut, Zitronenstrauchkraut)	0,56
D	Flos chamomillae, Ph Helv VI/Eur, DAB 7 (Kamillenblüte)	0,60
E	Folium menthae, Ph Helv VI (Pfefferminzblatt)	1,70

¹ Angabe der Firma Siegfried AG, Zofingen

Die Zubereitung der Aufgüsse wurde nach dem Schweizerischen Lebensmittelbuch (16) vorgenommen: Ein 250-ml-Becherglas wurde zusammen mit einem Glasstab mit siedendem Wasser vorgewärmt. In das vorgewärmte, leere Becherglas wurde nun die abgewogene Menge Teekraut (2,5 g) gegeben, mit 200 g siedendem Wasser übergossen und 5 Minuten offen stehen gelassen. — Sämtliche

Versuche wurden, sofern nicht anders vermerkt, mit diesem Mengenverhältnis (Wasser/Teekraut) durchgeführt. — Nach 1 sowie nach 3 Minuten wurde mit dem Glasstab umgerührt und nach total 5 Minuten wurde der Aufguß durch ein metallenes Teesieb (Maschenweite 1 mm) in einen 500-ml-Scheidetrichter mit Teflonhahn gegeben. Der Scheidetrichter wurde sofort mit einem Glasstopfen (PNV) verschlossen. Nach der Abkühlungsperiode, die etwa 1–1½ Stunden dauerte, wurde wie nachstehend beschrieben extrahiert. Durch entsprechende Wägungen wurde die im Teekraut verbliebene Aufgußmenge bestimmt. Sämtliche Resultate wurden auf 200 g Aufguß bezogen.

Das Übergangsverhältnis (Pestizidmenge in Prozent, die aus dem Teekraut bei der Teezubereitung in den Aufguß übergeht) wurde aus der im Teekraut bestimmten (natürlich kontaminierte Proben) oder diesem zugesetzten Pestizidmenge (künstlich kontaminierte Proben) und der im Aufguß gemessenen berechnet; Bilanzen wurden nicht erstellt.

Künstlich kontaminierte Proben wurden folgendermaßen hergestellt: 50 μ l einer entsprechenden Standardlösung (Hexan), die meist verschiedene Pestizide gleichzeitig enthielt, wurden mittels einer 100- μ l-Spritze möglichst gleichmäßig über die zur Herstellung eines Aufgusses abgewogene Menge Teekraut (2,5 g) verteilt. Ausgehend von ebenfalls 50 μ l (gleiche Spritze) wurde die zur gaschromatographischen Messung benötigte Standardlösung hergestellt. Die Reinheit aller verwendeten Pestizide war \geq 95%.

Analytik

Die *natürlich kontaminierten Proben* B und D wurden im wesentlichen nach der in der Literatur (11) beschriebenen Methode analysiert. Nach Überführung der Pestizide aus dem Acetonitril-Wasser-Gemisch (Extraktionsmittel) in Petrolether wurden die entsprechenden Extrakte bezüglich Phosphorsäureesterinsektizide direkt gaschromatographisch (Flammenemissionsdetektor, Mischkolonne QF-1/OV-17) untersucht. Zur gaschromatographischen Erfassung der chlorierten Kohlenwasserstoffe (jeweils auf OV-101 sowie OV-210-Kolonnen) mit dem Elektreneinefangdetektor mußte vorgängig eine Säulenchromatographie (Florisil) durchgeführt werden.

Der *Aufguß* wurde 3mal mit je 50 ml Petrolether oder, falls gut wasserlösliche Pestizide vorlagen (Dimethoat, Formothion, Fenthion), mit Dichlormethan extrahiert, die vereinigten Extrakte mit geglühtem Natriumsulfat getrocknet, nach Zusatz von 2 ml Heptan am Rotationsverdampfer (Badtemperatur 35–40 °C) eingengt und in der Regel auf ein Volumen von 2,5 ml eingestellt. Die Extrakte wurden jeweils 2mal gaschromatographisch untersucht (vgl. vorhergehender Abschnitt). Ausgewertet wurden die Peakhöhen, die mit denjenigen entsprechender Standardlösungen verglichen wurden. Zusatzversuche zu Wasser ergaben für alle Pestizide Wiederfindungsraten von mindestens 85%, in der Regel $>$ 95%.

Es wurden stets die für Spurenanalysen üblichen und notwendigen Vorsichtsmaßnahmen, wie z. B. Leerwertuntersuchungen, getroffen.

