

Die Belastung der Bevölkerung mit Pestiziden und anderen Fremdstoffen durch die Nahrung = Pesticides and other chemical residues in Swiss diet samples

Autor(en): **Wüthrich, C. / Müller, F. / Blaser, O.**

Objektyp: **Article**

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

Band (Jahr): **76 (1985)**

Heft 2

PDF erstellt am: **14.09.2024**

Persistenter Link: <https://doi.org/10.5169/seals-982367>

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.

Die Belastung der Bevölkerung mit Pestiziden und anderen Fremdstoffen durch die Nahrung

Pesticides and other Chemical Residues in Swiss Diet Samples

C. Wüthrich, F. Müller, O. Blaser und B. Marek
Bundesamt für Gesundheitswesen, Bern

Einleitung

Umfassende Rückstandsdaten von Pestiziden und anderen Fremdstoffen in Lebensmitteln liegen aus der Kontrolltätigkeit der kantonalen Laboratorien vor und werden regelmässig im Bulletin des Bundesamtes für Gesundheitswesen publiziert (1). Eine Übersicht wurde 1981 veröffentlicht (2). In den Jahren 1980–1983 wurden insgesamt über 20 000 Proben auf mögliche Überschreitungen der gesetzlichen Höchstkonzentrationen untersucht. Diese Untersuchungen erlauben ein klares Erfassen von Problembereichen sowohl in bezug auf bestimmte Pestizide und Fremdstoffe als auch in bezug auf bestimmte Lebensmittel. Hingegen eignen sich diese Daten nur bedingt zur Abschätzung der effektiven Aufnahme von Pestiziden durch die Bevölkerung, weil in der Regel die Proben einerseits entweder schwerpunktmässig in gewissen Probleblebensmitteln oder als eigentliche Verdachtsproben erhoben werden. Andererseits beziehen sich die zu kontrollierenden Höchstkonzentrationen meist auf unverarbeitete Rohprodukte, so dass die Abnahme der Pestizidgehalte durch die Zubereitung in der Küche (Waschen, Rüsten, Kochen) unberücksichtigt bleibt. So empfiehlt die FAO/WHO (3) zur Erfassung der effektiven Belastung des Konsumenten durch Rückstände die Durchführung von Übersichtsstudien (monitoring, total diet studies), wie sie auch in zunehmenden Mass in verschiedenen Ländern durchgeführt werden. In der Schweiz wurde eine solche Untersuchung im Jahre 1973 publiziert (4), die anhand einer Stichprobe (5 verschiedene, essfertig zubereitete Tagesportionen) von in den Jahren 1971 und 1972 erhobenen Lebensmitteln durchgeführt wurde. Im wesentlichen beschränkte sich die Studie auf die Untersuchung von Organochlorkohlenwasserstoffen, wobei ebenfalls Proben von Kosmetika, Tabakrauch, Humanblut und Humanfett analysiert wurden.

Im Anschluss sollen in der vorliegenden Arbeit Rückstandsdaten von essfertig zubereiteten Mahlzeiten aus den Jahren 1981 bis 1983 präsentiert werden. Das

Hauptgewicht der Untersuchung liegt dabei bei der empfindlichen Erfassung von möglichst vielen Pestiziden und Fremdstoffen und der sorgfältigen und möglichst repräsentativen Auswahl der Stichproben. So wurden neben den erwähnten Organochlorkohlenwasserstoffen eine ganze Reihe weiterer Fremdstoffe wie insektizide Phosphorsäureester, Fungizide, einzelne Vorratsschutzmittel und Herbizide sowie Keimhemmmittel und zwei Kunststoffmonomere (aus Lebensmittelverpackungen) erfasst.

Experimentelles

Zusammensetzung der Mahlzeiten

Die aufgrund von Recherchen bei Gaststätten, Militärbehörden und Haushalten typisch zusammengesetzten Tagesmenüs aus der ersten Studie von 1973 wurden mit einigen Modifikationen übernommen (siehe Tabelle 1). So wurden neu für jeden der fünf Menütypen (A–E) zwei verschiedene Tagesmahlzeiten zu verschiedenen Jahreszeiten analysiert, wobei sinnvolle saisonale Modifikationen berücksichtigt wurden. Variante C ist eher vegetarisch orientiert (allerdings mit Einbezug von Milchprodukten, Ei und Fisch), während Variante D mit viel Fleisch, Käse, Eiern und Dessert als Festtagsmenü eingestuft werden kann. Auf die Untersuchung von Getränken wie Mineralwasser, Bier, Tee, Kaffee usw. wurde verzichtet, weil aus allen bekannten Verzehrsstudien klar hervorgeht, dass die Getränke nur einen vernachlässigbaren Beitrag zur Belastung des Menschen mit Pestiziden beisteuern.

Die Probenahme der essfertig zubereiteten Lebensmittel in den Jahren 1981–1983 erfolgte stichprobenartig durch Kauf in 30 verschiedenen Restaurants und einer Personalkantine in der Region Bern. Dabei wurden gleichzeitig immer nur Lebensmittel aus derselben Gruppe an verschiedenen Orten – als Teil einer zubereiteten Mahlzeit – eingekauft und sofort (ohne Einfrieren) analysiert. Lebensmittel, die keiner Zubereitung bedürfen, wie z. B. Milch, Butter, Brot, Frischobst usw., wurden im Detailhandel (Detailisten, Grossverteiler, Bäckereien, Feinkostgeschäfte) an insgesamt 24 verschiedenen Verkaufsstellen bezogen. In der Regel wurden für jedes untersuchte einzelne Lebensmittel mindestens zwei Proben verschiedener Provenienz gemischt und zusammen analysiert.

