

Konsequente Rückstandskontrolle

PFLANZENSCHUTZMITTEL | Die Sicherung ausreichender Ernten in hoher Qualität erfordert in der Landwirtschaft einen gewissen Einsatz von Pestiziden, deren Aufwandsmengen und Anwendungszeitpunkte strengen gesetzlichen Auflagen unterliegen. Ziel sind möglichst geringe Rückstände im Ernteprodukt bzw. den daraus hergestellten Lebensmitteln. Die Höchstmengen sind klar geregelt. Hopfen wird schon seit langem besonders intensiv auf seine Pflanzenschutzmittel-Rückstände kontrolliert [1]. Zur Untersuchung der Hopfenpflanze hat Hopsteiner eine konsequente Rückstandsanalytik entwickelt. Die Ergebnisse der letzten Kampagne werden hier vorgestellt.

DIE UNTERSUCHUNGEN des Brauerei-Rohstoffs Hopfen erfolgen zum Teil in den Labors der Hopfenverarbeitungswerke, die sich hier entsprechende Kompetenzen erarbeitet haben. Da die Hopfenpflanze – bedingt durch den hohen Gehalt an Bitterstoffen und Polyphenolen – eine relativ komplexe Matrix darstellt, lassen sich die üblichen, weit verbreiteten und anerkannten Methoden zur Bestimmung von Pestizid-Rückständen nicht ohne weiteres auf die Analyse von Hopfen und seiner Verarbeitungsprodukte übertragen. Für Rückstandsuntersuchungen ist es deshalb notwendig, modifizierte Verfahren zu entwickeln. Auf Basis derartig

geeigneter Methoden wurde die Hopsteiner Rückstandsanalytik erarbeitet, um alle vermarkteten Hopfenprodukte lückenlos zu kontrollieren.

■ Monitoring vorab

Über die hier präsentierten Untersuchungen hinaus erfolgen bereits vor Beginn einer Verarbeitungskampagne umfangreiche Maßnahmen, um möglichst frühzeitig Informationen über die Rückstandssituation einer Hopfenernte zu erhalten [2].

Bei derartigen Monitorings werden neben Blattproben, die in regelmäßigen Abständen während der Vegetationsperiode von Mai bis September gezogen werden, vor allem frisch geerntete Hopfenpartien unmittelbar nach Übernahme durch die Handelsfirmen untersucht.

Aus den entsprechenden Ergebnissen kristallisieren sich in der Regel eine fixe Anzahl und ein bestimmtes Muster an nachweisbaren Rückständen heraus, die sich als typisch für ein Anbaujahr einstufen lassen. Je nach Witterungsverlauf kommt es beispielsweise entweder zu einem stärkeren Befall mit Pilzkrankheiten (viel Niederschlag) oder mit Milben (Trockenheit und Hitze), sodass entsprechend divergierende Pflanzenbehandlungen notwendig sind, was

wiederum ein unterschiedliches Spektrum an Pestizid-Rückständen bedingt.

Um derartige Erkenntnisse über typische Rückstände einer Ernte innerhalb eines möglichst kurzen Zeitraums zu erhalten, erfolgen entsprechende Untersuchungen in Kooperation mit externen Rückstandslabors. Ziel ist es, bis zum Beginn einer Verarbeitungskampagne mindestens zehn Prozent einer Erntemenge zu analysieren, damit eine möglichst repräsentative Datenlage vorliegt.

Außerdem werden beim Monitoring so genannte Multi-Rückstandsmethoden in Auftrag gegeben, die eine möglichst hohe Anzahl von Analyseparametern – über 500 Wirkstoffe – berücksichtigen [3]. Damit ist gewährleistet, dass sogar Rückstände detektierbar wären, die im Hopfenanbau keine Anwendung finden und beispielsweise aus einer Querkontamination stammen könnten, z. B. von der Behandlung einer Nachbarkultur wie Getreide oder Obst.

Andererseits gibt es jedoch auch Pestizide, die mit Multi-Rückstandsmethoden nicht erfassbar sind und nur über Einzelmethoden zuverlässig bestimmt werden können.

■ Zugelassene Wirkstoffe 2013

Von den im Jahr 2013 im deutschen Hopfenanbau zugelassenen 29 Wirkstoffen waren sieben nur durch Einzelmethoden bestimmbar und erforderten somit gesonderte Analysevorgänge. Alle anderen konnte man gemeinsam über die für Hopfen mittlerweile etablierten Multi-Rückstandsmethoden erfassen.