Resultate und Diskussion

In speziellen Versuchen zeigte es sich, daß unter den gewählten Bedingungen der Aufgußherstellung (vgl. Abschnitt Material und Methoden) die Übergangsverhältnisse weder durch die Flüchtigkeit der Pestizide noch durch deren allfällige Hydrolyse (Phosphorsäureesterinsektizide) wesentlich beeinflußt werden. Offenbar hydrolysieren Phosphorsäureesterinsektizide im Teeaufguß nicht derart rasch wie gelegentlich angenommen (13). Bei den diesbezüglich speziell untersuchten Phosphorsäureesterinsektiziden (Chlorpyrifos-methyl, Pirimiphos-methyl, Parathion-methyl, Fenthion, Tetrachlorvinphos, Formothion, Dimethoat) ergeben sich nur bei Formothion gewisse Hinweise auf einen merkbaren Abbau: Von 1 μg Formothion (ohne Teekraut) wurde nach der «normalen Aufgußzubereitung», jedoch ohne offenes Stehenlassen, noch 0,42 μg gefunden (pH des Wassers = 7,5); von einer gleichen Menge zu Teekraut C gegeben, wurde im Aufguß jedoch 0,77 μg gefunden (pH des Aufgusses = 6,3).

Zur Darstellung der Resultate wird im folgenden der Pestizidübergang, d. h. die Verteilung des Pestizides zwischen Teekraut und Aufguß, formal wie ein Adsorptionsgleichgewicht behandelt (Gleichung I, lineare Adsorptionsisotherme).

$$(I) \quad \frac{n_2/m_2}{n_1/m_1} = K = \frac{c_2}{c_1}$$

n_1 = Menge des Pestizides, die sich im Aufguß befindet

n_2 = Menge des Pestizides, die sich nach Aufgußherstellung im Teekraut befindet

m_1 = Menge des Aufgusses

m_2 = Menge des trockenen Teekrautes

K = Konstante

$$(II) \quad Y = \text{Übergangsverhältnis in Prozent} = \frac{n_1}{n_1+n_2} \cdot 100$$

K ist eine Konstante, die vor allem von der Art des Teekrautes und des Pestizides abhängig sein dürfte. Aus den vorgegebenen Größen m_1 , m_2 und (n_1+n_2) sowie dem gemessenen n_1 wurden die übrigen Parameter berechnet. Eine Bilanzierung durch Bestimmung von n_2 wurde nicht unternommen. Aus den Gleichungen (I) und (II) ergibt sich nach Umformung Gleichung (III).

$$(III) \quad \frac{100}{Y} = K \frac{m_2}{m_1} + 1$$

In Tabelle 2 sind sämtliche Pestizidrückstände aufgeführt, die in den zwei natürlich kontaminierten Teekräutern B und D enthalten waren. Ebenfalls aufgeführt sind die dabei ermittelten Y -Werte mit diesen natürlich kontaminierten und entsprechenden künstlich kontaminierten Proben. Aus den Daten läßt sich folgendes erkennen:

— Die in verschiedenen Einzelversuchen (gleiches Pestizid, gleiches Teekraut)

Tabelle 2. An natürlich und künstlich kontaminierten Proben ermittelte Übergangsverhältnisse (Resultate von Einzelversuchen)

