

Institut für Hauswirtschaft der Bundesforschungsanstalt für Ernährung, 7000 Stuttgart 70, Garbenstr. 13

Untersuchung zur Verminderung oder Beseitigung von Pflanzenschutzmittelrückständen in pflanzlichen Lebensmitteln durch küchentechnische Verfahren

Von Dr. Antal Bognár

1. Einleitung

Durch den Einsatz von Pflanzenschutzmitteln in der landwirtschaftlichen Produktion gelangen unvermeidliche Restmengen dieser Stoffe in unsere Nahrung. Ob und in welchem Ausmaß dies geschieht, hängt vom Zusammenwirken mehrerer Einflußfaktoren ab, insbesondere von den physikalisch-chemischen Eigenschaften der Pestizide, der Methode ihrer Anwendung, der Witterung und der Art des Lebensmittels. Wie verschiedene Publikationen über die derzeitige Rückstandssituation bei pflanzlichen und tierischen Lebensmitteln zeigen, ist mit einer Schadstoffbelastung des Verbrauchers in erster Linie durch den Verzehr von rohem Obst und Gemüse sowie Fleisch- und Milchprodukten zu rechnen¹⁻⁴⁾.

Die Möglichkeit der Verminderung von Pflanzenschutzmittelrückständen in Lebensmitteln durch technologisches Verfahren wurde bisher schon verschiedentlich untersucht⁴⁻²¹⁾. Aus diesen Untersuchungen geht hervor, daß durch die Verarbeitung der Gehalt an Rückständen je nach Wirkstoffgruppe und Intensität der Behandlungsverfahren um 10 bis 100 % vermindert werden kann. Die vorliegenden Arbeiten berücksichtigen jedoch vorwiegend den Einfluß von Verfahren, die bei der industriellen Konservenerstellung angewandt werden. Dementsprechend fehlen weitgehend Angaben über das Verhalten von Schadstoffen bei der küchentechnischen Behandlung von Lebensmitteln. Da nachweislich neben der industriellen Be- und Verarbeitung ein sehr großer Anteil an rohen Lebensmitteln in der Großküche und Privathaushalt zubereitet werden, erscheint im Hinblick auf die Feststellung der tatsächlichen Belastung des Verbrauchers mit Schadstoffen die Erfassung der Rückstände in verzehrsfertig zubereiteten Speisen unerlässlich.

Einige experimentelle Befunde deuten darauf hin, daß der Abbau an Pestizidrückständen bei der küchenmäßigen Verarbeitung von Lebensmitteln demjenigen vergleichbar ist, den man unter industriellen Bedingungen feststellen konnte^{6, 7)}. Andere Untersuchungen zeigen wiederum, daß bei den küchentechnischen Behandlungsverfahren u. U. mit wesentlich geringerer Abnahme an Schadstoffen zu rechnen sei²⁰⁾. Darüber hinaus fehlen oft umfassende Rückstandsbilanzen über den Verbleib der im Laufe der einzelnen Bearbeitungsstufen entfernten Anteile des ursprünglich vorhandenen Pestizidwirkstoffes.

Das Ziel der vorliegenden Arbeit war, aufgrund experimenteller Untersuchungen die folgenden Fragen zu beantworten:

a) Welche Restmengen verbleiben bei der üblichen Verwendung von Pflanzenschutzmitteln im landwirtschaft-

lichen Anbau auf bzw. in den Gemüsen direkt nach der Ernte?

- b) In welchem Ausmaß findet eine Verminderung der Pflanzenschutzmittelrückstände in den Gemüsen während der verschiedenen Stufen der küchentechnischen Behandlung statt?
- c) Wie weit sind Literaturangaben über den Abbau von Pestizidrückständen bei industrieller Verarbeitung auf die haushaltsmäßigen Zubereitungsverfahren übertragbar?

2. Experimenteller Teil

2.1 Auswahl der Pestizide, Lebensmittel und Zubereitungsverfahren

Die experimentellen Untersuchungen wurden aus versuchstechnischen Gründen auf diejenigen Schadstoffe und Lebensmittel beschränkt, die für die Fragestellung von besonderer Bedeutung erschienen, wobei für die Auswahl folgende Kriterien ausschlaggebend waren:

- Bedeutung und Häufigkeit der Pflanzenschutzmittel bei der landwirtschaftlichen Produktion pflanzlicher Lebensmittel
- Persistenz der Schadstoffe und deren Zugehörigkeit zu charakteristischen Wirkstoffgruppen
- Mengenmäßige Bedeutung der Gemüseart für die Verarbeitung im Privathaushalt und in der Großküche
- Versuchstechnische Möglichkeiten (z. B. Anbau von definiertem Versuchsmaterial, vielseitige küchentechnische Behandlungsverfahren, vorhandene Analysengeräte).

Unter Beachtung dieser Voraussetzungen wurden zur Untersuchungen die in Tabelle 1 aufgeführten Lebensmittel, Pflanzenschutzmittelwirkstoffe und küchentechnische Behandlungsverfahren ausgewählt.

2.2 Versuchsmaterial

Nach Literaturangaben und den Ergebnissen aus eigenen Vorversuchen besitzen Rückstandsuntersuchungen nur dann eine Aussagekraft, wenn hierfür von praxisgerecht mit Pflanzenschutzmitteln behandeltem Probenmaterial ausgegangen wird. Da bei Einhaltung der üblichen Vorsichtsmaßnahmen bei der Pflanzenschutzmittelanwendung im Pflanzenbau nur Proben mit ei-

Tabelle 1
Versuchsplan

Lebensmittel	Pflanzenschutzmittel	Behandlungsverfahren				
		Putzen Waschen	Schälen	Dämpfen	Kochen	Dünsten
			Schalendicke mm	Garzeit in min		
Speisemöhre Kartoffeln	Herbizide: Prometryn (Gesagard)	×	ca. 1,5	45	20	30
	Terbutryn u. Terbutylazin (Topogard)	×	ca. 1,5	25	20	—
Grüne Bohnen	Insektizide: Diazinon	×	—	45	20	30
	Dimethoat	×	—	45	20	30
Blumenkohl	Diazinon	×	—	30	25	—
	Dimethoat	×	—	30	25	—

nem geringen Rückstandsgehalt zu erwarten waren, erschien es zweckmäßig, von den praxisüblichen Bedingungen teilweise abzuweichen. Die Herbizidbehandlung erfolgte bei Speisemöhren 77 Tage vor der Ernte mit 1 bzw. 1,5 kg Prometryn/ha und bei Kartoffeln mit 1,4 kg bzw. 2,1 kg Terbutryn/Terbutylazin/ha (normale Dosierung und 50 %ige Überdosierung). Die Insektizidspritzung wurde jeweils mit 0,25 kg Diazinon/ha und 0,4 kg Dimethoat/ha einmal unter Einhaltung der üblichen Wartezeit von 11 bzw. 21

Tagen und zum anderen 3 bzw. 7 Tage vor der Ernte durchgeführt (B₁- bzw. B₂-Proben).