In den im Rahmen des Monitorings untersuchten Hopfenpartien fanden sich insgesamt vierzehn verschiedene Wirkstoffe. Etwas mehr als die Hälfte der zugelassenen Pestizide war also in keiner einzigen Probe nachweisbar. Einige der gefundenen Pestizid-Rückstände traten nur sehr vereinzelt auf, andere dagegen waren in nahezu jeder Partie zu finden.



Autor: Dr. Martin Biendl, Hopsteiner HHV GmbH, Mainburg

Nach dem Vorliegen eines Analysenberichts erfolgte jeweils umgehend die Überprüfung des Resultats anhand der Angaben auf dem so genannten Pflanzenschutzmittelbogen, der jede Hopfenpartie begleitet und in dem vom Erzeuger erklärt wird, welche Pestizide er zu welchem Zeitpunkt während des Anbaujahres eingesetzt hat. Es kann also überprüft werden, ob Zusammenhänge plausibel sind und die Zuverlässigkeit der Pflanzler-Angaben lässt sich damit ebenfalls kontrollieren. Tabelle 1 zeigt alle zugelassenen Wirkstoffe und gibt Informationen über entsprechende Häufigkeiten der Anwendung und des analytischen Nachweises. Die hier zugrunde liegenden Daten stammen aus den Auswertungen der Pflanzenschutzmittelbögen sowie aus den Rückstandsuntersuchungen im Rahmen des Monitorings. Aus der Tabelle lässt sich kein direkter Zusammenhang zwischen den Häufigkeiten von Anwendung und Nachweis ableiten. So war z. B. der am häufigsten angewendete Wirkstoff Abamectin in keiner einzigen Partie nachweisbar. Bei diesem Pestizid erfolgt ein sehr effizienter Abbau bis zur Ernte. Dagegen waren Rückstände des ebenfalls relativ oft eingesetzten Pestizids Dimethomorph in nahezu jeder untersuchten Partie zu finden.

Aus allen Untersuchungen im Rahmen des Monitorings vor Beginn der Verarbeitungskampagne lassen sich zusammenfassend zwei wesentliche Ergebnisse festhalten:

1. Insgesamt waren folgende 14 Wirkstoffe nachweisbar, die somit alle als typisch und relevant für die Hopfenernte 2013 einzustufen sind: Azoxystrobin, Boscalid, Cyhalothrin, Dithianon, Dimethomorph, Fonicamid, Hexythiazox, Imidacloprid, Mandipropamid, Myclobutanil, Pyraclostrobin, Spirodiclofen, Triadimenol, Trifloxystrobin;
2. Die nachgewiesenen Rückstandswerte lagen durchweg unter den zulässigen Toleranzgrenzen der Rückstands-Höchstmengen-Verordnung.

Der im Monitoring vor Beginn einer Verarbeitungskampagne abgedeckte Anteil an der gesamten Erntemenge wird zwar als repräsentativ eingestuft, ist jedoch quantitativ gesehen mit circa zehn Prozent relativ gering. Deshalb erfolgt anschließend bei allen für die Hopsteiner-Gruppe hergestellten Hopfenprodukten eine konsequente Rückstandsanalytik, die einer 100-Prozent-Kontrolle entspricht.

GRENZWERTE DER IM ANBAUJAHR 2013 ZUGELASSENEN WIRKSTOFFE UND DEREN HÄUFIGKEITEN VON ...

... Nachweis und Anwendung (nachgewiesene Rückstände fett gedruckt)

Wirkstoff	Grenzwerte 2013 (mg/kg)			% Häufigkeit in allen Einzelpartien	
	EU	USA	Japan	Nachweis*	Anwendung**
Abamectin	0,05	0,2	0,2	0	>90%
Thiamethoxam	0,1	0,1	0,1	0	50 - 90 %
Dimethomorph	50	60	80	93%	
Quinoxifen	0,5	3	1	0	
Fosethyl	1500	45	1440	0	
Deiquat	0,1	0,2	0,04	0	
Dithianon	100	100	100	7,7%	
Cymoxanil	2	7	2	0	
Cinidon-ethyl	0,1	-	0,1	0	10 - 50 %
Boscalid	60	35	35	88%	
Metalaxyl	10	20	10	0	
Mandipropamid	50	50	50	17%	
Pyraclostrobin	10	23	15	60%	
Fonicamid	2	7	5	4,1%	
Azoxystrobin	30	20	30	21%	
Myclobutanil	2	10	10	18%	1 - 10 %
Cyhalothrin	10	10	10	0,8%	
Hexythiazox	20	2	30	3,2%	
Imidacloprid	10	6	7	1,1%	
MCPA	0,1	-	-	0	
Milbemectin	0,1	-	0,1	0	
Tepaloxymid	0,1	-	0,05	0	
Trifloxystrobin	30	11	40	6,3%	<1 %
Fluazifop-p-butyl	0,1	-	0,05	0	
Pymetrozin	15	6	15	0	
Triadimenol	10	-	5	0,5%	
Bromoxynil	0,1	-	-	0	
Pyraflufen-ethyl	0,05	-	0,05	0	
Spirodiclofen	40	30	40	1,1%	