Pestizid	Teesorte ¹ (Code)	Y (%) ²	
		natürlich kontaminiert	künstlich kontaminiert
p,p'-DDT	B	1,4 / 1,3 (0,89)	–
	D	2,2 / 2,2 (0,60)	–
	A	(nn)	2,3 (0,42)
	E	(nn)	2,7 (0,51)
o,p'-DDT	B	1,1 / 1,0 (0,26)	–
	D	1,7 / 2,3 (0,11)	–
β-Hexachlorcyclohexan	B	16,0 / 15,3 (0,012)	–
	D	29,9 / 26,2 (0,009)	–
	C	(nn)	26,1 / 24,8 (0,33)
α-Endosulfan Chlorpyrifos	B	5,4 / 5,7 (0,21)	–
	D	10,0 / 11,5 (0,36)	7,3 / 7,2 (1,87)
	A	(nn)	5,3 (0,61)
	E	(nn)	5,2 (0,61)
Ethion α-Hexachlorcyclohexan	B	4,5 / 4,4 (0,92)	–
	B	15,7 / 14,4 (0,04)	–
	D	26,9 / 26,7 (0,12)	–
	C	(nn)	35,8 / 33,7 (0,36)
γ-Hexachlorcyclohexan	B	22,3 / 22,4 (0,02)	–
	D	31,3 / 29,0 (0,14)	–
	C	(nn)	35,0 / 33,3 (0,35)
Parathion	B	26,5 / 25,2 (0,21)	31,9 / 35,9 (2,41)
	D	(nn)	29,2 / 26,8 (2,21)
Fenitrothion	B	11,2 / 11,2 (0,08) 11,2 / 9,3	43,9 / 46,3 (1,28)
	D	(nn)	43,1 / 36,8 (1,20)
Malathion	B	34,5 / 31,1 (0,22)	68,4 / 68,8 (2,25)
	D	52,6 / 41,6 76,7 / 89,2 (1,23)	70,4 / 52,9 (3,27)
	A	(nn)	66,0 (0,41)
	E	(nn)	49,6 (0,54)
Methidathion	B	65,9 / 55,1 (0,50) 53,7 / 58,2	58,2 / 57,3 (2,49)
	B	(nn)	66,1 / 61,5 (2,01)
Bromid	A, B, C, D, E	96/100/105 (200)	–

¹ Code gemäß Abschnitt Material und Methoden, Tabelle 1

² In Klammern Pestizidgehalte der Teekräuter vor der Zubereitung des Aufgusses in mg/kg

– = nicht untersucht

(nn) = nicht nachweisbar

ermittelten Y -Werte stimmen in der Regel, ausgenommen für Malathion und Methidathion, relativ gut überein (Reproduzierbarkeit).

- Die Unterschiede der Y -Werte zwischen verschiedenen Teekräutern sowie zwischen künstlich und natürlich kontaminierten Proben sind nicht sehr dramatisch (größte Abweichung bei Fenitrothion um den Faktor 4). Tendenziell ergeben sich mit künstlich kontaminierten Proben größere Y -Werte als mit natürlich kontaminierten.

Aus den in Tabelle 3 aufgeführten, mittels künstlich kontaminierten Teekräutern erhaltenen Resultaten läßt sich für Y weder eine große Abhängigkeit vom Gehalt der Proben an etherischen Ölen noch von deren Pestizidgehalt erkennen. Bei den höchsten Pestizidgehalten wird die Löslichkeitsgrenze (Zimmertemperatur) für Hexachlorbenzol und p,p' -DDT etwa erreicht.

Tabelle 3. Einfluß des Pestizidgehaltes sowie des Gehaltes an etherischen Oelen auf das Übergangsverhältnis
(Resultate von Einzelversuchen, künstlich kontaminierte Proben)

Pestizid	Pestizid- gehalt (mg/kg)	Y (%)			
		0,03 Gew.-% ¹ (A)	0,15 Gew.-% ¹ (B)	0,60 Gew.-% ¹ (D)	1,70 Gew.-% ¹ (E)
Hexachlorbenzol	0,36	2,7	–	–	4,5
	3,6	1,7	–	–	1,7
	36,0	1,1	–	–	2,2
p,p' -DDT	0,5	2,3	–	–	2,7
	4,1	1,5	–	–	2,6
	40,0	1,1	–	–	2,0
Chlorpyrifos	0,6	5,3	–	–	5,2
	1,6	–	7,1 / 7,6	7,3 / 7,2	–
	6,0	4,4	–	–	5,2
Malathion	45,4	4,2	–	–	4,1
	0,5	66,0	–	–	49,6
	3–4,0	63,5	68,4 / 68,8	70,4 / 52,9	57,0
	51,3	64,3	–	–	57,1

¹ Gehalt an etherischen Oelen; in Klammern Code des Teekrautes (vgl. Tabelle 1)
– = nicht untersucht

In einer anderen Versuchsreihe wurde anhand der natürlich kontaminierten Teekräuter B und D der Einfluß des Verhältnisses von Wasser zu Teekraut (m_1 / m_2) auf die Y -Werte untersucht. Die bestimmten Y -Werte sowie die daraus für K berechneten Werte (Gleichung III) sind in Tabelle 4 zusammengestellt. Es ist ersichtlich, daß die Werte für K nicht konstant sind, wie Gleichung III erwarten läßt, sondern von m_1 / m_2 abhängen. Der Wert für K ist um so kleiner, je größer die Wasserlöslichkeit (vgl. Tabelle 5) des betreffenden Pestizides ist. Die Löslichkeitsgrenze (Zimmertemperatur) wird jedoch bei keinem Pestizid erreicht. Am Beispiel von Malathion ist der Einfluß der Teesorte auf Y bzw. K ersichtlich.