Zur Bestimmung von Nullwerten wurden die entsprechenden Gemüsearten ohne Pestizidbehandlung angebaut (B₀-Proben). Anbau und Pflanzenschutzmittelbehandlung des Versuchsmaterials wurden vom Institut für Biologie der Bundesforschungsanstalt für Ernährung in Geisenheim ausgeführt.

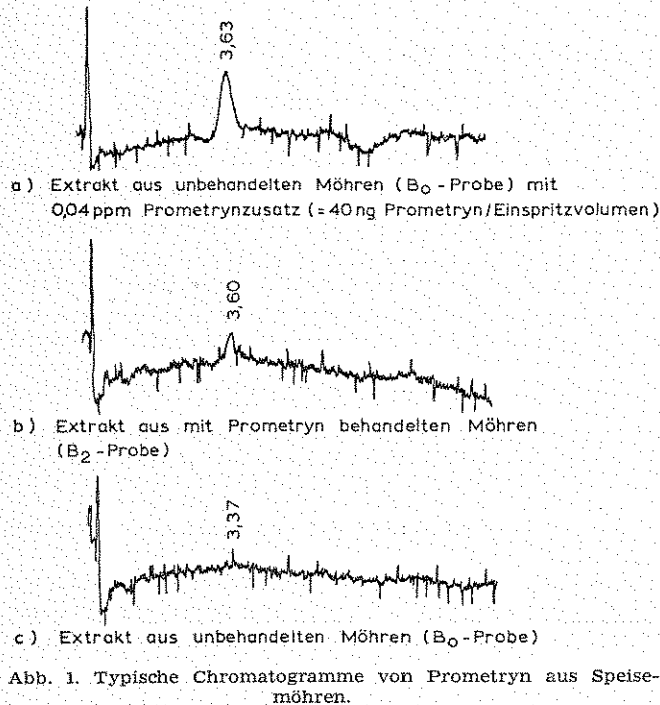


Abb. 1. Typische Chromatogramme von Prometryn aus Speisemöhren.

Gerät: HP 5710 A mit Rechenintegrator
Säule: Glas 1 m lang 4 mm I D gefüllt mit 10 % OVI auf Chromosorb 80/100 mesh
Trägergas: Helium 60 ml/min Vordr. 4 Atü
Ofentemperatur: 200° C Einspritzblocktemp.: 250° C
Flammenfarbendetektor (FPD) mit Schwefelfilter Detektortemp.: 250° C
Brenngase: Wasserstoff: 100 ml/min; Luft: 50 ml/min; O₂: 20 ml/min
Empfindlichkeit: Range 100 Attenuation: 32
Einspritzvolumen: 10 µl Ret.: 3,65 min ± 0,11 min

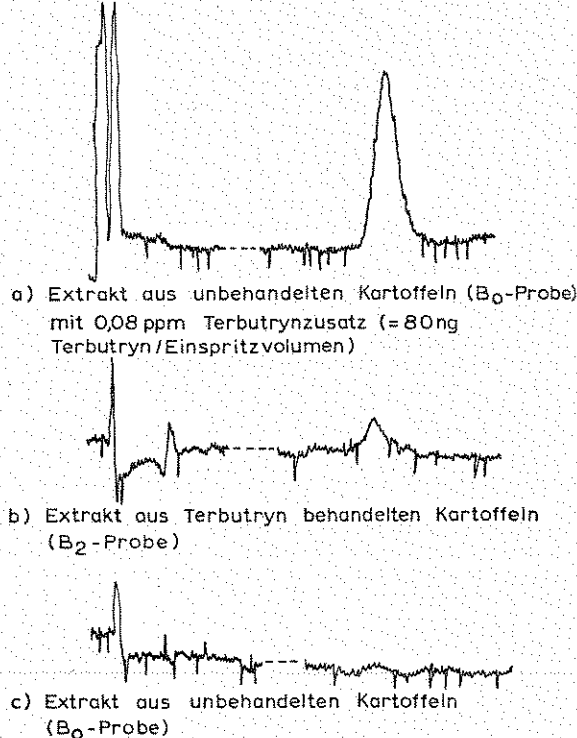


Abb. 2: Typische Chromatogramme von Terbutryn aus Kartoffeln.

Gerät: HP 5710 A mit Rechenintegrator
Säule: Glas 1,8 m lang 4 mm I. D. gefüllt mit 3 % Neopentylglycolsuccinat auf Chromosorb GAW 80/100 mesh
Trägergas: Helium 60 ml/min; Vordr. 4 Atü
Ofentemperatur: 230° C, Einspritzblocktemperatur: 250° C
Flammenfarbendetektor mit Schwefelfilter Detektortemp. 250° C
Brenngase: Wasserstoff 100 ml/min; Luft: 50 ml/min; O₂: 20 ml/min
Empfindlichkeit: Range 100 Attenuation: 32; Einspritzvolumen 10 µl
Ret: 15,27 min ± 0,45 min

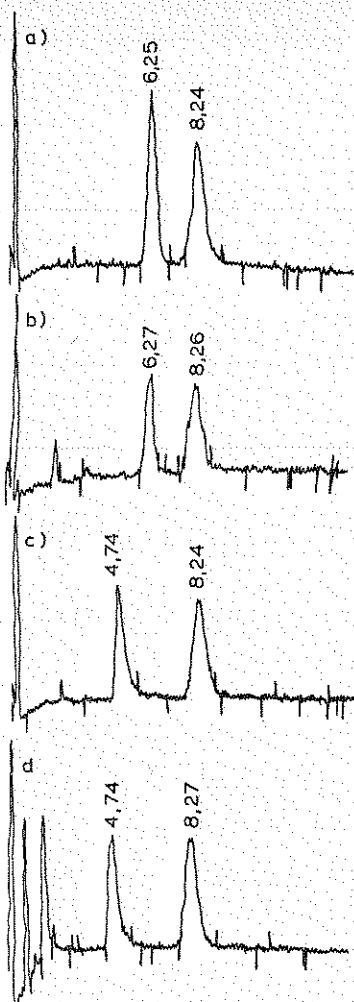


Abb. 3. Typische Gaschromatogramme von Diazinon, Dimethoat und Methylparathion aus Testlösung und biologischem Material.

