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

Herausgeber: Bundesamt für Gesundheit

Band: 75 (1984)

Heft: 1

Artikel: Zur Bildung von Ethylenthioharnstoff (Imidazolidin-2-thion) aus fungiziden Dithiocarbamaten bei der Zubereitung von Kräuterteeaufgüssen = The formation of ethylenethiourea (imidazolidine-2-thione) from dithiocarbamate fungicides during the preparation o...

Autor: Wüthrich, C. / Zimmermann, H. / Marek, B.

DOI: https://doi.org/10.5169/seals-982699

Nutzungsbedingungen

Die ETH-Bibliothek ist die Anbieterin der digitalisierten Zeitschriften auf E-Periodica. 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. Das Veröffentlichen von Bildern in Print- und Online-Publikationen sowie auf Social Media-Kanälen oder Webseiten ist nur mit vorheriger Genehmigung der Rechteinhaber erlaubt. Mehr erfahren

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. La reproduction d'images dans des publications imprimées ou en ligne ainsi que sur des canaux de médias sociaux ou des sites web n'est autorisée qu'avec l'accord préalable des détenteurs des droits. En savoir plus

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. Publishing images in print and online publications, as well as on social media channels or websites, is only permitted with the prior consent of the rights holders. Find out more

Download PDF: 13.07.2025

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

Mitt. Gebiete Lebensm. Hyg. 75, 117–126 (1984)
Eingegangen 19. Dezember 1983. Angenommen 31. Januar 1984

Zur Bildung von Ethylenthioharnstoff (Imidazolidin-2-thion) aus fungiziden Dithiocarbamaten bei der Zubereitung von Kräuterteeaufgüssen

The Formation of Ethylenethiourea (Imidazolidine-2-thione) from Dithiocarbamate Fungicides during the Preparation of Herb-Tea Infusions

C. Wüthrich, H. Zimmermann und *B. Marek*
Bundesamt für Gesundheitswesen, Bern

Einleitung

Dithiocarbamate (DC) und insbesondere auch Ethylen-bis-dithiocarbamate (EBDC) werden seit einigen Jahren in zunehmendem Maß als Fungizide im Obst- und Gemüsebau eingesetzt. Dies gilt auch für Heil-, Genuß- und Küchenkräuter, die heute mehrheitlich aus Kulturen stammen und nur noch selten aus wildwachsenden Beständen gesammelt werden. Neben den erwähnten Dihiocarbamaten werden dabei zum Schutz der oft empfindlichen und unter schwierigen Klimabedingungen (z. B. in den Tropen) angepflanzten Teekräutern eine ganze Reihe von Pestiziden eingesetzt (1, 2, 3). Dies hat dazu geführt, daß in der Schweiz durch Verordnung Höchstkonzentrationen für Pestizidrückstände in oder auf Kräutertees festgelegt wurden (4). In diesem Zusammenhang haben *Zimmerli* und *Blaser* (5) eine orientierende Studie zum Übergang von Pestiziden aus Kräutertees in den Aufguß durchgeführt und dabei festgestellt, daß die Übergangsverhältnisse weitgehend unabhängig von den Pestizidgehalten und der Art des Krautes sind, hingegen gut mit der Wasserlöslichkeit des betreffenden Pestizides korrelieren. Konkret heißt dies, daß die stark hydrophoben Pestizide aus der Klasse der chlorierten Kohlenwasserstoffe nur zu einem geringen Bruchteil vom Kraut in den trinkfertigen Aufguß übergehen. Fungizide Ethylen-bis-dithiocarbamate sind ebenfalls schlecht wasserlöslich, sind aber im Gegensatz zu den chlorierten Kohlenwasserstoffen chemisch nicht sehr stabil.

Ethylenthioharnstoff (ETU), ein sehr gut wasserlösliches Abbauprodukt der Ethylen-bis-dithiocarbamate ist einerseits als Nebenprodukt in den formulierten Fungizidpräparaten nachzuweisen, andererseits findet aber auch nach der Applikation auf dem Feld und schließlich bei der Verarbeitung (z. B. Konservenherstellung) oder beim Kochen der pflanzlichen Lebensmittel eine teilweise Konversion von EBDC zu ETU statt (6, 7, 8).