Tabelle 4. Einfluß des Verhältnisses Wasser zu Teekraut (m_1 / m_2) auf das Übergangsverhältnis Y (Resultate von Einzelversuchen, natürlich kontaminierte Proben)

Teekraut	Pestizid ¹	Y (%) ²		
		$m_1 / m_2 = 484$	$m_1 / m_2 = 80^*$	$m_1 / m_2 = 17$
Teekraut B	Ethion (0,92)	11,4 / 10,3 (3977)	4,5 / 4,4 (1718)	2,2 / 2,0 (793)
	Parathion (0,21)	55,1 / 47,7 (458)	26,5 / 25,2 (229)	10,0 / 9,3 (159)
	Fenitrothion (0,08)	31,7 / 33,7 (996)	11,2 / 9,3 (700)	6,2 / 7,4 (233)
	Malathion (0,22)	42,1 / 59,9 (465)	34,5 / 31,1 (164)	21,1 / 20,2 (65)
	Methidathion (0,50)	77,6 / 74,2 (154)	53,7 / 58,2 (63)	46,9 / 42,6 (21)
Tee- kraut D	Chlorpyrifos (0,36)	21,1 / 21,1 (1810)	10,0 / 11,5 (664)	ca. 4 (ca. 408)
	Malathion (1,23)	75 / 84 (125)	76,7 / 89,2 (16)	37,2 / 33,5 (31)

* Entspricht dem üblicherweise in dieser Arbeit verwendeten Verhältnis.

¹ In Klammern Pestizidgehalt des Teekrautes vor der Zubereitung des Aufgusses in mg/kg.

² In Klammern Konstante K gemäß Gleichung (III): $K = (m_1 / m_2) [(100 / Y) - 1]$.

In Tabelle 5 sind die Wasserlöslichkeiten (bei Zimmertemperatur) verschiedener Pestizide den mittels künstlich kontaminierter Teekräuter bestimmten mittleren Übergangsverhältnissen ($m_1 / m_2 = 80$) gegenübergestellt. Ausgehend von Gleichung III und dem Ansatz, daß K umgekehrt proportional der Wasserlöslichkeit L des entsprechenden Pestizides sei, ergibt sich, in logarithmischer Form geschrieben, folgender Zusammenhang zwischen Y und L : $^{10}\log [(100/Y) - 1] = ^{10}\log (\text{Konst.}) - ^{10}\log L$. In Abbildung 1 sind die derart umgeformten Übergangsverhältnisse als Funktion der Wasserlöslichkeit graphisch dargestellt. Die Gleichung der entsprechenden Regressionsgerade ($n = 20, r^2 = 0,870, \pm$ Standardfehler) lautet:

$$(IV) \quad ^{10}\log [(100/Y) - 1] = (0,75 \pm 0,07) - (0,42 \pm 0,04) \ ^{10}\log L$$

L = Wasserlöslichkeit des Pestizides bei Zimmertemperatur (mg/l)

Es ist zu erwarten, daß sich auch zwischen Y und dem Verteilungskoeffizienten n -Octanol-Wasser eine entsprechende Beziehung aufzeigen läßt. Da uns die entsprechenden Verteilungskoeffizienten nur für etwa die Hälfte der untersuchten Pestizide zugänglich waren, wählten wir als Parameter die Wasserlöslichkeit, die, obwohl in der Regel schwieriger zu bestimmen, zur Zeit doch eher als Zahlenwert verfügbar ist.

Für die in dieser Arbeit verwendeten Versuchsbedingungen (vgl. Material und Methoden) läßt sich für ein Verhältnis Wasser zu Teekraut von 80 (200 g Wasser, 2,5 g Teekraut) für die voraussichtlich zu erwartenden Übergangsverhältnisse verschiedenster Pestizide in unterschiedlichen Teekräutern folgende Näherungsformel angeben (folgt aus IV):

$$(V) \quad Y = \frac{100}{1 + 5,62 \cdot L^{-0,42}}$$

Tabelle 5. Wasserlöslichkeiten und mittels künstlich kontaminierter Proben bestimmte mittlere Übergangsverhältnisse ($m_1 / m_2 = 80$)