Bei unserem Konzept wurde bewusst auf die Berücksichtigung von allzu genauen statistischen Durchschnittsverzehrmengen verzichtet, welche bei aussergewöhnlichen Ernährungsgewohnheiten erfahrungsgemäss bis um das Dreifache schwanken können. Die Untersuchung sollte die Rückstandssituation einer durchschnittlichen Schweizer Stadt im erwähnten Zeitraum widerspiegeln. Eine differenziertere Betrachtung wird durch die beispielhaften Menütypen und durch die Aufteilung in folgende vier Lebensmittelgruppen ermöglicht:

- Gruppe 1: Milch und Milchprodukte
- Gruppe 2: Fleisch und Fleischprodukte (inkl. Fisch, Geflügel, Eier)
- Gruppe 3: Getreide und Getreideprodukte, Brot, Backwaren und Kartoffeln
- Gruppe 4: Obst und Gemüse, Salat.

Methodenübersicht

Die meisten Proben wurden nach den im Pesticide Analytical Manual der FDA (PAM, Vol. I, Section 211 und 212, 1978) aufgeführten Methoden analysiert (5). Dies, weil damit ein breites Spektrum an Pestiziden und anderen Fremdstoffen erfasst werden kann. Für einige Fremdstoffe oder Fremdstoffgruppen wurden diese Methoden modifiziert oder speziell entwickelte Methoden angewandt. Zusammenfassend wurde wie folgt verfahren:

- Gruppe 1: Extraktion und Bestimmung des Fettes nach PAM 211.13c oder h; Verteilung des isolierten Fettes zwischen Acetonitril-Petrolether nach PAM 211.14a.
- Gruppe 2: Vermischen der Probe mit wasserfreiem Natriumsulfat und Extraktion des Fettes mit Petrolether (PAM 211.13f). Verteilung des Fettes zwischen Acetonitril-Petrolether nach PAM 211.14a.
- Gruppen 3 und 4: Proben mit einem Fettgehalt < 10% wurden je nach Wasser- und Zuckergehalt nach einer der PAM-Methoden 212.13a, b oder c mit Acetonitril-Wasser extrahiert. Proben mit einem höheren Fettanteil wurden wie bei Gruppe 2 beschrieben aufgearbeitet.

Zur Bestimmung der Organochlorpestizide, Phosphorsäureester sowie einiger Fungizide und deren Metaboliten wurden die Rohextrakte nach PAM 211.14d durch Säulenchromatographie mit Florisil gereinigt. Durch eine zusätzliche Elution mit 200 ml Petrolether-Aceton 9 : 1 konnte Chlorothalonil dabei ebenfalls erfasst werden.

Zum Abtrennen der polychlorierten Biphenyle (PCB) von den übrigen Pestiziden der Fraktion I des Florisileluates wurde diese Lösung auf eine zweite Florisilkolonne gegeben und die PCB mit Hexan eluiert. Zur eindeutigen Quantifizierung von pp'-DDE wurde das Eluat mit CrO₃ in Eisessig oxidiert. Bei phosphor- oder schwefelhaltigen Verbindungen, welche bei der Florisil-Chromatographie zu stark adsorbiert oder zersetzt werden können, wurde der Rohextrakt direkt in den Gaschromatographen (GC) mit flammenphotometrischem Detektor (FPD) eingespritzt.

Die Pestizide wurden auf mindestens zwei, meistens auf drei GC-Kolonnen verschiedener Polarität qualitativ und quantitativ bestimmt (z. B. OV-101; OV-210; Carbowax 20 M Ultrabond; QF-1/OV-17-Mischphase für Phosphorsäureester).

Die Nachweisgrenzen lagen im folgenden Bereich:

- 0,02–1 µg/kg für Organochlorpestizide
- 0,5 –7 µg/kg für die PCB
- 0,2 –10 µg/kg für die Phosphorsäureester.

Die Fungizide aus der *Phtalimid-Gruppe* (Captan, Captafol, Folpet) sowie Dichlofluanid wurden nach der Methode des Schweizerischen Lebensmittelbuches (6), mit folgenden Modifikationen (die höhere und reproduzierbarere Wiederfindungsraten erbrachten) analysiert:

- leichtes Ansäuern (Essigsäure, pH 4–5) des zerkleinerten Probenmaterials,
- Zugabe von 0,5 ml Paraffinöl bei fettfreien Proben,
- Quantifizierung mit Kapillar-Gaschromatographie.

Nachweisgrenze: 0,5–10 $\mu\text{g}/\text{kg}$.

Zur Erfassung von *Pentachlorphenol*, *Dinitro-o-Kresol*, *Dinoseb* und *Dinoterb* wurden die Proben salzsauer hydrolysiert und die Phenole sowie evtl. vorhandene Methoxyphenole mit Dichlormethan extrahiert. Die Phenole wurden in einem alkalischen Verteilungsschritt von den Methoxyphenolen abgetrennt, angesäuert, in Dichlormethan übergeführt und mit Diazomethan verethert. Nach Reinigung auf einer Florisilsäule (Elution mit Petrolether-Ether 1:1) wurden die gebildeten Methoxyderivate gaschromatographisch mit einem EC-Detektor bestimmt (Kolonnen: OV-210; Carbowax 20 M Ultrabond).

Nachweisgrenze: 0,1–0,5 $\mu\text{g}/\text{kg}$.

Die *Dithiocarbamate* wurden nach der Methode 4.2.1 des Kapitels 46 des Schweizerischen Lebensmittelbuches bestimmt: Zersetzung der Dithiocarbamate in Salzsäure zu CS_2 ; photometrische Bestimmung als Kupfer-N,N'-bis(hydroxyethyl)dithiocarbamat-Farbkomplex.

Nachweisgrenze: 50 $\mu\text{g}/\text{kg}$.

Zur Bestimmung von *Thiabendazol* (7) wurde dieses aus leicht sauer gepuffertem Medium mit Ethylacetat extrahiert. Nach Abtrennung von mitgelösten Begleitstoffen durch Ausschütteln mit Salzsäure wurde das Thiabendazol mit Dichlormethan extrahiert. Nach dem Trocknen und Einengen des Extraktes wurde die GC-Bestimmung auf einer mit DEGS belegten Kolonne mit FP-Detektor durchgeführt. Nachweisgrenze: 20–30 $\mu\text{g}/\text{kg}$.