Gerät: HP 5710 A mit Rechenintegrator

Säule: Glas 1 m lang 4 mm I. D. gefüllt mit 10 % OV1 auf Chromosorb W 80/100 mesh

Trägergas: Helium 60 ml/min

Ofentemperatur: 170° C

Einspritzblocktemperatur: 200° C

Flammenfarbendetektor (FPD) mit Phosphorfilter

Brenngase:

Wasserstoff: 200 ml/min

Luft: 50 ml/min

O₂: 20 ml/min

Empfindlichkeit: Range: 100 Attenuation: 32

Einspritzvolumen: 4 µl

a) Testlösung:

4 ng Diazinon Ret: 6,25 min

4 ng Methylparathion Ret: 8,24 min

b) Extrakt aus Diazinon behandeltem Blumenkohl

(B₂-Probe) mit 0,2 ppm

Methylparathionzusatz (I. S.)

c) Testlösung:

4 ng Dimethoat Ret: 4,74 min

4 ng Methylparathion Ret: 8,24 min

d) Extrakt aus Dimethoat behandelten Grünen Bohnen

(B₂-Proben) mit 0,2 ppm

Methylparathionzusatz (I. S.)

2.3 Entnahme der Versuchsproben und küchentechnische Behandlung

Von der Gesamternte einer Versuchspartzele wurde das für die Untersuchung vorgesehene Pflanzenmaterial (15 bis 20 kg) durch zufällige Auslese entnommen.

Die küchentechnische Behandlung (Putzen, Waschen, Dämpfen, Kochen, Dünsten) der vier Gemüsearten er-

folgt einen Tag nach der Ernte unter haushaltsüblichen Bedingungen (Tabelle 1). Zur Bestimmung der Gewichtsveränderungen wurde das Versuchsmaterial vor und nach jeder Behandlungsstufe gewogen. Die Laborproben wurden dann in Polyäthylenbeutel zu je 200 g abgepackt und bis zur Analyse bei -25° C gelagert.

2.4 Analysenverfahren

Für die Analysen wurden jeweils 100 bzw. 200 g Proben in fünffacher Wiederholung je Behandlungsschritt angesetzt und nach den bekannten Methoden der Deutschen Forschungsgemeinschaft²³⁾ und von Becker²⁴⁾ aufgearbeitet.

Die quantitative Bestimmung der Rückstände erfolgte gaschromatographisch unter Anwendung von schwefel/phosphorflammenphotometrischen sowie stickstoffspezifischen Detektoren.

In Abbildung 1 bis 3 sind einige charakteristische Gaschromatogramme der untersuchten Pflanzenschutzmittelwirkstoffe dargestellt. Hieraus läßt sich die hohe Spezifität der angewandten Methoden erkennen. Durch die verwendeten Analysenverfahren konnten noch 0,010 bis 0,005 mg Rückstände an Prometryn, Terbutryn/Terbutäthylazin Diazinon und Dimethoat pro kg Gemüse (= ppm) eindeutig nachgewiesen werden*).

3. Ergebnisse und Diskussion

3.1 Herbizide (Prometryn und Terbutryn/Terbutäthylazin)

3.1.1 Gehalt in Speisemöhren und Kartoffeln direkt nach der Ernte

Der Gehalt an Prometryn und Terbutryn-Rückständen lag in den rohen, von den Erdresten gereinigten Möhren- und Kartoffelproben zwischen 0,011 und 0,013 ppm, wenn bei dem Anbau die normale Menge an Wirkstoffen (1 kg/ha) zerstäubt wurde (Tabelle 2 und 3). Die Verwendung von Überdosen dieser Wirkstoffe (1,5 kg/ha) ergab lediglich in Möhren einen meßbar höheren Rückstandsgehalt (0,02 ppm Prometryn). Rückstände von Terbutäthylazin konnten in keiner der untersuchten Kartoffelproben nachgewiesen werden (< 0,005 ppm).

Diese Ergebnisse lassen die Schlußfolgerung zu, daß bei sachgemäßer Verwendung nur ein sehr geringer Anteil der ursprünglich auf das Feld gebrachten Prometryn- bzw. Terbutrynwirkstoffe von den Möhren bzw. Kartoffeln resorbiert werden (0,03 bis 0,04 % bzw. 0,4 bis 0,4 %). Somit erscheinen die in der „Höchstmengen-VO-Pflanzenschutz“²²⁾ zugelassenen Toleranzen von 0,1 ppm für Prometryn- und 0,05 ppm für Terbutryn-Rückstände als zu hoch.

Da ein Einfluß der Witterung nicht ausgeschlossen werden kann — die Anbauversuche wurden während einer ausgesprochen niederschlagsreichen Periode durchgeführt — sind für eine allgemeine gültige Aussage sicherlich noch weitere Anbauversuche bei anderen Witterungsverhältnissen notwendig.

*) Bei Bedarf können die ausführlichen Analysenvorschriften vom Verfasser angefordert werden.

Tabelle 2
Wirkung von küchentechnischen Verfahren auf den Gehalt an Prometryn-Rückständen in Speisemöhren

Versuchsmaterial Speisemöhren	Feld- versuch	Küchentechn. Behandlung	Gewicht nach Be- handlung ¹⁾ in g \bar{x}	Prometryn-Rückstand			
				mg/kg		Veränderung ¹⁾ in	
				\bar{x}	s	mg \bar{x}	% \bar{x}
ungeputzt	B ₁	putzen	980	0,013	0,003	n. b.	n. b.
geputzt	B ₁	waschen	980	0,014	0,004	—	—
geputzt	B ₁	schaben	830	0,010	0,003	— 0,005	— 38
gewaschen		Abfall	170	—	—	n. b.	n. b.
ungeputzt	B ₂	putzen	982	0,020	0,004	n. b.	n. b.
geputzt	B ₂	waschen	980	0,018	0,003	— 0,002	— 10
geputzt	B ₂	schaben	820	0,012	0,003	— 0,008	— 44
gewaschen		Abfall	180	0,023	0,005	+ 0,004	+ 22
geputzt	B ₂	waschen, schaben	804	0,012	0,003	— 0,010	— 55
geputzt	B ₂	schälen	760	0,011	0,003	— 0,010	— 56
gewaschen		Abfall	240	0,025	0,004	+ 0,006	+ 33
geputzt	B ₂	waschen, schälen	745	0,011	0,003	— 0,012	— 60
geputzt, gewa- schen, geschält	B ₂	dämpfen	900	0,007	0,002	— 0,005	— 45
		Kochwasser	1 200	n. n.	< + 0,005	< + 45	
geputzt	B ₂	waschen, schäl., koch.	670	0,007	0,002	— 0,015	— 75
geputzt, gewa- schen, geschält	B ₂	dünsten Wasser + Fett	1 190 ²⁾	n. n.		> — 0,006	> — 55
geputzt	B ₂	waschen, schäl., dämpf.	885 ²⁾	n. n.		— 0,015	— 75