Pestizid ¹	Löslichkeit in Wasser bei 19-25 °C (mg/l) ²	γ^3 (%)	Verwendete Teekräuter (Code) und Pestizidgehalte
Hexachlorbenzol (1)	0,005 (17)	2,3 ± 0,5 (6)	A, E; 0,3-36 mg/kg
p,p'-DDT (2)	0,0055 (17)	2,0 ± 0,3 (6)	A, E; 0,4-40 mg/kg
p,p'-DDE (3)	0,014 (17)	1,8 ± 0,1 (2)	C; 0,4 mg/kg
o,p'-DDT	0,026 (17)	-	-
Dieldrin (4)	0,2 (17)	5,6 ± 0,3 (2)	C; 0,3 mg/kg
β -Hexachlorcyclohexan (5)	0,24 (17)	25,5 ± 0,7 (2)	C; 0,3 mg/kg
α -Endosulfan	0,53 (17)	-	-
Chlorpyrifos (6)	0,7 } 0,55 (18)	5,8 ± 0,4 (10)	A, B, D, E; 0,6-45 mg/kg
	0,4 } (19)		
Ethion	1,1 (18)	-	-
α -Hexachlorcyclohexan (7)	2,0 (17)	34,8 ± 1,1 (2)	C; 0,4 mg/kg
Chlorpyrifos-methyl (8)	4,76 (19)	20,2 ± 0,2 (2)	C; 0,4 mg/kg
Pirimiphos-methyl (9)	5,0 (20)	20,8 ± 0,3 (2)	C; 0,4 mg/kg
γ -Hexachlorcyclohexan (10)	7,8 (17)	34,2 ± 0,9 (2)	C; 0,4 mg/kg
Tetrachlorvinphos (11)	11,0 (20)	61,1 ± 0,9 (2)	C; 0,4 mg/kg
Parathion (12)	12,4 } 12,2 (18)	31,0 ± 2,0 (4)	B, D; 2,2 mg/kg
	11,9 } (19)		
Fenitrothion (13)	25,2 (18)	42,5 ± 2,0 (4)	B, D; 1,2 mg/kg
Parathion-methyl (14)	37,7 (18)	53,5 ± 1,7 (2)	C; 0,3 mg/kg
Fenthion (15)	54-56 55 (20)	26,3 ± 1,2 (4)	C; 0,3 mg/kg
Diazinon (16)	68,8 (18)	24,1 ± 0,2 (2)	C; 1,0 mg/kg
Malathion (17)	145 (20)	61,9 ± 2,3 (10)	A, B, D, F; 0,4-51 mg/kg
Methidathion (18)	240 (20)	60,8 ± 2,0 (4)	B, D; 2,2 mg/kg
Formothion (19)	2 600 (20)	76,7 ± 1,2 (2)	C; 0,3 mg/kg
Dimethoat (20)	25 000 (20)	96,5 ± 1,5 (2)	C; 0,4 mg/kg

- nicht untersucht

¹ in Klammern Code für Abbildung 1

² in Klammern Literatur

³ Mittleres Übergangsverhältnis, $\pm s/\sqrt{n}$; in Klammern Anzahl Experimente n