Biphenyl und *2-Phenylphenol* wurde nach Westöö und Andersson (8) bestimmt. Nachweisgrenze: ca. 200 $\mu\text{g}/\text{kg}$.

Die Fungizide *Iprodion*, *Vinclozolin* und *Procymidon* wurden zusätzlich mit einer Summenmethode als *3,5-Dichloranilin* erfasst. (Basische Hydrolyse, Derivierung mit Chloracetylchlorid und GC-Bestimmung auf OV-101- bzw. Carbowax 20 M Ultrabond-Kolonnen.) Nachweisgrenze: 0,2–10 $\mu\text{g}/\text{kg}$.

Anorganisches Bromid wurde nach Stijve (9) mit Ethylenoxid zu 2-Bromethanol umgesetzt und gaschromatographisch bestimmt. Nachweisgrenze: 0,2 mg/kg. Zur Überprüfung wurde ein Teil der Proben zusätzlich vom Eidg. Institut für

Tabelle 1. Zusammensetzung der zehn untersuchten Tagesmahlzeiten

Menü- typ	Gruppe 1 Milch, Butter, Kaffeerahm, Käse, Pudding, Glace, Joghurt	Gruppe 2 Fleisch und Fleischprodukte Fisch, Geflügel, Eier	Gruppe 3 Getreide und Getreideprodukte Brot, Backwaren und Kartoffeln	Gruppe 4 Obst und Gemüse, Salat
A	200 g Milch 40 g Butter	250 g Schweinskotelett	120 g Weissbrot 85 g Reis an Tomatensauce 200 g Salzkartoffeln	500 g gemischter Salat (Kopf/Gurken/Tomaten)
A'	200 g Milch	250 g Schweinskotelett	120 g Weissbrot 85 g Reis 200 g Salzkartoffeln	500 g gemischter Salat (Gur- ken/Tomaten/Karotten) Peperoni/Blattsalat) 100 g Trauben
B	350 g Milch 30 g Butter 30 g Reibkäse 50 g Emmentaler 100 g Pudding	200 g Rindsleber	42 g Weggli 28 g Gipfeli 100 g Spaghetti napol. 200 g Kartoffelstock	200 g Erbsen 150 g gedämpfte Tomaten
B'	350 g Milch 30 g Butter 80 g Appenzeller	200 g Schweinsleber mit Pilzen	42 g Weggli 28 g Gipfeli 100 g Spaghetti bologn. 200 g Rösti	200 g grüner Salat 200 g Dosen-Aprikosen
C	200 g Milch 10 g Butter 20 g Kaffeerahm 50 g Parmesankäse	200 g Dorschfilets, pan. 40 g Ei (roh)	180 g Vollkornbrot 200 g Birchermüsli 250 g Salzkartoffeln	150 g Kopfsalat 100 g gemischter Salat 250 g Früchte (je 1 Drittel Äpfel, Bananen, Orangen) 150 g Fruchtcocktail

C'	200 g Milch 10 g Butter 20 g Kondensmilch 20 g Kaffeerahm 100 g Joghurt (verschiedene Sorten)	200 g Eglifilets meun. 40 g Ei (roh)	180 g Grahambrot 200 g Birchermüsli 250 g Salzkartoffeln	250 g gemischter Salat (Soissonb./Karotten/ Peperoni/Bohnen/Blattsalat) 100 g Ratatouille 100 g Zuchtchampignons 250 g Früchte (je 1 Viertel Erdbeeren/Kirschen/ Pflirsiche/Aprikosen)
D	200 g Milch 40 g Butter 20 g Kaffeerahm 50 g Greyerzerkäse 100 g Rahmglace	200 g Entrecôte 100 g Schinken 100 g Aufschnitt 40 g Ei (roh)	120 g Schwarzbrot 52 g Weggli 18 g Gipfeli 200 g Bratkartoffeln	250 g gemischter Salat (Endivie/Kopfsalat) 330 g Gemüse (je 1 Viertel Spinat/Blumenkohl/ Karotten/Bohnen)
D'	200 g Milch 40 g Butter 20 g Kaffeerahm 50 g Camembert 100 g Rahmglace	200 g Entrecôte café de Paris 100 g Schinken 100 g Aufschnitt 40 g Ei (roh)	120 g Schwarzbrot 120 g Weggli 33 g Gipfeli 200 g Bratkartoffeln	250 g gemischter Salat (je 10% Kresse, 30% Nüssler, 60% gem. Blattsalate) 330 g Gemüse garnitur (Spinat/Blumenkohl/Toma- ten/Rosenkohl/Karotten)
E	200 g Milch 40 g Butter 150 g Käsefondue 40 g Schachtelkäse	250 g Poulet grill.	150 g Weissbrot 84 g Weggli 200 g Pommes-frites	125 g Endiviensalat 125 g Peperonissalat 200 g Früchte (je 1 Drittel Trauben/Äpfel/Bananen)
E'	200 g Milch 40 g Butter 100 g Joghurt (verschiedene Sorten)	250 g Poulet grill.	150 g Weissbrot 120 g Weggli 200 g Pommes-frites	250 g Brüsseler Salat 200 g Früchte (je 1 Viertel Orangen/Mandarinen/ Bananen/Birnen)

Reaktorforschung, Würenlingen, mittels Neutronenaktivierung analysiert. Die dabei bestimmten Gehalte stimmen gut mit jenen überein, die chemisch bestimmt wurden.

Zur Bestimmung der beiden Kunststoffmonomeren *Vinylchlorid* (10) und *Styrol* (11) wurden Methoden aus den Mitt. Gebiete Lebensm. Hyg. verwendet.