* auf Basis der Ergebnisse aller Rückstandsuntersuchungen im Rahmen des Monitorings vor Beginn der Verarbeitungskampagne ermittelt (ca. 10 % aller Einzelpartien des Erntejahrs 2013 berücksichtigt)

** auf Basis der Auswertung von Pflanzenschutzmittelbögen ermittelt (100 % aller Einzelpartien des Erntejahrs 2013 berücksichtigt)

Tab. 1

PROZENTUALE NACHWEISHÄUFIGKEITEN DER FÜR DAS ERNTEJAHR 2013 RELEVANTEN RÜCKSTÄNDE ...

in Hopfen und Pellets* in Relation zu den jeweiligen EU-Grenzwerten (2013)

Wirkstoff	Anteil der Proben ohne Nachweis eines Rückstands	Nachweishäufigkeit bei Erreichung des Grenzwerts von:			
		<10 %	10 - 50 %	>50 %	>100 %
Dimethomorph	8,5 %	58 %	33 %	0,5 %	0
Dithianon	89 %	6 %	5 %	0	0
Boscalid	6,5 %	62 %	31 %	0,5 %	0
Mandipropamid	16 %	60 %	24 %	0	0
Pyraclostrobin	25 %	44 %	30 %	1 %	0
Fonicamid	92 %	7,5 %	0,5 %	0	0
Azoxystrobin	28 %	69 %	3 %	0	0
Myclobutanil	59 %	17,5 %	23 %	0,5 %	0
Cyhalothrin	95 %	5 %	0	0	0
Hexythiazox	86 %	13,5 %	0,5 %	0	0
Imidacloprid	96 %	4 %	0	0	0
Trifloxystrobin	75 %	21 %	4 %	0	0
Triadimenol	98,5 %	1 %	0,5 %	0	0
Spirodiclofen	98,5 %	1,5 %	0	0	0

* in 100 % aller von Hopsteiner vermarkteten Produkte dieser Kategorie

Tab. 2

Analyse relevanter Wirkstoffe

Um den analytischen Aufwand einzuschränken, werden Wirkstoffe, die beim Monitoring in keiner einzigen Probe nachweisbar sind, als nicht relevant eingestuft und sind deshalb bei den Verarbeitungskontrollen nicht zwangsläufig zu berücksichtigen. Bei der Ernte 2013 traf dies u. a. auf die im Hopfenanbau zugelassenen Wirkstoffe Milbemectin, Tepraloxydim, Deiquat, Bromoxynil, MCPA und Fosethyl zu, die nur mit Einzelmethoden erfasst werden. Dagegen lagen in einigen Hopfenpartien Rückstände des ebenfalls nur durch eine Einzelmethode nachweisbaren Wirkstoffs Dithianon vor. Dabei handelt es sich um ein seit vielen Jahren gängiges, zugelassenes Mittel gegen die Pilzkrankheit Peronospora. Dessen Anwendung war auch in den Pflanzenschutzmittelbögen konsequent dokumentiert und die Rückstände lagen jeweils deutlich unter der relativ hohen Höchstmenge von 100 mg/kg. Abgesehen von Dithianon waren alle anderen relevanten Wirkstoffe durch Multi-Rückstandsmethoden abgedeckt.