B₁ = Normale Dosierung + 1 kg Prometryn/ ha

¹⁾ Berechnet auf 1000 g Ausgangsmaterial

\bar{x} = Mittelwert aus 3 bis 5 Wiederholungen

n. b. = nicht bestimmt

B₂ = Überdosierung = 1,5 kg Prometryn/ha

²⁾ Möhren + Soße (5:1)

s = Standardabweichung

n. n. + nicht nachweisbar < 0,005 ppm (mg/kg)

3.1.2 Einfluß der küchentechnischen Behandlung auf den Rückstandsgehalt

Wie aus den in Tabelle 2 und 3 zusammengestellten Ergebnissen hervorgeht, hatte das angewandte *Putz- und Waschverfahren* hinsichtlich der Entfernung von Prometryn- und Terbutrynrückständen sowohl bei Möhren als auch bei Kartoffeln nur geringen Erfolg, da der Rückstandsgehalt der Proben nach dem Waschen nahezu unverändert blieb. Durch das *Schaben* und *Schälen* ließ sich dagegen insbesondere der Prometryngehalt in Möhren deutlich um 25 bis 40 % vermindern. Allerdings fällt diese Minderung wegen der geringen Mengen kaum ins Gewicht. In Kartoffeln betrug die Abnahme an Terbutryn nur bis zu 10 %.

Die Verteilung der Schadstoffe auf Schalen und geschälte Produkte zeigt, daß der Schalenanteil von Möhren bzw. Kartoffeln einen eindeutig um 0,005 bis

0,012 ppm höheren Gehalt an Prometryn bzw. Terbutryn enthält als das Fruchtfleisch.

Durch das *Garen* (Kochen, Dämpfen, Dünsten) nahm der Rückstandsgehalt gegenüber den geschälten Proben um 33 bis 55 % weiter ab. Die Abnahme an Rückständen war jedoch wegen des zu geringen Ausgangsgehaltes statistisch nicht signifikant.

In den verzehrsfertigen Proben lagen die Rückstandswerte an der analytischen Nachweisgrenze (< 0,010 ppm).

3.2 Insektizide (Diazonon und Dimethoat)

3.2.1 Gehalt in grünen Bohnen und Blumenkohl direkt nach der Ernte

Im Falle der üblichen Anwendung (11 bis 21 Tage Wartezeit vor der Ernte) betrug der Gehalt an Diazinon und Dimethoat in den rohen und ungeputzten

Tabelle 3
Wirkung von küchentechnischen Verfahren auf den Gehalt an Terbutryn- und Terbutäthylazin-Rückständen in Kartoffeln

Versuchsmaterial Kartoffeln	Feld- versuch	Küchentechn. Behandlung	Gewicht nach Be- handlung ¹⁾ in g \bar{x}	Terbutryn-Rückstand				Terbut- äthylazin- Rückstand mg/kg
				mg/kg		Veränderung ¹⁾ in		
				\bar{x}	s	mg \bar{x}	% \bar{x}	
ungeputzt	B ₁	putzen	990	0,011	0,002	n. b.	n. b.	n. n.
geputzt	B ₁	waschen	990	0,009	0,003	- 0,002	- 18	—
geputzt	B ₁	schälen	820	0,010	0,003	- 0,001	- 10	—
gewaschen		Abfall	180	0,019	0,007	+ 0,003	+ 34	—
geputzt	B ₁	waschen, schälen	810	0,010	0,002	- 0,003	- 28	—
ungeputzt	B ₂	putzen	990	0,013	0,003	n. b.	n. b.	n. n.
geputzt	B ₂	waschen	990	0,012	0,003	- 0,001	- 8	—
geputzt	B ₂	schälen	820	0,012	0,003	- 0,002	- 17	—
gewaschen		Abfall	180	0,018	0,006	+ 0,003	+ 25	—
geputzt	B ₂	waschen schäl., koch.	810	0,012	0,003	- 0,004	- 31	—
geputzt, gewa- schen, geschält	B ₂	kochen Kochwasser	1 025	0,008	0,002	- 0,004	- 33	—
			750	n. n.	—	—	—	
geputzt	B ₂	waschen, schäl., koch.	832	0,008	0,002	- 0,005	- 38	—
geputzt, gewa- schen, geschält	B ₂	dämpfen Dämpfwasser	1 048	0,009	0,003	- 0,004	- 33	—
			800	n. n.	—	—	—	
geputzt	B ₂	waschen, schäl., dämpf.	850	0,009	0,003	- 0,005	- 38	—

B₁ = Normale Dosierung = 1 kg Terbutryn und 0,34 kg Terbutäthylazin/ha

¹⁾ Berechnet auf 1000 g Ausgangsmaterial

x = Mittelwert aus 5 Wiederholungen

B₂ = Überdosierung = 1,5 kg Terbutryn und 0,64 kg Terbutäthylazin/ha

s = Standardabweichung

n. b. = nicht bestimmt

Bohnen 0,026 bzw. 0,056 ppm und im Blumenkohl 0,011 bzw. 0,012 ppm (Tabelle 4 und 5). Die Pflanzenschutzbehandlung 3 bzw. 7 Tage vor der Ernte bewirkte eine deutliche Erhöhung der Rückstandswerte. So lag der Gehalt an Diazinon in grünen Bohnen und Blumenkohl bei 0,075 bzw. 0,130 ppm und an Dimethoat bei 0,290 bzw. 0,060 ppm.

Da diese Mengen immer noch beträchtlich unter den max. zugelassenen Höchstwerten liegen, erscheint es angezeigt, die Untersuchungsergebnisse über weitere Erntejahre fortzusetzen. Unter dieser Einschränkung deuten diese Ergebnisse darauf hin, daß bei sachgemäßer Anwendung nur ein Bruchteil der ursprünglich zur Spritzung verwendeten Menge von Diazinon und Dimethoat auf/in den grünen Bohnen bzw. dem Blumenkohl zurückbleiben. Auch bei kürzerer als der vorgeschriebenen Wartezeit zwischen Spritzung und Ernte lagen die Rückstandswerte noch erheblich unter der zugelassenen Höchstmenge. Somit erscheinen auch für diese Pestizide die in der Höchstmengen-VO-

Pflanzenschutz ²²⁾ zugelassenen Toleranzen von 0,3 ppm Diazinon bzw. 1,5 ppm Dimethoat als überhöht.