Ausbeuteversuche

Zur Erfassung der analytischen Ausbeute wurden Zusatzversuche (Zusatzmengen im Bereich vom drei- bis zehnfachen der gefundenen Mengen bzw. Nachweisgrenzen) und dabei durchschnittliche Wiederfindungsraten von 82–100% bestimmt. Abweichende Rückgewinnungsraten wurden bei den polychlorierten Biphenylen (71%) und Hexachlorbenzol (65%) gefunden. Rechnerische Ausbeutekorrekturen wurden nur bei Hexachlorbenzol und bei Bromid vorgenommen.

Resultate

In der Tabelle 2 sind die durchschnittlichen Aufnahmen eines Menschen von Pestiziden und anderen Fremdstoffen durch eine Tagesportion (über die fünf Menütypen gemittelt) angeführt. Normalerweise wurden 73 Proben analysiert. Für gewisse Pestizide, die erfahrungsgemäss nur für gewisse Kulturen eingesetzt werden, wurden nur die entsprechenden Lebensmittel untersucht. Bei der maximalen täglichen Aufnahme wurde für die Proben mit nicht nachweisbaren Rückständen der Wert der analytischen Nachweisgrenze zur Berechnung verwendet (schlechtestmöglicher Fall). Demgegenüber sind die von der FAO/WHO (12) festgelegten ADIs (Acceptable daily intake, d. h. die toxikologisch duldbaren täglichen Dosen bei lebenslänglicher Exposition) und die Ausschöpfung in % dieser ADIs durch die durchschnittlich aufgenommenen Mengen dargestellt.

Wie aus der Tabelle 2 ersichtlich ist, werden die duldbaren Mengen nur zu einem geringen Bruchteil ausgeschöpft. Von den in der Schweiz heute noch zur Verwendung zugelassenen Pestiziden erreichen nur gerade die Dithiocarbamate und Mevinphos (nur 1 Probe positiv) Ausschöpfungsraten von über 1%. Da die Dithiocarbamate als CS_2 bestimmt werden, kann nicht zwischen den einzelnen Stoffen dieser Gruppe unterschieden werden (d. h. die Summe aller Dithiocarbamate wird quantitativ erfasst). Für die gebräuchlicheren Ethylenbisdithiocarbamate würde die Ausschöpfungsrunde rund 2% betragen; für die Dimethyl- und Propylenbisdithiocarbamate würde sie höchstens 20% erreichen. Dieldrin ist heute als Umweltkontaminant zu betrachten, während anorganisches Bromid in den meisten Proben natürlichen Ursprungs sein dürfte. (Ausnahme: Einige Salatproben, wo die erhöhten Gehalte auf eine Bodenbegasung mit Methylbromid hindeuten.)

In Tabelle 3 sind die täglichen Pestizid- und Fremdstoffaufnahmen nach den verschiedenen Menütypen aufgeschlüsselt angegeben (Mittelwert aus den beiden zu verschiedenen Jahreszeiten erhobenen Portionen gleichen Typs). Die nachgewiesenen Fremdstoffe sind nach chemischen Kriterien bzw. nach dem Anwendungsbereich geordnet. Diese Daten müssen differenziert betrachtet werden und können lediglich Tendenzen aufzeigen. Dies gilt namentlich für die Summierung bei den Organochlorkohlenwasserstoffen und Phosphorsäureestern, die nur sehr bedingt nach toxikologischen Kriterien bewertet werden dürfen. Es muss auch festgehalten werden, dass einzelne Proben mit relativ hohen Rückständen hier die Summen deutlich erhöhen können (z. B. eine Probe Obst mit Kelthan bei Menütyp E oder je eine Probe Obst mit Phosalon bzw. Mevinphos bei Menütyp C). Immerhin wird hier deutlich, dass das «Festtagsmenü» D und das an Milchprodukten reiche Menü B eher durch Organochlorpestizide belastet sind, während Variante C mit viel Gemüse, Obst und Cerealien deutlich mehr Phosphorsäureester und anorganisches Bromid enthält.

Die Gehalte (Konzentrationen) von Pestiziden und anderen Fremdstoffen in den verschiedenen Lebensmittelkategorien sind in Tabelle 4 dargestellt. Der angegebene mittlere Gehalt sowie der Bereich beziehen sich auf die zehn verschiedenen Tagesportionen A–E' (siehe Tabelle 1). Wie zu erwarten ist, weisen die tierischen Lebensmittel höhere Rückstände an persistenten und stark lipophilen Organochlorkohlenwasserstoffen wie DDT und Derivate, Dieldrin, Heptachlor (epoxid), Hexachlorcyclohexanen, Hexachlorbenzol und polychlorierten Biphenylen auf. Keiner dieser sich in der Nahrungskette anreichernden Stoffe ist heute in der Schweiz als Pflanzenschutzmittel zugelassen. Bei den pflanzlichen Lebensmitteln ist die Situation weniger einheitlich. Während bei den stärkehaltigen Produkten eher Vorratsschutzmittel (z. B. Malathion bei Getreide) oder als Spezialanwendung bei Kartoffeln die Keimhemmittel Protham und Chlorprotham nachgewiesen werden, dominieren beim Obst und Gemüse die Fungizide bzw. deren Abbauprodukte wie z. B. 3,5-Dichloranilin (Obst und Gemüse), Dithiocarbamate (Salat) oder Thiabendazol und 2-Phenylphenol (Zitrusfrüchte).

Die Bestimmungen des Kunststoffmonomeren *Vinylchlorid* in in Polyvinylchlorid (PVC) verpackten Lebensmitteln wie Butter, Öl, Salatsauce, Essig, Biskuits und Konfiseriewaren (insgesamt 54 Proben) ergaben Werte, die alle unter der Nachweisgrenze von 1–15 $\mu\text{g}/\text{kg}$ lagen. Daraus lässt sich im schlechtestmöglichen Fall eine tägliche Aufnahme von 0,2 μg Vinylchlorid/Mensch berechnen.