Im Tierversuch haben höhere Dosen von ETU pathologische Effekte ausgelöst (Schilddrüse). Die Evaluation der vorhandenen Studien hat die WHO veranlaßt, einen Schätzwert für die duldbare Tagesdosis für den Menschen (ADI) von 0,002 mg/kg Körpergewicht entsprechend 0,12 mg für einen 60 kg schweren Menschen pro Tag festzulegen (9).

In der vorliegenden Studie soll nun untersucht werden, inwieweit ETU aus mit Dithiocarbamaten kontaminierten trockenen Teekräutern beim Herstellen von Kräuterteeaufgüssen gebildet wird und dabei wegen der hohen Wasserlöslichkeit in den Aufguß gelangt. Dazu wurden sowohl Marktproben, wo die DC-Rückstände über die Anwendung im Feldbau oder im Vorratsschutz in die Kräuter gelangten, wie auch im Labor durch Zusetzen von DC kontaminierte Proben untersucht. Zum Vergleich und insbesondere zur Abschätzung der Belastung des Konsumenten mit ETU-Rückständen aus anderen Quellen wurden 47 Marktproben von Obst und Gemüse (frisch und Konserven) auf Rückstände von DC und ETU, z. T. nach dem Kochen, untersucht.

Experimenteller Teil

Material und Methoden

Die Dithiocarbamate (im trockenen Teekraut) wurden nach *Keppel* (10) als CS_2 kolorimetrisch bestimmt.

Ethylenthioharnstoff wurde nach *King* (12) mit gewissen Modifikationen (siehe Analytik) bestimmt. Dabei wird ETU in zwei Schritten zu N-Trifluoracetyl-S-(m-trifluormethylbenzyl)-ETU derivatisiert.

Reagenzien

- N,N'-Ethylenthioharnstoff (ETU), 1x umkristallisiert
- m-Trifluormethylbenzylchlorid (m-TFMBC) prakt.
- Trifluoressigsäureanhydrid (TFAA) puriss.
- Hyflo^R
- S-(m-trifluormethylbenzyl)-ETU nach Vorschrift (12) aus ETU und m-TFMBC hergestellt.

Die aufgeführten Reagenzien wurden von der Firma Fluka in Buchs bezogen.

Gaschromatographie

Zur Bestimmung der biderivatisierten ETU wurde ein Packard Becker Gaschromatograph Typ 420, ausgerüstet mit FPD-Detektor (S-Mode, Filter 394 nm) verwendet. Als Trennsäule dienten silanisierte Glaskolonnen (Länge 1,5 m, Innendurchmesser 2 mm) gefüllt mit 8% SE-301/Ultra Bond 20m 80/100 mesh bzw. 5% OV-210/Gaschrom. Q, 80–100 mesh. Die Proben wurden auf beiden Trennsäulen bei 190 bzw. 195 °C mit einem Helium-Gasfluß von 25 ml/min chromatographiert.

Analytik (ETU-Bestimmung)