3.2.2 Einfluß der küchentechnischen Behandlung auf den Rückstandsgehalt

Zur Feststellung, ob es sich bei der jeweiligen Behandlungsstufe um einen echten Abbau oder nur um eine mechanische Entfernung der Schadstoffe handelt, wurden neben den Ausgangs- und den behandelten Gemüseproben auch die jeweils dazugehörenden Putzabfälle und Garflüssigkeiten auf Rückstände untersucht. Die Veränderung der Rückstandsgehalte an Diazinon und Dimethoat bei den verschiedenen Stufen der küchentechnischen Behandlung sind in Tabelle 4 und 5 sowie in Abbildung 4 zusammengestellt.

Durch das mechanische Behandlungsverfahren *Putzen* wurde je nach Gemüseart und Wartezeit zwischen Pflanzenschutzbehandlung und Ernte ein unterschiedlich hoher Anteil an Schadstoffen entfernt. Die prozentuale Abnahme an Diazinon- und Dimethoatrück-

Tabelle 4

Wirkung küchentechnischer Verfahren auf den Gehalt an Diazinon- und Dimethoat-Rückständen in grünen Bohnen

Versuchsmaterial Grüne Bohnen	Feldversuch	küchentechnische Behandlung	Gewicht nach Behandlung ¹⁾ in g \bar{x}	Diazinon-Rückstand				Dimethoat-Rückstand			
				mg/kg		Veränderung ¹⁾ in		mg/kg		Veränderung ¹⁾ in	
				\bar{x}	s	mg \bar{x}	% \bar{x}	\bar{x}	s	mg \bar{x}	% \bar{x}
ungeputzt	B ₁	—	—	0,026	0,007	—	—	0,054	0,016	—	—
ungeputzt	B ₁	putzen	950	0,024	0,008	— 0,003	— 12	0,048	0,014	— 0,008	— 15
		Abfall	50	0,044	0,003	+ 0,002	+ 8	0,054	0,015	+ 0,003	+ 6
gereinigt, geputzt	B ₁	waschen	1 000	0,023	0,007	—	—	0,048	0,012	—	—
ungeputzt	B ₁	putzen waschen	950	0,023	0,007	— 0,004	— 15	0,048	0,012	— 0,008	— 15
ungeputzt	B ₂	—	—	0,075	0,010	—	—	0,290	0,026	—	—
ungeputzt	B ₂	putzen	940	0,063	0,008	— 0,015	— 21	0,242	0,019	— 0,063	— 21
		Abfall	60	0,200	0,021	+ 0,014	+ 18	0,943	0,110	+ 0,056	+ 19
gereinigt, geputzt	B ₂	waschen	1 000	0,060	0,006	— 0,003	— 5	0,224	0,030	— 0,017	— 7
ungeputzt	B ₂	putzen waschen	940	0,060	0,006	— 0,019	— 25	0,024	0,030	— 0,080	— 28
geputzt gewaschen	B ₂	kochen Kochwasser	1 000 1 440	0,027 0,002	0,006 0,001	— 0,033 + 0,003	— 55 + 5	0,119 0,060	0,028 0,005	— 0,105 + 0,086	— 47 + 38
ungeputzt	B ₂	putzen waschen kochen	940	0,027	0,006	— 0,050	— 67	0,119	0,028	— 0,178	— 61
geputzt gewaschen	B ₂	dämpfen Dämpfwasser	950 700	0,034 0,010	0,006 0,002	— 0,028 + 0,007	— 47 + 11	0,171 0,039	0,027 0,006	— 0,062 + 0,027	— 28 + 12
ungeputzt	B ₂	putzen waschen dämpfen	890	0,034	0,006	— 0,045	— 60	0,171	0,027	— 0,138	— 48
geputzt gewaschen	B ₂	dünsten Wasser + Fett	1 300 ²⁾ 1 300 ²⁾	0,037	0,005	— 0,027	— 45	0,149	0,015	— 0,030	— 13
ungeputzt	B ₂	putzen waschen dünsten	1 220 ²⁾	0,037	0,005	— 0,030	— 40	0,149	0,015	— 0,108	— 37

B₁ = Spritzung vor Ernte, Diazinon: 10 Tage,
Dimethoat: 21 Tage \bar{x} = Mittelwert aus 5 Wiederholungen²⁾ Bohnen + Soße (3:1)B₂ = Spritzung vor Ernte, Diazinon: 3 Tage,
Dimethoat: 7 Tage¹⁾ berechnet auf 1000 g Ausgangsmaterial

s = Standardabweichung

ständen betrug in Bohnen 12 bis 21 %, in Blumenkohl 41 bis 63 %. Die fast doppelt so hohe Verminderung der Schadstoffe in Blumenkohl ist gewiß durch die größere Menge an Abfällen bedingt. So hatten die Blumenkohlproben einen Putzabfall von rund 33 %, die Bohnen nur von rund 5 %.

Das Waschen bewirkte bei grünen Bohnen keine (B₁-Proben) oder nur eine geringfügige Minderung (B₂-Proben) der Rückstände von Diazinon (5 %) und von Dimethoat (7 %). Die mengenmäßige Abnahme war mit 0,003 mg Diazinon und 0,017 mg Dimethoat je kg

Versuchsmaterial nur etwa ein Fünftel der Putzverluste. Bei Blumenkohlröschen (B₂-Proben) konnte hingegen durch das Waschen und Wässern der Rückstandsgehalt an Diazinon um 20 %, an Dimethoat um 30 % vermindert werden. Die bessere Wirkung des Waschens und Wässerns beim Blumenkohl ist sicherlich durch die größere Oberfläche der Blumenkohlröschen und durch den intensiveren Waschprozeß zu erklären. Wie die unterschiedlichen Abnahmen durch Putzen und Waschen der B₁- und B₂-Proben zeigen, übt die Wartezeit zwischen Pflanzenschutzmittelbe-

Tabelle 5

Wirkung küchentechnischer Verfahren auf den Gehalt an Diazinon- und Dimethoat-Rückständen in Blumenkohl