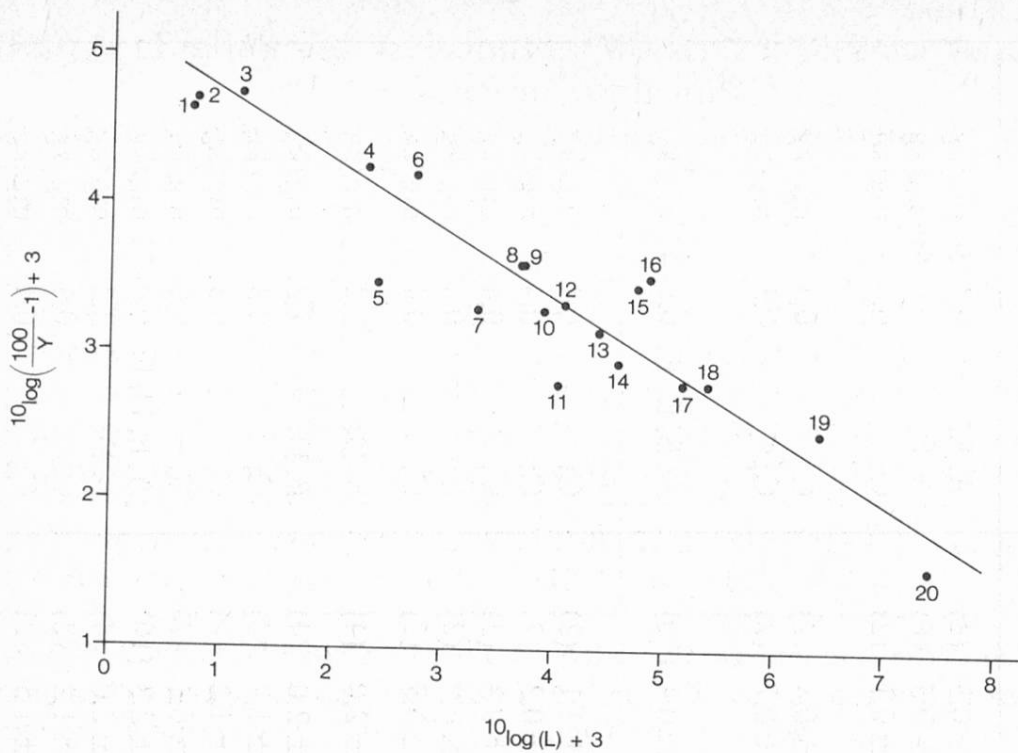


Abb. 1. Abhängigkeit der Übergangsverhältnisse (Y) verschiedener Pestizide von ihrer Wasserlöslichkeit bei Zimmertemperatur (L) – (Code vgl. Tabelle 5, Regressionsgerade vgl. Beziehung IV)

In Tabelle 6 sind die für verschiedene Wirkstoffe mit Formel V berechneten Y -Werte den experimentell an zwei natürlich kontaminierten Proben bestimmten (Tabelle 2) gegenübergestellt. Im großen und ganzen ergibt sich eine brauchbare Übereinstimmung. Die berechneten Werte sind in der Regel größer als die gemessenen (einzige wesentliche Ausnahme: β -Hexachlorcyclohexan). Soll mittels Formel V die gesundheitliche Bedeutung von Pestizidrückständen in oder auf Kräutertees beurteilt werden, befindet man sich daher auf der sicheren Seite. Die Verdampfung (vgl. (22)) der nur wenig wasserlöslichen Pestizide und nur dieser, läßt in der Praxis noch geringere «Übergangsverhältnisse» erwarten: Da der Aufguß in der Praxis nicht wie in den vorliegenden Experimenten nach kurzer Zeit in ein geschlossenes Gefäß überführt wird, resultiert eine längere Zeit, während der das Pestizid aus dem Aufguß in die Luft übergehen kann.

Unter den in dieser Arbeit verwendeten Versuchsbedingungen (2,5 g Teekraut) läßt sich für praktische Zwecke die pro 200 g Aufguß übergehende Pestizidmenge n , die für die gesundheitliche Beurteilung benötigt wird, aus dem Pestizidgehalt a des Teekrautes gemäß folgender Formel berechnen:

$$(VI) \quad n_1 = 2,5 \cdot 10^{-5} \cdot a \cdot Y$$

a = Pestizidgehalt des Teekrautes vor der Aufgußzubereitung (mg/kg)

n = Pestizidmenge in 200 g Aufguß (mg)

Tabelle 6. Gegenüberstellung der berechneten und den an zwei natürlich kontaminierten Proben gemessenen Übergangsverhältnisse

Pestizid	L^1 (mg/l)	Y (%)	
		Berechnet ²	Gemessen ³
p,p'-DDT	0,0055	2,0	1,3– 2,2 (B, D)
o,p'-DDT	0,026	3,7	1,1– 2,3 (B, D)
β -Hexachlorcyclohexan	0,24	8,9	15,3–29,9 (B, D)
α -Endosulfan	0,53	12,0	5,6 (B)
Chlorpyrifos	0,55	12,2	10,8 (D)
Ethion	1,1	15,6	4,5 (B)
α -Hexachlorcyclohexan	2,0	19,2	14,4–26,9 (B, D)
γ -Hexachlorcyclohexan (Lindan)	7,8	29,7	22,3–31,3 (B, D)
Parathion	12,2	33,7	25,9 (B)
Fenitrothion	25,2	40,8	10,7 (B)
Malathion	145,0	59,0	31,1–89,2 (B, D)
Methidathion	240,0	64,0	58,2 (B)

¹ Löslichkeit in Wasser bei 19–25 °C gemäß Tabelle 5

² gemäß Formel V

³ Wertebereich gemäß Tabelle 2; in Klammern Art der Teekräuter (Code vgl. Tabelle 1).