Die Teeaufgüsse wurden nach Vorschrift des Schweizerischen Lebensmittelbuches (13) zubereitet. In einem 250-ml-Becherglas werden 2,5 g einer homogenen Teekrautmischung eingewogen und mit 200 g siedendem Wasser übergossen und genau 5 Minuten offen stehen gelassen. Nach Abkühlung unter kaltem Wasser wird abgenutscht (Weißbandfilter mit Celitbett, Wasserstrahlpumpe). Vom Filtrat wird ein Aliquot entsprechend 1 g Einwaage mit dem gleichen Volumen Ethanol absolut versetzt (Gesamtvolumen ca. 160 ml) und mit 0,8 bis 1 ml m TFMBC am Rückfluß 30 Minuten derivatisiert. Nach Zugabe von 1 Tropfen 6 n HCl wird am Rotavap (unter N_2 als Schutzgas, maximale Badtemperatur 60 °C) auf wenige ml eingeengt. Nach Spülen der Kolbenwand mit einigen ml Wasser wird nochmals eingeengt, um ein vollständiges Abdampfen des Ethanols zu gewährleisten. Das wässerige Konzentrat wird in ein verschließbares Zentrifugenröhrchen (10 ml) übergeführt und 2mal mit 2 ml Diethylether ausgeschüttelt (Phasentrennung durch Zentrifugieren bei 1000–1500 U/min). Der Etherüberschuß muß im Wasserbad (50 °C) vollständig abgedampft werden. Die saure wässerige Phase mit einer definierten Menge Benzol (zwischen 0,5 und 1 ml) versetzen und sofort mit 10%iger NaOH alkalisch stellen (pH 12) und schütteln (Phasentrennung durch Zentrifugieren). 100 μl des benzolischen Extraktes wird in ein kleines, verschließbares Reagenzglas übergeführt und (ohne Trocknung mit Na_2 SO_4 sicc: Sorptionseffekte!) mit 1,5–2 μl TFAA versetzt und intensiv gemischt (Vortex). Nach 5 min bei Raumtemperatur werden 10 μl der Lösung direkt in den Gaschromatographen eingespritzt.

Eine Eichkurve wurde während jeder Meßserie erstellt (S-(trifluormethylbenzyl)-ETU jedesmal wie oben beschrieben mit TFAA derivatisiert). Zur Erleichterung der Auswertung wurde die Eichkurve linearisiert (Quotient aus Peakhöhe über $\sqrt{2}$). Die Nachweisgrenze betrug 0,6 ng ETU bzw 0,18 μg/l Aufguß.

Zur Zubereitung künstlich kontaminierter Teekräuter wurden Mischungen von Zineb mit Hyflo^R verwendet. Eine genau eingewogene Menge Zineb wurde in 2 bis 3 Verdünnungsschritten mit Hyflo^R innig vermischt. Die Mischungen (Zinebgehalt von 150 bis 800 mg/kg) wurden alle 2 bis 3 Tage neu hergestellt und vor der Verwendung auf den Gehalt geprüft (CS_2-Bestimmung). Vor der Aufgußherstellung wurde eine entsprechende Menge der trockenen Mischung mit dem Teekraut gründlich vermischt.

Zur Bestimmung des im Teekraut präformierten ETU wurden 2 g Teekraut mit 12 ml kaltem Wasser mehrere Stunden quellen gelassen, dann mit 25 bis 30 ml Ethanol versetzt und kalt extrahiert (Mixer, Eisbad). Nach dem Abnutschen (Celitbett) wird der Extrakt wie oben beschrieben weiterverarbeitet.

Für die Bestimmung des durch den Kochprozeß gebildeten ETU in Obst- und Gemüseproben wurden 20 g Probenmaterial mit 30 ml Wasser (ohne Ammoniakzugabe) während 15 Minuten leicht gekocht (14). Der Brei wurde unter kaltem Wasser abgekühlt und mit 50 ml Ethanol kalt extrahiert, filtriert und wie die Teeproben weiterverarbeitet.

Wiederfindungsraten

Zusatzversuche ergaben bei Zugabe von 50 bis 100 µg ETU/kg Kraut Wiederfindungsraten von 65–95% (Mittelwert: 84%, $n = 9$) im Aufguß bzw. von 60 bis 80% (Mittelwert 71%, $n = 4$) im Teekraut. Bei den Obst- und Gemüseproben wurden bei gleicher Verstärkung Wiederfindungsraten von 69–107% (Mittelwert: 82%, $n = 11$) ermittelt.