Styrol wurde in 55 Proben von in Polystyrol verpackten Milchprodukten (Joghurt, Quark, Frischkäse, Rahm, Flan) im Bereich von 3–30 $\mu\text{g}/\text{kg}$ nachgewiesen. Dies ergibt, nach den Verzehrsmengen der Milchstatistik SBS berechnet, eine mittlere tägliche Aufnahme von 0,65 μg Styrol/ Mensch.

Tabelle 2. Tägliche Aufnahme von Pestiziden und anderen Fremdstoffen durch eine durchschnittliche Tagesportion

Pestizid/Fremdstoff	Probenanzahl		Aufnahme $\mu\text{g}/\text{Tag}$		ADI der FAO/WHO (12)	
	Geprüft	Positiv	Durchschnitt	Maximum ¹	Mensch von 60 kg $\mu\text{g}/\text{Tag}$	Durchschnittliche Ausschöpfung in %
Anorganisches Bromid	73	70	2980	2990	60 000	5,0
Captafol	20	1	0,08	8,8	600*	0,01
Captan	20	3	1,1	4,2	600*	0,2
Chlorothalonil	17	2	2,3	11	300*	0,8
Chlorpropham	10	5	16	25	—	—
Chlorpyrifosethyl	73	15	0,6	0,9	600	0,1
Chlorpyrifosmethyl	73	5	0,04	0,4	600	0,007
Σ -DDT und Isomere	73	64	1,7	1,8	300	0,6
Diazinon	73	4	0,10	0,4	120	0,08
Dichlofluanid	20	4	0,65	1,5	18 000	0,004
3,5-Dichloranilin (Metabolit und Hydrolyseprodukt)	21	16	6,0	6,5	—	—
Dieldrin	73	46	0,9	1,0	6	15,0
Dimethoxytetrachlorbenzol	73	1	<0,01	0,1	—	—
Dinoterb	22	2	0,05	0,2	—	—
Dithiocarbamate (als CS ₂)	19	6	34	51	3 000** (300)	ca. 2,0 (ca. 20)
Endosulfan ($\alpha+\beta$ +Sulfat)	70	20	0,11	0,4	480*	0,02
Endrin	73	2	0,03	0,2	12	0,3
Folpet	20	8	6,7	9,5	6 000*	0,1
Heptachlorepoxyd/Heptachlor	73	44	0,21	0,9	30	0,7
Hexachlorbenzol	73	66	1,1	1,2	—	—
Hexachlorcyclohexan ($\alpha+\beta$)	73	69	1,8	1,8	—	—
Kelthan (Dicofol)	73	1	1,7	3,3	1 500	0,1
Lindan	73	69	0,68	0,7	600	0,1
Malathion	73	10	2,0	3,6	1 200	0,2
Methoxychlor	73	1	0,11	2,4	—	—
Mevinphos	73	1	1,1	2,0	90	1,3

Parathionethyl	73	1	<0,01	0,8	300	<0,003
Pentachloranilin	73	5	0,60	0,7	siehe PCNB	
Pentachloranisol	73	26	0,19	0,3	—	—
Pentachlornitrobenzol (PCNB)	73	11	0,93	1,0	420 (inkl. Pentachloranilin)	0,4
Pentachlorphenol	53	53	2,5	2,5	—	—
2-Phenylphenol	2	1	<0,8	9,0	1 200*	<0,07
2-Phenylphenol (zusätzlich beim Verzehr von Zitruschalen)	3	3	13,5	13,5	1 200*	1,1
Phosalon	73	1	0,56	8,0	360	0,2
Pirimiphosmethyl	73	5	0,09	0,4	600	0,02
Polychlorierte Biphenyle	73	41	7,0	8,0	—	—
Procymidon	24	2	1,5	2,3	—	—
Propham	10	2	6,9	9,5	—	—
Thiabendazol	3	2	0,72	2,3	18 000	0,004
Thiabendazol (zusätzlich beim Verzehr von Zitruschalen)	3	2	11,0	12,0	18 000	0,07
Vinclozolin	24	8	1,4	1,8	—	—

¹ Für Proben mit nicht nachweisbaren Rückständen wurde zur Berechnung die analytische Nachweisgrenze eingesetzt.

*Temporary ADI.

**Für Ethylenbisdithiocarbamate (in Klammern der Wert für Dimethyl- und Propylenbisdithiocarbamate).

— = Zurzeit kein ADI von der FAO/WHO festgelegt.

Tabelle 3. Tägliche Aufnahme von Pestiziden und anderen Fremdstoffen durch die verschiedenen Menütypen

a) Organochlorkohlenwasserstoffe	Tagesmenütyp; $\mu\text{g}/\text{Tagesportion}^1$				
	A,A'	B,B'	C,C'	D,D'	E,E'
Σ -DDT und Isomere	1,6	1,0	1,4	2,7	1,9
Dieldrin	0,62	0,59	0,76	1,6	0,95
Σ -Endosulfan	0,05	0,04	0,26	0,15	0,05
Endrin	nn	nn	nn	nn	0,20
Heptachlor/Heptachlorepoxyd	0,16	0,19	0,16	0,35	0,21
Hexachlorbenzol	0,83	1,11	0,83	1,8	1,1
Hexachlorcyclohexan ($\alpha+\beta$)	1,3	2,3	0,9	2,5	1,8
Kelthan	nn	nn	nn	nn	8,7
Lindan	0,46	0,44	0,61	1,4	0,43
Methoxychlor	nn	nn	0,55	nn	nn
Pentachloranisol/Dimethoxytetrachlorbenzol	0,15	0,04	0,78	0,06	0,01
Pentachlorphenol	0,98	7,00	1,3	1,1	1,5
Polychlorierte Biphenyle	5,8	6,9	6,8	8,5	7,4
Summe	12,0	20,0	15,0	20,0	24,0