Dank

Herrn Dr. B. Marek, Chef der Sektion Pestizide und Kunststoffe, danken wir für sein Interesse und seine Unterstützung. Den Herren Dr. U. Baumann und Dr. R. Gerber danken wir für ihre wertvollen Anregungen bei der Durchsicht des Manuskriptes und der Firma Siegfried AG in Zofingen für die gewährte Hilfe.

Zusammenfassung

Der Übergang von Pestiziden (Organchlor- und Phosphorsäureesterinsektizide) aus trockenen Kräutertees in den Aufguß wird mittels natürlich und künstlich kontaminierter Proben (total 5 verschiedene Teesorten) untersucht.

Die ermittelten Übergangsverhältnisse Y (Pestizidmenge in Prozent, die aus dem Teekraut bei der Teezubereitung in den Aufguß übergeht) sind innerhalb gewisser Grenzen weitgehend unabhängig von den Pestizidgehalten der Teekräuter sowie der Art des Krautes und dessen Gehalt an etherischem Öl.

Die Y -Werte hängen stark von der Wasserlöslichkeit des jeweiligen Pestizides ab. Für die verwendeten Versuchsbedingungen gilt näherungsweise (mit künstlich kontaminierten Proben ermittelt, 20 verschiedene Pestizide): $Y = 100 (5,62 \cdot L^{-0,42} + 1)^{-1}$, L = Wasserlöslichkeit des Pestizides bei Zimmertemperatur in mg/l, Y = Übergangsverhältnis in Prozent. Der Vergleich der berechneten mit den an zwei natürlich kontaminierten Proben (12 verschiedene Pestizide) gemessenen Y -Werte ergibt eine brauchbare Übereinstimmung.

Résumé

Le passage de pesticides (insecticides organochlorés et organophosphorés) dans l'infusion de plantes séchées pour tisanes est étudié au moyen d'échantillons naturellement et artificiellement contaminés (au total 5 différentes sortes de plantes).

Les rapports de diffusion mesurés Y (quantité de pesticide, en pour-cent, passant dans l'infusion lors de sa préparation) sont, dans certaines limites, largement indépendants de la teneur de l'échantillon en pesticide, ainsi que de l'espèce de la plante et de sa teneur en essences.

En revanche, les valeurs Y dépendent fortement de la solubilité de chaque pesticide dans l'eau. Une approximation a été établie, pour les conditions appliquées (avec des échantillons artificiellement contaminés, 20 pesticides différents): $Y = 100 (5,62 \cdot L^{-0,42} + 1)^{-1}$; L = solubilité du pesticide dans l'eau, à la température ambiante, en mg/l; Y = rapport de diffusion, en pour-cent.

Les rapports de diffusion mesurés pour 2 échantillons naturellement contaminés (12 pesticides différents) présentent une concordance satisfaisante avec les valeurs Y calculées.

Summary

The transfer of pesticides (organochlorine and organophosphoric acid ester insecticides) from dry herb-teas to the infusion is studied with naturally contaminated and spiked samples (5 different types of herb-tea).

The measured transfer ratios Y (amount of pesticide in per cent which is transferred from the tea to the infusion) are within certain limits nearly independent of the pesticide content of the tea as well as of the type of tea and its content of ethereal oils.

The Y values are strongly dependent of the water solubility of the pesticide in question. Under the conditions used in this study for spiked herb-tea samples (20 different pesticides) the following relation has been established: $Y = 100 (5,62 \cdot L^{-0,42} + 1)^{-1}$, L = water solubility of the pesticide in mg/l at room temperature, Y = transfer ratio in per cent. Transfer ratios found with 2 naturally contaminated samples (12 different pesticides) show a satisfactory agreement between the calculated and measured values.