Bemerkungen

- Im Widerspruch zu *King* (12) läßt sich nach unseren Erfahrungen das Monoderivat S-(m-Trifluormethylbenzyl)-ETU auf der beschriebenen Trennsäule nicht befriedigend chromatographieren (Sorptionseffekte, die auch bei anderen gepackten Säulen verschiedener Polarität auftraten).
- Schwierigkeiten traten auch bei der Detektion des Biderivates mittels EC-Detektor auf: Einerseits störende Interferenzen, vor allem bei Extrakten von Kräutertees, andererseits schlechte Reproduzierbarkeit vermutlich wegen Verluste beim (für die EC-Detektion unerläßlichen) Abdampfen des überschüssigen TFAA.

In der Folge wurden deshalb ausschließlich das Biderivat mittels FPD-Detektor bestimmt.

Resultate

In einem Vorversuch wurde die Konversion von Zineb in Ethylenthioharnstoff ohne Matrix (d. h. ohne Kraut) durch Überbrühen von pulverförmigen Mischungen von Zineb mit Hyflo mit siedendem Wasser (Verdünnungsreihe 0,16 bis 2,2 mg Zineb/l; 12 Proben) untersucht. Im geprüften Bereich wurde eine mittlere Konversionsrate von 0,97% ± 0,2 ($n = 12$) festgestellt.

Die Konversionsrate von DC zu ETU bei der Zubereitung von Aufgüssen *verstärkter* Teekräuter ist in der Tabelle 1 dargestellt. Die Verstärkung erfolgte mit einer trockenen Mischung von Zineb mit Hyflo wie im Vorversuch. Der verwendete Zineb-Standard enthielt 86,6% Wirkstoff und 0,16% ETU als Verunreinigung.

In der Tabelle 2 sind die Gehalte an DC von *natürlich* kontaminierten Teekräutern und die im Aufguß gefundenen Mengen von ETU zusammengefaßt. Die daraus berechnete Konversionsrate ist in Gew.-% angegeben. Die theoretisch maximal mögliche Konversion von Zineb zu ETU beträgt 37%. Insgesamt wurden 70 Proben analysiert, von denen in der Tabelle 2 nur die DC- und ETU-positiven aufgeführt sind. In der Regel wurden Doppelbestimmungen ausgeführt.

Interessehalber wurde auch der *Übergang von Zineb* in den Aufguß anhand verstärkter Proben von Pfefferminze und Orangenblüten geprüft. Details der Aufgußherstellung und Filtration sind im experimentellen Teil zu finden. Bei einem Zusatz von 135 mg Zineb/kg Teekraut konnten im filtrierten Aufguß 55 µg/l (Nachweisgrenze, entspricht einem Übergang $< 4\%$) und bei einer Verstärkung

Tabelle 1. Konversion von Zineb zu Ethylenthioharnstoff bei der Zubereitung von Aufgüssen künstlich kontaminierter Teekräuter

Probe	Anzahl Proben	Zineb-Gehalt im Kraut (mg/kg)	ETU-Gehalt im Absud		*% Konversion $\left[\frac{\text{mg ETU im Aufguß}}{\text{mg Zineb im Kraut}} 100\right]$
			µg/l	(davon im Zineb präformiert)	
Orangenblüten	4	3,4	0,9 ± 0,2	(0,08)	1,9 ± 0,4
	5	8,4	2,5 ± 0,5	(0,2)	2,2 ± 0,5
	5	32	6,1 ± 1,4	(0,8)	1,3 ± 0,4
Pfefferminze	4	3,6	1,0 ± 0,2	(0,09)	2,0 ± 0,4
	5	8,4	1,3 ± 0,3	(0,2)	1,1 ± 0,3
	4	33	4,5 ± 0,6	(0,8)	0,9 ± 0,1

* Korrigiert für das präformierte ETU im Zineb.