b) Phosphorsäureester (Insektizide)	Tagesmenütyp; $\mu\text{g}/\text{Tagesportion}^1$				
	A,A'	B,B'	C,C'	D,D'	E,E'
Chlorpyrifosethyl	0,58	nn	1,6	0,67	0,20
Chlorpyrifosmethyl	0,05	0,03	0,08	0,06	nn
Diazinon	nn	nn	0,20	0,28	nn
Malathion	1,3	0,11	6,6	0,66	1,5
Parathionethyl	nn	nn	0,01	nn	nn
Phosalon	nn	nn	2,8	nn	nn
Mevinphos	nn	nn	5,7	nn	nn
Pirimiphosmethyl	0,15	0,05	0,15	0,10	nn
Summe	2,1	0,2	17,0	1,8	1,7

nn = nicht nachweisbar

— = nicht geprüft

* = zusätzlich bei Verzehr von Zitruschalen

¹ Mittelwert aus den beiden zu verschiedenen Jahreszeiten erhobenen Tagesportionen (siehe Tabelle 1).

c) <i>Fungizide</i>	Tagesmenütyp; µg/Tagesportion ¹				
	A,A'	B,B'	C,C'	D,D'	E,E'
Captafol	nn	nn	nn	nn	0,38
Captan	nn	nn	5,4	nn	0,04
Chlorothalonil	nn	nn	12,0	nn	<0,01
Dichlofluanid	0,05	nn	0,68	2,5	nn
3,5-Dichloranilin (Metabolit und hydrol.)	9,4	6,2	4,6	4,5	5,2
Dithiocarbamate als CS ₂	28,0	nn	21,0	90,0	31,0
Folpet	15,0	nn	16,0	1,4	1,4
Pentachlor-nitrobenzol/-anilin	4,2	0,05	0,03	3,4	0,01
2-Phenylphenol	—	—	nn	—	<4,0
2-Phenylphenol	—	—	52,0*	—	16,0*
Procymidon	7,3	nn	nn	nn	0,04
Thiabendazol	—	—	nn	—	3,6
Thiabendazol	—	—	38,0*	—	15,0*
Vinclozolin	0,12	3,5	1,4	0,16	1,9

d) <i>Verschiedenes</i>	Tagesmenütyp; µg/Tagesportion ¹				
	A,A'	B,B'	C,C'	D,D'	E,E'
Anorganisches Bromid (z. T. aus Vorratsschutz)	2210	2260	5110	2720	2580
Chlorpropham (Keimhemmmittel)	3,7	26,0	8,3	17,0	25,0
Dinoterb (Herbizid)	nn	0,10	nn	0,14	nn
Propham (Keimhemmmittel)	nn	nn	27,0	nn	7,1

Diskussion

Wie die Zusammenstellung in der Tabelle 2 zeigt, werden die für den Menschen duldbaren täglichen Aufnahmen (ADI) der verschiedenen Pestizide und anderen Fremdstoffe über die Nahrung bei weitem nicht erreicht. Die meisten heute in der Schweiz verwendeten Pestizide liegen einen Faktor 100 und mehr unterhalb dieser von der FAO/WHO empfohlenen Höchswerte. Demzufolge besteht nach heutigen toxikologischen Kenntnissen keine gesundheitliche Gefährdung der Bevölkerung durch die nachgewiesenen Rückstände.

Als erfreulich kann die Tatsache gewertet werden, dass die Kontamination der menschlichen Nahrung mit persistenten Organochlorkohlenwasserstoffen in der Schweiz in den letzten elf Jahren deutlich abgenommen hat (siehe Tabelle 5). Dieser Trend dürfte in allen entwickelten Ländern feststellbar sein (vgl. z. B. die

Tabelle 4. Pestizid- und Fremdstoffgehalte der verschiedenen Lebensmittelgruppen

Pestizid / Fremdstoffe	Milch und Milchprodukte		Fleisch und Fleischprodukte		Getreide und Getreideprodukte, Brot, Backwaren, Kartoffeln		Obst, Gemüse, Salat	
	Mittlerer Gehalt $\mu\text{g}/\text{kg}$	Bereich $\mu\text{g}/\text{kg}$	Mittlerer Gehalt $\mu\text{g}/\text{kg}$	Bereich $\mu\text{g}/\text{kg}$	Mittlerer Gehalt $\mu\text{g}/\text{kg}$	Bereich $\mu\text{g}/\text{kg}$	Mittlerer Gehalt $\mu\text{g}/\text{kg}$	Bereich $\mu\text{g}/\text{kg}$
Anorganisches Bromid	1880	1440–2970	2020	1000–3400	1170	840–1480	2240	740–8180
Captafol	–	–	–	–	T/nn	–	0,17	nn–1,7
Captan	–	–	–	–	T/1,8	1,8	0,16	nn–1,4
Chlorothalonil	T/<0,01	0,03	–	–	T/3,7	37	nn	–
Chlorpropham	–	–	–	–	36	nn–140	–	–
Chlorpyrifosethyl	0,05	nn–0,45	0,73	nn–5,0	0,28	nn–2,0	0,42	nn–1,9
Chlorpyrifosmethyl	nn	–	nn	–	0,10	nn–0,32	nn	–
Σ -DDT und Isomere	1,80	0,68–2,9	2,8	0,9–6,1	0,18	nn–0,34	0,31	nn–0,73
Diazinon	nn	–	0,06	nn–0,6	<0,01	nn–0,04	0,05	nn–0,36
Dichlofluanid	–	–	–	–	T/0,20	2,0	0,05	nn–0,36
3,5-Dichloranilin (Metabolit und hydrol.)	T/0,05	0,52	–	–	T/0,63	6,4	12	0,35–35
Dieldrin	1,2	0,47–1,90	1,2	0,5–2,6	0,13	nn–0,30	0,19	nn–1,4
Dimethoxytetrachlorbenzol	nn	–	nn	–	nn	–	<0,01	nn–0,08
Dinoterb	–	–	–	–	0,13	nn–0,71	–	–
Dithiocarbamate als CS ₂	–	–	–	–	–	–	62	nn–203
Endosulfan ($\alpha+\beta$; Sulfat)	0,18	nn–0,60	nn	–	0,11	nn–0,53	0,41	nn–3,4
Endrin	nn	–	0,16	nn–1,1	nn	–	nn	–
Folpet	–	–	–	–	T/0,06	0,64	12	nn–60
Heptachlor/Heptachlorepoxyd	0,35	0,12–0,52	0,23	nn–0,50	0,02	nn–0,04	0,01	nn–0,04
Hexachlorbenzol	2,2	1,0–4,7	0,57	0,3–0,85	0,28	0,05–1,5	0,15	nn–0,74
Hexachlorcyclohexan ($\alpha+\beta$)	3,1	1,0–5,0	1,51	0,30–2,7	0,18	0,04–0,42	0,23	0,03–0,57
Kelthan	nn	–	nn	–	nn	–	3,9	nn–39
Lindan	0,74	0,31–1,3	0,51	nn–2,7	0,17	0,08–0,34	0,26	0,02–0,61