Versuchsmaterial Blumenkohl	Feldversuch	küchentechnische Behandlung	Gewicht nach Behandlung ¹⁾ in g \bar{x}	Diazinon-Rückstand				Dimethoat-Rückstand			
				mg/kg		Veränderung ¹⁾ in		mg/kg		Veränderung ¹⁾ in	
				\bar{x}	s	mg \bar{x}	% \bar{x}	\bar{x}	s	mg \bar{x}	% \bar{x}
mit Blättern	B ₁	—	—	0,011	0,004	—	—	0,012	0,007	—	—
mit Blättern	B ₁	putzen	650 ²⁾	0,006	0,003	—0,007	—63	0,011	0,008	—0,005	—42
		Abfall	350 ²⁾	0,015	0,008	+0,005	+45	0,012	0,010	+0,004	+33
Röschen	B ₁	wässern	1 000	0,005	0,002	—	—	0,010	0,007	—	—
mit Blättern	B ₁	reinigen	650	0,005	0,002	0,008	—72	0,010	0,007	—0,005	—42
		wässern									
mit Blättern	B ₂	—	—	0,130	0,040	—	—	0,060	0,020	—	—
mit Blättern	B ₂	putzen	650 ²⁾	0,118	0,042	—0,053	—41	0,053	0,21	—0,026	—43
		Abfall	350 ²⁾	0,135	0,037	+0,047	+36	0,074	0,031	+0,026	+43
Röschen	B ₂	wässern	1 000	0,094	0,030	—0,024	—20	0,037	0,014	—0,016	—30
mit Blättern	B ₂	putzen	650	0,094	0,030	—0,069	—53	0,037	0,014	—0,036	—60
		wässern									
Röschen, gewässert	B ₂	kochen	910	0,050	0,023	—0,049	—52	0,018	0,010	—0,021	—57
		Kochwasser	1 700	0,015	0,008	+0,026	+28	0,010	0,007	+0,017	+46
mit Blättern	B ₂	putzen	592	0,050	0,023	—0,100	—77	0,018	0,010	—0,049	—82
		wässern									
		kochen									
Röschen, gewässert	B ₂	dämpfen	820	0,063	0,024	—0,042	—45	0,028	0,012	—0,014	—38
		Dämpfwasser	730	0,014	0,010	+0,010	+11	0,016	0,008	+0,012	+32
mit Blättern	B ₂	reinigen, wässern dämpfen	533	0,063	0,024	—0,096	—74	0,028	0,012	—0,045	—75

B₁ = Spritzung vor Ernte: Diazinon 10 Tage,
Dimethoat 21 Tage \bar{x} = Mittelwert aus Wiederholungen¹⁾ = Berechnet auf 100 g Ausgangsmaterial²⁾ = Blätter/StrünkeB₂ = Spritzung vor Ernte: Diazinon 3 Tage,
Dimethoat 7 Tage

s = Standardabweichung

²⁾ = Eßbarer Anteil = Röschen

handlung und Ernte einen gewissen Einfluß aus. So fällt auf, daß der Rückstand an Diazinon und Dimethoat in den Putzabfällen von Bohnen- und Blumenkohlproben, die nach der üblichen Wartezeit geerntet wurden (B₁-Proben), nur geringfügig höher lag als im eßbaren Anteil. Dagegen wurde in den Putzabfällen der Versuchsproben mit verkürzter Wartezeit (B₂-Proben) ein erheblich höherer Gehalt an Rückständen als in dem eßbaren Anteil ermittelt. Aufgrund dieser Ergebnisse kann angenommen werden, daß während der üblichen Wartezeit neben dem witterungsbedingten Abbau eine weitgehend gleichmäßige Verteilung der Schadstoffe insbesondere an Dimethoat im Erntegut erfolgt.

Die Garversuche wurden nur mit dem nach der verkürzten Wartezeit geernteten Gemüse durchgeführt, da diese Proben einen höheren Schadstoffgehalt aufwiesen und damit die Analysengenauigkeit verbessert

wurde. Die Ergebnisse in Tabelle 4 und 5 zeigen, daß sich durch die thermischen Behandlungsverfahren Dämpfen, Kochen und Dünsten der Schadstoffgehalt deutlich reduzieren ließ. Die prozentuale Abnahme an Rückständen betrug je nach Garverfahren, Gemüseart und Wirkstoff 13 bis 57 %, bezogen auf den Gehalt in den gewaschenen Proben.

Das Garverfahren *Dämpfen* bewirkte eine Verminderung um 28 bis 47 %, wobei die Abnahme an Dimethoat (28 bis 38 %) sowohl in Bohnen als auch im Blumenkohl erheblich niedriger war als diejenige von Diazinon (47 bzw. 45 %). Der Einfluß der Gemüseart auf die Rückstandsminderung durch Dämpfen war nur bei Dimethoat signifikant. Die um 10 % höhere Abnahme an Dimethoat in Blumenkohl ist zweifellos auf die größere Oberfläche von Blumenkohl und den dadurch bedingten stärkeren Auslaugeeffekt zurückzuführen.

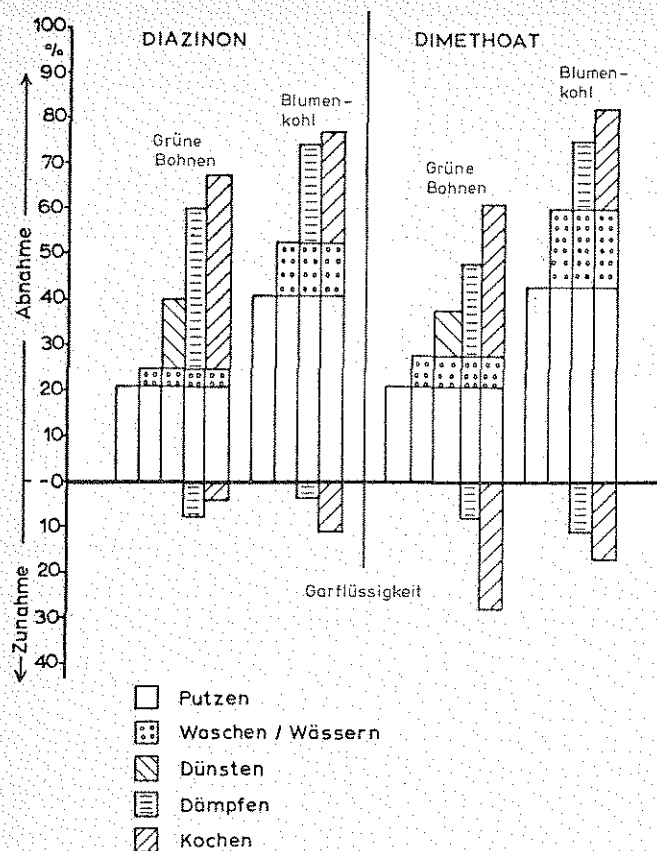


Abb. 4. Einfluß von küchentechnischen Behandlungsverfahren auf den Gehalt an Pestizid-Rückständen in grünen Bohnen und Blumenkohl.
(Prozentuale Veränderung bezogen auf 1000 g Ernteprodukt)

Beim *Kochen* wurden 47 bis 57 % der im Kochgut vorhandenen Diazinon- und Dimethoatrückstände abgebaut bzw. durch das Kochwasser herausgelöst. Die Abnahme an Dimethoat im Blumenkohl war beim *Kochen* — ähnlich wie beim *Dämpfen* — um rd. 10 % höher als in Bohnen.

Der Gehalt an Schadstoffen in der Garflüssigkeit von gedämpften und gekochten Proben zeigte, daß die Abnahme insbesondere an Dimethoat in Gemüse nur teilweise durch einen thermischen Abbau bedingt ist.