Tabelle 2. Konversion von Dithiocarbamat zu Ethylenthioharnstoff bei der Zubereitung von Aufgüssen natürlich kontaminierter Teekräuter

Probe	Probe Nr.	DC-Gehalt im Kraut (als Zineb) mg/kg	ETU-Gehalt im Kraut (präformiert) mg/kg	ETU-Gehalt im Aufguß (µg/l)	* % Konversion $\left[\frac{\text{mg ETU im Aufguß}}{\text{mg Zineb im Kraut}} 100\right]$
Orangenblüten	1	0,45	n. b.	≤ 0,13	2,2
	2	0,53	<0,01	0,34	4,9
	3	3,4	<0,015	0,86	2,0
	4	11,6	0,026	0,75	0,29
	5	13,6	n. b.	1,6	0,94
	6	15,9	≤0,015	1,6	0,73
	7	37,5	0,072	4,8	0,85
	– dieselbe Probe 5' gekocht			13,1	2,61
	8	39,1	0,05	3,64	0,61
	9	44,5	0,04	5,0	0,81
	10	46,3	0,052	3,6	0,51
	– dieselbe Probe 5' gekocht			10	1,62
Pfefferminze	11	1,5	n. b.	0,34	1,8
	12	1,8	n. b.	0,34	1,5
	13	1,8	n. b.	0,45	2,0
	14	5,0	n. b.	0,86	1,4
	15	26	0,05	8,2	2,3
	16	42	0,035	10,5	1,9
	– dieselbe Probe 15' gekocht			66,3	12,5
Malvenblüten	17	4,7	0,02	1,2	1,6
	18	9,4	0,02	1,8	1,3

* Wo möglich wurde für das im Kraut präformierte ETU korrigiert.

mit 270 mg Zineb/kg Teekraut 83 µg/l (2,5% Übergang bei Pfefferminzen) bzw. 88 µg/l Aufguß (2,7% Übergang bei Orangenblüten) gefunden werden. In haushaltsmäßig hergestellten Aufgüssen ohne besondere Filtration kann vielleicht mit etwas höheren Mengen gerechnet werden, die jedoch im Ganzen gesehen immer noch als sehr gering angesehen werden können.

In der Tabelle 3 sind die Ergebnisse der Untersuchung von Obst- und Gemüseproben zusammengestellt. Von den 47 untersuchten Proben wiesen nur 9 Proben meßbare Rückstände von DC auf, und unter diesen wurde ETU nur in 5 Proben nachgewiesen.

Tabelle 3. DC- und ETU-Gehalte ausgewählter Früchte- und Gemüsproben

Probe	DC-Gehalt (als Zineb) mg/kg	ETU-Gehalt mg/kg	Bemerkungen
Trauben	0,16	n. n.	
Birnen (3 Proben)	0,16, 0,8, 1,0	n.n., ~0,015*, ~0,015*	} ETU nach 15 min Kochen bestimmt
Zwetschgen	0,21	0,022	
Kopfsalat(3Proben)	0,16, 1,1, 7,2	n. n., n. n., 0,13	
Nüßlersalat	12,9	0,17	

* Werte an der Nachweisgrenze.

Diskussion

In natürlich kontaminierten Kräuterproben kann durch Aufgußherstellung 0,3 bis 4,9% Konversion nachgewiesen werden, wobei die mittlere Konversion 1,54% (± 1,05 s. d.) beträgt. Dies stimmt bemerkenswert gut mit den Konversionsraten der mit Zineb künstlich kontaminierten Kräuter überein, wo sich die Konversionsraten zwischen 0,9 und 2,2% bewegen. Bemerkenswert deshalb, weil ja die chemische Identität der durch CS_2 bestimmten Dithiocarbamate in den natürlich kontaminierten Proben nicht bekannt ist. So kann mit der CS_2-Methode einerseits nicht zwischen den verschiedenen Ethylen-bis-dithiocarbamaten, wie z. B. Zineb, Maneb, Mancozeb, Metiram und Tecoram unterschieden werden, welche strukturbedingt unterschiedliche chemische Stabilitäten aufweisen (15). Andererseits werden durch die CS_2-Bestimmung auch die Dimethyl-dithiocarbamate (z. B. Thiram, Ziram, Ferbam) und die Propylen-dithiocarbamate (Propineb) erfaßt, welche nicht zu ETU abgebaut werden.