Malathion	0,02	nn-0,18	nn		3,53	nn-18	0,03	nn-0,33
Methoxychlor	nn		nn		0,17	nn-1,7	nn	
Mevinphos	nn		nn		nn		1,8	nn-18
Parathionethyl	nn		nn		nn		0,03	nn-0,31
Pentachloranisol	<0,01	nn-<0,01	<0,01	nn-0,03	0,05	nn-0,22	0,22	nn-1,0
Pentachlor-nitrobenzol/-anilin	nn		0,01	nn-0,10	0,01	nn-0,05	2,51	nn-13
Pentachlorphenol	0,68	0,16-1,0	8,11	0,95-61	0,90	<0,11-3,9	-	
2-Phenylphenol	-		-		-		T/<1,8	nn-<18
2-Phenylphenol (zusätzlich von Zitruschalen)	-		-		-		22	
Phosalon	nn		nn		nn		0,86	nn-8,6
Pirimiphosmethyl	nn		nn		0,19	nn-0,74	nn	
Polychlorierte Biphenyle	11,3	5,5-14,6	8,8	nn-18	0,97	nn-2,9	0,11	nn-0,64
Procymidon	nn		nn		nn		2,4	nn-24
Propham	-		-		11,7	nn-87	-	
Thiabendazol	-		-		-		T/1,6	nn-16
Thiabendazol (zusätzlich von Zitruschalen)							18,5	
Vinclozolin	0,03	nn-0,28	nn		0,31	nn-2,1	2,9	nn-19

nn = nicht nachweisbar
T = teilweise untersucht
- = nicht untersucht

Daten aus den USA in Tabelle 5) und ist hauptsächlich auf die Anwendungsverbote bzw. strengen Einschränkungen bei solchen umweltgefährdenden Stoffen in der Landwirtschaft zurückzuführen.

Tabelle 5. Mittlere tägliche Aufnahme von Organochlorkohlenwasserstoffen (in $\mu\text{g}/\text{Mensch}$) – Vergleich verschiedener Studien

	Schweiz		NL	UK	USA	
	1982/83 d. Arbeit	1971/72 (4)	1976–78 (13)	1975–77 (14)	1970 (15)	1979 (16)
Hexachlorbenzol	1,1	4,5	1	1	–	0,2
Hexachlorcyclohexan ($\alpha+\beta$)	1,8	5,6	1 ²	2,7 ²	1	–
Heptachlorepoxyd	0,2	0,4	< 1	–	1	0,35
Σ -DDT und Isomere	1,7	5,6	6	5,1	29	5,7
Dieldrin	0,9	3,4	< 1	2,3	5	0,9
Lindan	0,7	3,1	2	39	1	0,23
Polychlorierte Biphenyle	7,0	5–84 ¹	15	–	–	–

¹ geschätztes Intervall

² nur α -HCH

– = keine Angaben

Die Verbesserung der Rückstandssituation ist durch die Anstrengungen der Landwirtschaft mit ihren Forschungsanstalten, der involvierten Behörden (strengere und umfassendere Kontrolle der Rückstände, der Eignung, der Umweltverträglichkeit und der Toxikologie), aber auch der Industrie, die geeignetere Pestizide (spezifischere, kleinere Aufwandmengen erfordernde, besser abbaubare) entwickelt, erreicht worden. Auf der anderen Seite muss festgestellt werden, dass das Angebot und der Verbrauch von Pestiziden in den letzten Jahren sowohl an Vielfalt wie auch mengenmässig zugenommen haben (v. a. Herbizide, Fungizide und Wachstumsregulatoren). Dies schlägt sich sowohl bei der steigenden Zahl der in den Lebensmitteln nachgewiesenen Stoffe als auch bei den Festsetzungen von gesetzlichen Höchstkonzentrationen nieder, wo einer Vielzahl von Neufestsetzungen nur wenige Sistierungen gegenüberstehen. Dadurch erhöhen sich auch die Anforderungen an alle für die Eignungsprüfung, Registrierung und Überwachung verantwortlichen Instanzen, um weiterhin eine Versorgung der Schweizer Bevölkerung mit einwandfreien, was die Pestizidrückstände betrifft, gesundheitlich unbedenklichen Lebensmitteln zu gewährleisten.

Dank

Wir danken Herrn Dr. B. Zimmerli (Sektion Lebensmittelchemie und Radioaktivität), der im Rahmen seiner früheren Tätigkeit bei der Sektion Pestizide und Kunststoffe die Un-

tersuchung vorbereitet hat, sowie den Herren PD. Dr. *A. Wyttenbach* (EIR, Würenlingen) und *B. Gysin*, die die radiochemische bzw. chemische Analyse von Bromid durchgeführt haben.