Während bei Diazinon durch das *Kochen* und *Dämpfen* 24 bis 50 % des ursprünglichen Rückstandsgehaltes abgebaut und nur ein geringer Anteil durch die Garflüssigkeit herausgelöst wurde (5 bis 28 % je nach Gemüseart), betrug der Abbau an Dimethoat nur 6 bis 16 %. Der größere Anteil an Dimethoat ist demnach in der Garflüssigkeit unverändert vorhanden (12 bis 46 %, bezogen auf den Rückstandsgehalt in der gewaschenen Rohware). Die stärkeren Auslaugverluste wurden stets beim *Kochen* — sicherlich bedingt durch die größere Wassermenge — festgestellt.

Der Abbau von Diazinon- und Dimethoatrückständen betrug beim *Dünsten* von grünen Bohnen 40 bzw. 13 %, bezogen auf den Gehalt im Rohprodukt. Auch dieser Befund deutet darauf hin, daß der thermische Abbau an Diazinon beim *Garen* wesentlich schneller verläuft als der Abbau von Dimethoat.

Wie auch Abbildung 4 zeigt, bewirkte die hausgemachte Zubereitung von grünen Bohnen und Blumenkohl bis zur verzehrfertigen Speise eine Gesamtver-

minderung an Diazinon von 40 bis 77 und an Dimethoat von 37 bis 82 %, bezogen auf den Rückstandsgehalt im Ernteprodukt. Aus dem relativ hohen prozentualen Anteil an Dimethoat in der Garflüssigkeit läßt sich erkennen, daß dieses Pflanzenschutzmittel zumindest unter haushaltsüblichen Garbedingungen — entgegen Literaturangaben ⁶⁾ — bemerkenswert hitzestabil ist.

Der Vergleich der Untersuchungsergebnisse mit Literaturbefunden ^{6, 7, 10)} deuten darauf hin, daß durch die hausgemachte Zubereitung von Gemüse — soweit die Garflüssigkeit nicht verzehrt wird — eine ähnliche Reduzierung von wasserlöslichen Pflanzenschutzmittelrückständen zu erreichen ist wie bei Anwendung industriell gebräuchlicher Putz-, Wasch- und Blanchierverfahren. Die industriellen Sterilisierungsverfahren scheinen dagegen hinsichtlich der Verminderung von Rückständen in Gemüse im allgemeinen wirkungsvoller zu sein als die im Haushalt üblichen Garverfahren.

Zusammenfassung

In der vorliegenden Arbeit wurde der Einfluß unterschiedlicher Anbaubedingungen und küchentechnischer Zubereitungsverfahren auf den Rückstandsgehalt an Prometryn, Terbutryn/Terbutäthylazin in Speisemöhren und Kartoffeln sowie an Diazinon und Dimethoat in grünen Bohnen und Blumenkohl untersucht. In den Gemüseproben, die unter den üblichen Anbaubedingungen mit Pflanzenschutzmitteln behandelt wurden, betrug der Rückstand an Prometryn und Terbutryn 0,011 bis 0,013 ppm, an Diazinon 0,011 bis 0,026 ppm und an Dimethoat 0,012 bis 0,056 ppm. Die Insektizidbehandlung kurz vor der Ernte (3 bzw. 7 Tage) bewirkt je nach Gemüseart eine deutliche Erhöhung der Rückstandswerte (0,076 bis 0,0130 ppm Diazinon und 0,060 bis 0,290 ppm Dimethoat). Durch die küchentechnische Behandlung (*Putzen*, *Schälen*, *Waschen*, *Garen*) konnten 75 bis 100 % der Prometryn-, 38 % Terbutryn-, 40 bis 77 % der Diazinon- und 37 bis 82 % der Dimethoatrückständen aus den untersuchten Gemüsen entfernt werden.

Summary

This paper investigates the influence that different growing conditions and preparing procedures in the kitchen will have on the residue content of prometryne and terbutryne/terbutethylazine in carrots and potatoes, and of diazinon and dimethoate in French beans and cauliflower. In the vegetable samples that had been pesticide-treated under usual growing conditions, the residual prometryne and terbutryne was 0.011 to 0.013 ppm, diazinon 0.011 to 0.026 ppm, and dimethoate 0.012 to 0.056 ppm. An insecticide treatment shortly before harvesting (3 or 7 days earlier) caused a marked increase — depending on the type of vegetable — in residue figures (0.076 to 0.130 ppm of diazinon and 0.060 to 0.290 ppm of dimethoate). Through kitchen-processing techniques (cleaning, peeling, washing, cooking etc.), it was possible to remove 75—100 % of the prometryne, 38 % of the terbutryne, 40—77 % of the diazinon, and 37—82 % of the dimethoate residue out of the vegetables examined.

Résumé

Dans l'ouvrage présenté, on a analysé l'influence de différentes conditions de culture et procédés de préparation culinaires sur la teneur résiduelle en Prometryne, Terbutryne/Terbut-éthylazine dans les carottes et les pommes de terre ainsi qu'en Diazinone et Diméthoate dans les haricots verts et le chou-fleur. Dans les échantillons de légumes cultivés dans les conditions habituelles avec traitement de protection, le résidu de Prometryne et de Terbutryne était de 0,011 à 0,013 ppm, celui de Diazinone de 0,011 à 0,026 et celui de Diméthoate de 0,012 à 0,056 ppm.

Le traitement insecticide peu avant la récolte (3 ou 7 jours) a provoqué, selon le genre de légume, une nette élévation des valeurs résiduelles (0,076 à 0,130 ppm de Diazinone et 0,060 à 0,290 ppm de Diméthoate). Par le traitement culinaire (nettoyage, épluchage, lavage, cuisson), on a pu éliminer des légumes analysés de 75 à 100 % des résidus de Prométryne, 38 % de ceux de Terbutryne, 40 à 77 % de ceux de Diazinone et 37 à 82 % de ceux de Diméthoate.