Es kann deshalb nicht erstaunen, daß die Schwankungsbreite der Konversionsrate bei den natürlich kontaminierten Proben deutlich größer ist als bei den

mit Zineb verstärkten Proben. Vergleicht man die natürlich kontaminierten Orangenblüten mit den Pfefferminzen, so fällt auf, daß mit Ausnahme der leicht kontaminierten Proben die Konversionsraten bei den Orangenblüten durchwegs tiefer sind (Tabelle 2). Dies gilt nicht für die mit Zineb verstärkten Proben, wo für Orangenblüten eher höhere Konversionsraten bestimmt wurden (Tabelle 1). Dies läßt vermuten, daß bei der Behandlung der Orangenblütenkulturen üblicherweise andere (schlechter konvertierbare?) Dithiocarbamate benutzt werden. Sieht man von diesen, doch relativ geringen Unterschieden ab, so kann festgehalten werden, daß bei den hier untersuchten Praxisbedingungen die Konversionsrate weder durch die genaue chemische Identität des Dithiocarbamates noch durch die Art der Matrix entscheidend beeinflußt wird (vgl. auch die Konversionsrate ohne Kraut). Hingegen bewirkt das bei den meisten Kräutern sonst unübliche Sieden eine beträchtliche Erhöhung der Konversion (vgl. Tabelle 2: Verdreifachung des ETU-Gehaltes im Absud nach 5 min bzw. Versechsfachung nach 15 min Kochzeit).

Diese Resultate sind in Übereinstimmung mit anderen Untersuchungen, wo durch Kochen von dithiocarbamathaltigem Obst oder Gemüse bis zu 26% Konversion (Gewicht/Gewicht-Basis) nachgewiesen wurde (6, 8, 9, 15). In diesem Zusammenhang muß allerdings hervorgehoben werden, daß auch ETU nicht sehr stabil ist und nach dem Kochen relativ rasch weiter abgebaut wird (9). So kommt auch die Expertengruppe der FAO/WHO zum Schluß, daß es wenig wahrscheinlich ist, daß signifikante ETU-Rückstände in industriell verarbeiteten (meist hitzebehandelten) Nahrungsmitteln vorkommen, welche aus mit Dithiocarbamat behandelten Pflanzen hergestellt wurden (9).

Aus den wenigen hier untersuchten Gemüse- und Obstproben, welche bestimmungsgemäß gekocht werden können und die mit Ausnahme geringer Kontaminationen bei Zwetschgen und Birnen alle keine nachweisbaren Rückstände enthielten, können keine allgemeingültigen Schlüsse gezogen werden. Hingegen ist aus der Kontrolltätigkeit der kantonalen Laboratorien in der Schweiz bekannt, daß bedeutende Dithiocarbamatrückstände (schwerwiegende Überschreitungen der gesetzlichen Höchstkonzentration für Gemüse und Obst von umgerechnet 3,6 mg Zineb/kg) praktisch nur bei dem roh gegessenen Salat vorkommen.

So wurden in den Jahren 1980 bis 1982 aus insgesamt 6500 Gemüseproben 116 schwerwiegende Überschreitungen der Höchstkonzentrationen (durchschnittlicher Wert: 20 mg/kg als Zineb) bei Salaten nachgewiesen, während in derselben Zeitspanne beim übrigen Gemüse nur 5 und beim Obst keine massiven Überschreitungen festgestellt wurden. Als erfreulich kann die Tatsache gewertet werden, daß diese schwerwiegenden Überschreitungen in den Jahren 1980 bis 1982 kontinuierlich abgenommen haben: Von 3,4% der untersuchten Gemüseproben im Jahre 1980 auf 1,7% im Jahre 1981 und schließlich auf 0,9% im Jahre 1982 (Halbjahresberichte).