Zusammenfassung

Der Gehalt an Pestiziden und anderen Fremdstoffen wurde in typisch zusammengesetzten, essfertigen Tagesportionen bestimmt. Daraus wird die durchschnittliche Aufnahme des Schweizer Konsumenten in den Jahren 1982/83 abgeschätzt. Diese Werte werden mit den duldbaren täglichen Dosen (ADI) verglichen. Die Ergebnisse zeigen, dass die Belastung mit persistenten Organochlorkohlenwasserstoffen, die heute als Umweltkontaminanten zu betrachten sind, im letzten Jahrzehnt deutlich abgenommen hat. Demgegenüber hat die Zahl der besser abbaubaren und im allgemeinen geringere Rückstände bildenden übrigen Pestizide klar zugenommen. Von den heute noch in der Landwirtschaft verwendeten Wirkstoffen tragen die fungiziden Dithiocarbamate (mit höchstens 20% der duldbaren Menge) am meisten zur Belastung des Schweizers bei.

Résumé

Les résidus de pesticides et d'autres substances étrangères ont été déterminés dans des menus journaliers typiquement composés. Sur cette base, la charge moyenne du consommateur suisse est estimée durant les années 1982/83. Les valeurs obtenues sont comparées avec les doses journalières acceptables (ADI). Les résultats démontrent que l'ingestion humaine d'hydrocarbures organochlorés persistants, qui aujourd'hui sont considérés comme des contaminants de l'environnement, a considérablement diminuée durant la dernière décennie. Par contre, le nombre des autres pesticides mieux dégradables et laissant en général moins de résidus, a notablement augmenté. Des matières actives actuellement utilisées en agriculture, les dithiocarbamates fongicides contribuent le plus fortement (avec le 20% au plus de la dose acceptable) à la charge du consommateur suisse moyen.

Summary

Pesticides and other organochemical residues were determined in typically composed, prepared daily meals. Based on this, the average daily intake of the Swiss consumer is estimated for the years 1982/83. This values are compared with the acceptable daily intakes (ADI). It is shown that the human charge due to persistent chlorinated hydrocarbons has considerably decreased in the last ten years. On the other hand, the number of the other, better degradable and generally less residue-forming pesticides are notably increasing. From the active substances actually in use in agriculture, the fungicidal dithiocarbamates contribute most of all (up to 20% of the ADI in the worst case) to the charge of the Swiss people with pesticides.

Literatur

1. Bulletin des Bundesamtes für Gesundheitswesen Nr. 47, 639–644 (1982); Nr. 26, 324–332; Nr. 50, 672–681 (1983); Nr. 20, 290–299 (1984); Nr. 8, 61–66 (1985).

2. *Zimmerli, B., Gerber, R. und Marek, B.*: Rückstände von Pflanzen- und Vorratsschutzmitteln in Lebensmitteln in der Schweiz – Versuch einer Bestandesaufnahme. *Chimia* **35**, 258–267 (1981).
3. *FAO/WHO*: Guidelines for establishing or strengthening national food contamination monitoring programme. WHO/HCS/FCM, 78.1 and FAO Food Control Series No. 5, Geneva 1979.
4. *Zimmerli, B. und Marek, B.*: Die Belastung der schweizerischen Bevölkerung mit Pestiziden. *Mitt. Gebiete Lebensm. Hyg.* **64**, 459–479 (1973).
5. *Food and Drug Administration, U. S. Department of Health and Human Services*: Pesticide Analytical Manual Volume I, Methods which detect multiple residues, Section 211 and 212, 1978.
6. Schweiz. Lebensmittelbuch, Band 2, Kapitel 46, S. 59–60. Eidg. Drucksachen- und Materialzentrale, Bern 1984.
7. *Pardue, J. R., Ribas, C. and Gates, J. D.*: A method for determination of thiabendazole in bananas and orange oil. *FDA Laboratory Information Bulletin* **1806**, 1–5 (1975).
8. *Westöö, G. and Andersson, A.*: Determination of biphenyl and 2-phenylphenol in citrus fruits by gas-liquid chromatography. *Analyst* **100**, 173–177 (1975).
9. *Stijve, T.*: Improved method for the gas chromatographic determination of inorganic bromide residues in foodstuffs fumigated with methyl bromide. *Deut. Lebensmittel-Rundschau* **73**, 321–325 (1977).
10. *Rösli, M., Zimmerli, B. und Marek, B.*: Rückstände von Vinylchlorid-Monomer in Speiseölen. *Mitt. Gebiete Lebensm. Hyg.* **66**, 507–511 (1975).
11. *Rösli, M. und Marek, B.*: Rückstände von Styrol-Monomer in Polystyrol und in Milchprodukten. *Mitt. Gebiete Lebensm. Hyg.* **68**, 440–447 (1977).
12. *FAO/WHO*: Guide to Codex recommendations concerning pesticide residues, Part 2, maximum limits for pesticide residues. Preliminary Issue CAC/PR 2–1984 Rome, 1984.
13. *De Vos, R. H., van Dokkum, W., Olthof, P. D. A., Ouirijus, J. K., Muys, T. and van der Poll, J. M.*: Pesticides and other chemical residues in Dutch total diet samples (June 1976 – July 1978). *Food Chem. Toxic.* **22**, 11–21 (1984).
14. *Department of Trade and Industry*: Report of the government chemist 1977, p. p. 19–27. HMSO, London 1978.
15. *Duggan, R. E. and Corneliussen, P. E.*: Dietary intake of pesticide chemicals in the United States (III) June 1968 – April 1970. *Pestic. Monit. J.* **5**, 331–341 (1972).
16. *Van Tiel, N. V.*: Room document presented at the 1981 Session of the Codex Committee on Pesticide residues.

Dr. C. Wüthrich
 F. Müller
 O. Blaser
 Dr. B. Marek
 Bundesamt für Gesundheitswesen
 Abteilung Lebensmittelkontrolle
 Postfach 2644
 CH-3001 Bern