LITERATUR

- 1) Ernährungsbericht 1976. Herausg. DGE Frankfurt, 1976.
- 2) Maier-Bode, H.: Umfang und Art der Pestizidrückstände in Lebens- und Futtermitteln. Berichte über Landwirtschaft 59, 348 (1972).
- 3) Hanf, M.: Mögliche Gefährdung der Umwelt durch Pflanzenschutzmaßnahmen. Anz. Schädlingskde. Pflanzen-Umweltschutz XLVI, 97 (1973).
- 4) Schuphan, W.: Pestizide, Nutzen und möglicher Schaden. Zentr.-Bl. für bakt. Parasitenkunde, Infektionskrankheiten und Hygiene 210, 240 (1969).
- 5) Drees, H.: Organische Herbizide im Ackerbau. Gesunde Pflanzen. H. 9, 152 (1972).
- 6) Biston, B. und L. Bolly: Neue Erkenntnisse über Pflanzenschutzrückstände in Konserven. Industr. Obst- und Gemüseverwertung 52, 509 (1967).
- 7) Stobwasser, H., B. Rademacher und E. Lange: Einfluß von Nacherntefaktoren auf die Rückstände von Pflanzenschutzmitteln in Obst, Gemüse und einigen Sonderkulturen. Residue Reviews 22, 58-108 (1968).
- 8) Andreotti, R., C. Leoni und M. Florentino: Einflüsse von industriellen Konservenerstellungs- und Lagerhaltungsprozessen auf Parathionrückstände bei Erbsen. Ind. Ital. Conserve 45, 134 (1970).
- 9) Farrow, R. P., F. C. Lamb, R. W. Cook, J. R. Kimball und E. R. Elkins: Removal of DDT, Malathion and Carbaryl from Tomatoes by Commercial and Home Preparative Methods. J. Agr. Food Chem. 16, 65 (1968).
- 10) Farrow, R. P., E. R. Elkins und F. C. Lamb: Canning Operations that Reduce Insecticide Levels in prepared foods and in Solid Food Wastes. Residue Reviews 29, 73 (1969).
- 11) Fahey, J. F., G. E. Gould und P. E. Nelson: Removal of Gardona and Azodrin from Vegetable Crops by Commercial Preparative Methods. J. Agr. Food Chem. 17, 1204 (1969).
- 12) Fahey, J. F., P. E. Nelson und D. L. Ballee: Removal of Gardona from Fruit by Commercial Preparative Methode. J. Agr. Food Chem. 18, 866 (1970).
- 13) Fahey, J. F., P. E. Nelson und G. E. Gould: Removal of Azodrin Residues from Tomatoe by Commercial Preparative Methods. J. Agr. Food Chem. 19, 81 (1971).
- 14) Maier-Bode, H.: Pflanzenschutzmittel-Rückstände. Ulmer Verlag, Stuttgart, 1965.
- 15) Maier-Bode, H.: Pflanzenschutzmittelrückstände in Ernteprodukten und Lebensmitteln. Dtsch. Lebensmittel-Rdsch. 62, 337 (1966).
- 16) Ritchey, S. J., R. W. Joung und E. O. Essary: The Effects of Cooking on Chlorinated Hydrocarbon Pesticide Residues in Chicken Tissues. J. Food Sci. 32, 238 (1967).
- 17) De Leach, H. K. und D. D. Hemphill: Effect of Cooking Utensil Composition and Contents on the Reductive Dechlorination of DDT to DDD. A.O.A.C. 54, 1352 (1971).
- 18) Mirna, A., K. Coretti: Kann der Gehalt an Pestizidrückständen durch die Verarbeitung beeinflusst werden: Fleischwirtsch. 54, 81 (1974).
- 19) Powell, A. J. B., T. Stevens und K. A. Mc Cully: Effects of Commercial Processing on Residues of Aldrin and Dieldrin in Tomatoes and Residues in Subsequent Crops Grown on the Treated Plots. J. Agr. Food Chem. 18, 224 (1970).
- 20) Kirchhoff, J.: Versuche zum Verhalten von Parathion-Rückständen bei der Verarbeitung von Kirschen und Äpfeln. Dtsch. Lebensmittel-Rdsch. 71, 64 (1975).
- 21) Tolle, A., W. Heeschen, A. Bluthgen, J. Hamann und J. Reichenmuth: Rückstände von Bioziden und Umweltchemikalien in der Milch. Kieler Milchwirtschaftliche Forschungsber. 25, 369 (1973).
- 22) Verordnung über Pflanzenschutz-, Schädlingsbekämpfung- und Vorratsschutzmittel in oder auf Lebensmitteln pflanzlicher Herkunft (Höchstmengenverordnung Pflanzenschutz) vom 5. Juni 1973 (BGBl. I S. 536), geändert durch VO. vom 4. Februar 1976 (BGBl. I S. 264).
- 23) Rückstandsanalytik von Pflanzenschutzmitteln. Deutsche Forschungsgemeinschaft. 2. Lieferung, Verlag Chemie, Weinheim/Bergstraße 1972, 96-C-1 und 246-C-5.
- 24) Becker, G.: Gaschromatographische Simultanbestimmung von chlorierten Kohlenwasserstoffen und Phosphorsäureestern in pflanzlichem Material. Dtsch. Lebensmittel-Rdsch. 67, 125 (1971).

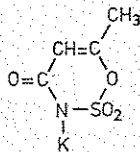
Hoechst Aktiengesellschaft, 6230 Frankfurt (Main) 80

Bestimmung von Acesulfam, einem neuen Süßstoff, in Serum mittels Hochdruckflüssigkeitschromatographie

Von M. Uihlein

1. Fragestellung

Acesulfam (0 — 95 — K, MG = 201,2)



ist ein neuer hochwirksamer Süßstoff¹⁾. Für Untersuchungen zur Resorption und Elimination der Substanz beim Menschen wird eine Bestimmungsmethode für das Präparat in Serum benötigt. Als freie Säure ist die Verbindung (6-Methyl-1,2,3-oxathiazin-4-on-2,2-dioxid) so polar, daß eine gaschromatographische Bestimmung nur nach Derivatisierung möglich ist. Methylierung mit Diazomethan führte jedoch zu keinem einheitlichen Produkt²⁾, so daß sich dieses Verfahren als ungeeignet für eine Quantifizierung im Serum herausstellte.

Es wurde daher die Möglichkeit untersucht, die Bestimmung der Substanz mittels Hochdruckflüssigkeits-

chromatographie durchzuführen, um die problematische Derivatisierung zu vermeiden. Als geeignetes System erwies sich eine chemisch gebundene stationäre Phase mit endständigen Aminogruppen und ein sauer gepuffertes Methanol-Wasser-Gemisch als Eluent (schwacher Ionenaustauscher).

2. Experimentelles

2.1 Apparatives

Flüssigkeitschromatograph Waters ALC 200 mit Probenschleife U6K und Spektralphotometer Schoeffel SF 770
Kolonnen Nucleosil 5-NH₂ 15 cm × 4 mm (Macherey-Nagel + Co, Düren)
Zentrifuge
Zentrifugengläser mit Schliffstopfen ca. 13 ml Inhalt
konisch ausgezogene Zentrifugengläser mit Schliffstopfen ca. 9 ml Inhalt
Vortex-Mischer

2.2 Reagenzien

HCl 37 %ig p. a. (Riedel de Haën Nr. 30 721)
Pufferlösung pH 7 (Riedel de Haën Nr. 33 546)