Die Befunde der kantonalen Laboratorien widerspiegeln sich insofern ebenfalls in der vorliegenden Studie, als auch wir unter den 47 untersuchten Gemüse- und Obstproben einzig bei Salat in zwei Fällen Überschreitungen der Höchstkonzentration von DC festgestellt haben, wobei hier 130 bzw. 170 μg ETU/kg Sa-

lat nachgewiesen wurde (Tabelle 3). Werden diese Resultate mit der von der WHO geschätzten duldbaren Tagesdosis von 120 μg ETU/Tag verglichen, so kann abgeschätzt werden, daß durch den Verzehr von Salaten dieser Wert nur bei extremen Eßgewohnheiten gelegentlich erreicht oder gar überschritten werden könnte. Demgegenüber ist die abschätzbare Belastung des Konsumenten durch ETU aus Kräuterteeaufgüssen deutlich geringer. Wird eine mittlere Konversionsrate von Ethylen-bis-Dithiocarbamaten zu ETU von 1,5% angenommen, so ergeben sich bei täglichem Konsum von 1 Liter Aufguß (5 Tassen) aus Teekräutern mit Rückständen von Zineb die folgenden möglichen Belastungen des Konsumenten mit ETU (Tabelle 4).

Tabelle 4. Abgeschätzte Belastung des Konsumenten mit ETU aus Kräutertees bei verschiedenen (hypothetischen) Zineb-Konzentrationen

Rückstände von Zineb mg/kg Teekraut	Aufnahme von ETU μg/l Absud	Ausschöpfung ADI (WHO) %
3,6 (2)	0,7	0,6
18,9 (10)	3,4	3
90,0 (50)	17	14
180,0 (100)	34	28

* In Klammern als mg/kg CS_2 angegeben.

Im Vergleich zur möglichen Kontamination von Salaten (vgl. Tabelle 3) ist die Belastung des Menschen durch ETU-Rückstände im Absud von Teekräutern auch bei massiver Überschreitung der zugelassenen Höchstkonzentration von DC (2 mg/kg als CS_2) niedrig und wird bei Rückständen von DC im Bereich der Höchstkonzentration vernachlässigbar.

Höhere Belastung ist möglich, wenn Teekräuter bestimmungsgemäß eine bestimmte Zeit *gekocht werden müssen.* So beträgt z. B. die Ausschöpfung vom ADI für ETU bei Probe 16 der Tabelle 2 nach 15 min Kochen über 50%.

Dank

Herrn Dr. *C. Corvi,* Laboratoire cantonal de Genève, danken wir für die zur Verfügung gestellten Proben kontaminierter Teekräuter.

Zusammenfassung

Die Bildung von Ethylenthioharnstoff (ETU) bei der Zubereitung von Teeaufgüssen aus mit Dithiocarbamat (DC) kontaminierten Kräutern wurde untersucht. Im Mittel wurde dabei rund 1,5% des im Kraut vorhandenen DC als ETU im trinkfertigen Aufguß wiederge-

funden. Der Vergleich mit den Rückständen in Gemüse und Obst erlaubt den Schluß, daß die Belastung des Menschen durch ETU aus Kräuterteeaufgüssen auch bei massiver Überschreitung der zugelassenen Höchstkonzentration für DC gering ist. Trotzdem müssen, im Sinne eines präventiven Gesundheitsschutzes und insbesondere wegen der höheren Umwandlung von DC zu ETU beim Kochen, die Rückstände von DC so niedrig wie möglich gehalten werden.

Résumé

La formation d'éthylène thiourée (ETU) a été étudiée lors de la préparation d'infusions avec des herbes contaminées par des dithiocarbamates (DC). En moyenne, 1,5% des DC contenus dans les herbes sèches a été retrouvé sous forme d'ETU dans les infusions. L'exposition humaine à l'ETU par les infusions est peu importante comparée à celle due aux légumes (salades) et fruits, cela même si les taux de DC trouvés dans les herbes excèderaient considérablement la concentration maximale légale. Pourtant, dans le but d'une protection préventive de la santé et vu la conversion plus importante de DC en ETU (jusqu'à 12,5%) lors de cuisson, les teneurs en DC dans les denrées alimentaires devraient être maintenues aussi basses que possible.