Literatur

1. *Lutomski, J. and Debska, W.*: Pesticide residues in medicinal plants in Poland. Res. Rev. **52**, 27–44 (1974).
2. *Banerjee, B.*: Pesticide and pesticide residues in tea. Two and Bud **23** (2), 35–42 (1976)
3. *Pank, F., Hanning, H. J., Hauschild, J. und Zygmunt, B.*: Chemische Unkrautbekämpfung in Arzneipflanzkulturen. 1. Mitteilung: Baldrian (*Valeriana officinalis* L.). Pharmazie **35**, 115–119 (1980).
4. *Corvi, Cl. et Vogel, J.*: Résidus de pesticides chlorés dans les plantes aromatiques. Trav. chim. aliment. hyg. **67**, 262–268 (1976).
5. *Göke, G. und Rösener, H. U.*: Chlorpestizide in Tee und teeähnlichen Erzeugnissen. Mittbl. GDCh-Fachgr. Lebensmittelchem. gerichtl. Chem. **30**, 61–67 (1976).
6. *Sullivan, J. H.*: Pesticide residues in imported spices. A survey for chlorinated hydrocarbons. J. Agr. Food Chem. **28**, 1031–1034 (1980).

7. Pestemer, W. und Mann, W.: Rückstandssituation von Herbiziden in einigen Küchenkräutern. Z. Lebensm. Unters.-Forsch. **171**, 272–277 (1980).
8. Kantonales Laboratorium Waadt: Kräutertee. Mitt. Gebiete Lebensm. Hyg. **68**, 385–386 (1977).
9. Kantonales Laboratorium Genf: Principaux résidus d'antiparasitaires dans les thés de plantes et herbes aromatiques. Mitt. Gebiete Lebensm. Hyg. **71**, 344 (1980).
10. Illes, S., Mestres, R., Tourte, J., Campo, M. et Illes, A.: Contrôle des résidus de pesticides dans les plantes aromatiques et médicinales. Ann. Fals. Exp. Chim. **69** (No 738), 209–217 (1976).
11. Pfannhauser, W., Scheidl, I. und Woidich, H.: Problematik der Analytik und Beurteilung von Rückständen chlorierter Kohlenwasserstoffe auf Tee und teeähnlichen Produkten. Ernährung/Nutrition **5**, 10–14 (1981).
12. Blumenthal, A. und Cerny, M.: Organochlor-Pestizidrückstände in Tee und Kaffee. Mitt. Gebiete Lebensm. Hyg. **67**, 515–520 (1976).
13. Schlumpf, R. und Stettler, J.: Die Prüfung auf Pestizide in Arzneipflanzen. Schweiz. Apoth.-Ztg. **119** 90–92 (1981).
14. Dixa AG: Orangenblüten – Orangenblütentee. Schweiz. Apoth.-Ztg. **119**, 13–15 (1981).
15. Manchanda, A. H. and Dougan, J.: Terminal residues of the organophosphorus pesticides, Malathion and Dimethoate, in tea. In IAEA: Origin and fate of chemical residues in food agriculture and fisheries, p. 131–136. Proc. Rep. two Res. Co-ord. Meet. Vienna 1975.
16. Schweizerisches Lebensmittelbuch, Kapitel 57 A, Seite 7 veröffentlicht 1971. Eidg. Drucksa-chen- und Materialzentrale, Bern 1971.
17. Weil, L., Duré, G. und Quentin, K. E.: Wasserlöslichkeit von insektiziden Kohlenwasserstoffen und polychlorierten Biphenylen im Hinblick auf eine Gewässerbelastung mit diesen Stoffen. Abwasser und Abw.-Forsch. **7**, 169–175 (1974).
18. Bowman, B. T. and Sans, W. W.: The aqueous solubility of twenty-seven insecticides and related compounds. J. Environ. Sci. Health **B14**, 625–634 (1979).
19. Freed, V. F., Schmedding, D., Kohnert, R. and Haque, R.: Physical chemical properties of several organophosphates: some implications in environmental and biological behavior. Pest. Biochem. Physiol. **10**, 203–211 (1979).
20. Worthing, Ch. R. (ed.): The pesticide manual. British Crop Protection Council, 6th edition, 1979.
21. Zimmerli, B., Marschall, Therese und Marek, B.: Zur Exkretion von oral verabreichtem Pentachlorphenol in die Kuhmilch. Mitt. Gebiete Lebensm. Hyg. **71**, 404–414 (1980).
22. Chiou, C. T., Freed, V. H., Peters, L. J. and Kohnert, R. L.: Evaporation of solutes from water. Environ. Int. **3**, 231–236 (1980).

Dr. B. Zimmerli
 O. Blaser
 Bundesamt für Gesundheitswesen
 Abteilung Lebensmittelkontrolle
 Postfach 2644
 CH-3001 Bern