Summary

The formation of ethylenethiourea (ETU) in the infusion of herb teas contaminated with dithiocarbamates (DC) was studied. The conversion rate DC to ETU in the infusion amounted to 1.5% in average. The daily intake of ETU from the consumption of 1 litre (5 cups) of the infusion is very low, even if the legal limits for DC residues are heavily exceeded. This intake is considerably lower than the amount of ETU which could be ingested consuming vegetables and fruits. Nevertheless, in order to keep the exposition of the consumer to hazardous chemicals as low as possible and considering the more important conversion of DC to ETU during cooking, the residues of DC in food must be kept at the lowest possible level.

Literatur

1. *Schlumpf, R.* und *Stettler, J.:* Die Prüfung auf Pestizide in Arzneipflanzen. Schweiz. Apoth.-Ztg. **119**, 90–92 (1981).
2. *Lutomski, J.* and *Debska, W.:* Pesticide residues in medicinal plants in Poland. Res. Rev. **52**, 27–44 (1974).
3. *Corvi, C.* et *Vogel, J.:* Résidus de pesticides chlorés dans les plantes aromatiques. Trav. chim. aliment. hyg. **67**, 262–268 (1976).
4. Mitteilung des Bundesamtes für Gesundheitswesen. Schweiz. Handelsamtsblatt 166 (1983).
5. *Zimmerli B.* und *Blaser, O.:* Orientierende Untersuchungen zum Übergang von Pestiziden aus Kräutertees in den Aufguß. Mitt. Gebiete Lebensm. Hyg. **73**, 174–185 (1982).
6. *Newsome, W. H.* and *Laver, G. W.:* Effect of boiling on the formation of ethylenethiourea in zineb-treated foods. Bull. Envir. Cont. Tox. **10**, 151–154 (1973).

7. *Ross, R. G., Wood, F. A.* and *Stark, R.:* Ethylene-bis-dithiocarbamates and ethylenethiourea residues in apples and apple products following sprays of mancozeb and metiram. Can. J. Plant. Scient. **58**, 601–604 (1978).
8. *Trotter, W. J.:* The results and evaluation of a limited survey for ethylene-bis-dithiocarbamate and ethylenethiourea residues in correlated raw and canned spinach and tomato samples. J. Food Safety **4**, 59–68 (1982).
9. FAO/WHO: Pesticide residues in food: 1980 evaluations. The monographs, data and recommendations of the joint meeting of the FAO panel of experts on pesticide residue in food and the environment and the WHO expert group on pesticide residues. (Dithiocarbamate). FAO Plant Production and Protection Paper **26**, Sup., 180–194. FAO, Rome 1981.
10. *Keppel, G. E.:* Collaborative study of the determination of dithiocarbamate residues by a modified carbon disulfide evolution method. J. Assoc. Off. Anal. Chem. **54**, 528 (1971).
11. Schweizerisches Lebensmittelbuch, Kapitel 46: Pestizidrückstände. Wird demnächst veröffentlicht.
12. *King Russel, R.:* Derivatization of ethylenethiourea with m-trifluormethylbenzyl chloride for analysis by electron-capture gas chromatography. J. Agric. Food Chem., **25**, 73 (1977).
13. Schweizerisches Lebensmittelbuch, Kapitel 57 A, Seite 7. Eidg. Drucksachen- und Materialzentrale, Bern 1971.
14. *Onley, J. H.:* Gas-liquid chromatographic method for determining ethylenethiourea in potatoes, spinach, applesauce, and milk: Collaborative study. J. Assoc. Off. Anal. Chem. **60**, 1112 (1977).
15. *Engst, R.* et al.: Ethylenethiourea: A special report on the occurrence of ethylenethiourea as a terminal residue resulting from agricultural use of ethylene-bis-dithiocarbamate fungizides. Pure Appl. Chem. **49**, 677–689 (1978).

Dr. C. Wüthrich
H. Zimmermann
Dr. B. Marek
Bundesamt für Gesundheitswesen
Abteilung Lebensmittelkontrolle
Postfach 2644
CH-3001 Bern