In der Saison 2013/2014 wurden insgesamt 491 während der laufenden Verarbeitungskampagne gezogene Rückstellproben untersucht. Die Analysen erfolgten alle beim Verarbeitungswerk der Hopsteiner-Gruppe in Deutschland. Nur den relevanten Wirkstoff Dithianon musste man durch eine Einzelmethode bestimmen. Die weiteren dreizehn relevanten Wirkstoffe werden durch eine Multi-Methode abgedeckt, die hausintern entwickelt und kürzlich publiziert worden ist [4]. Diese wird fortlaufend erweitert und umfasst inzwischen mehr als 60 Parameter. Neben zugelassenen Wirkstoffen befinden sich darunter zahlreiche Pestizide, deren Zulassung für Hopfen ausgelaufen und/oder deren Anwendung nur in anderen landwirtschaftlichen Kulturen erlaubt ist.

Aufwändige Analyseverfahren

Sowohl die durchgeführte Einzel- als auch die Multi-Methode beginnen jeweils mit nasschemischen Probenaufarbeitungen, d. h. mit Extraktionen von Hopfen bzw. Hopfenprodukten durch organische Lösungsmittel, mit dem Ziel, die Analyten möglichst quantitativ aus der Probenmatrix zu isolieren. Es folgen jeweils chromatographische Schritte (Festphasenextraktion) zur Aufreinigung des gewonnenen Probenextrakts. Für die abschließenden

PROZENTUALE NACHWEISHÄUFIGKEITEN DER FÜR DAS ERNTEJAHR 2013 RELEVANTEN RÜCKSTÄNDE ...

... in Kohlendioxid-Extrakten* in Relation zu den jeweiligen EU-Grenzwerten (2013)

Wirkstoff	Anteil der Proben ohne Nachweis eines Rückstands	Nachweishäufigkeit bei Erreichung des Grenzwerts von:			
		<10 %	10 - 50 %	>50 %	>100 %
Dimethomorph	0	86 %	14 %	0	0
Dithianon	100 %	0	0	0	0
Boscalid	0	52 %	48 %	0	0
Mandipropamid	4 %	69 %	27 %	0	0
Pyraclostrobin	2 %	68 %	30 %	0	0
Fonicamid	80 %	20 %	0	0	0
Azoxystrobin	12 %	88 %	0	0	0
Myclobutanil	17 %	53 %	30 %	0	0
Cyhalothrin	100 %	0	0	0	0
Hexythiazox	78 %	22 %	0	0	0
Imidacloprid	100 %	0	0	0	0
Trifloxystrobin	63 %	31 %	6 %	0	0
Triadimenol	73 %	24 %	3 %	0	0
Spirodiclofen		100 %	0	0	0

* in 100 % aller von Hopsteiner vermarkteten Produkte dieser Kategorie

Tab. 3

Messungen der Analyten werden gaschromatographische (GC) bzw. flüssigchromatographische (LC) Verfahren angewendet, die mit Massenspektrometrie (MS) gekoppelt sind. Diese Analysen sind zeitaufwändig, was die Probenvorbereitung und Auswertung der Ergebnisse anbelangt. Außerdem muss zum Erreichen der erforderlichen Nachweisgrenzen und Analysegenauigkeiten sowohl eine moderne apparative Ausstattung als auch eine hohe Qualifikation der Mitarbeiter gewährleistet sein. Zur Überprüfung der analytischen Kompetenz erfolgen regelmäßige Teilnahmen an Pestizid-Ringanalysen.

Auswertung

In den während der Verarbeitungskampagne 2013/2014 untersuchten knapp 500 Proben konnte man alle Wirkstoffe finden, die vorab als typisch und relevant eingestuft worden waren. Analog zum Monitoring traten einige Pestizidrückstände nur sehr vereinzelt auf, andere dagegen waren sehr häufig nachweisbar. Wie die Tabellen 2 bis 4 zeigen, lagen aber die ermittelten Rückstandswerte größtenteils unter zehn Prozent der für den jeweiligen Wirkstoff zulässigen EU-Höchstmenge. Nur bei Dimethomorph, Boscalid, Myclobutanil und Pyraclostrobin wurden in sehr wenigen Fällen über 50 Prozent der Toleranzgrenze erreicht, jedoch war nie eine Überschreitung feststellbar.

Vergleicht man die verschiedenen Hopfenprodukte, ergeben sich keine besonders auffälligen Unterschiede was die Rückstandssituation anbelangt. Die Grenzwertunterschreitungen sowohl von selten als auch von häufig nachgewiesenen Wirkstoffen waren bei den vermarkteten Hopfen und Pellets (Tabelle 2) ähnlich wie bei den Extrakten. Weder durch Kohlendioxid-Extraktion (Tabelle 3) noch durch Ethanol-Extraktion (Tabelle 4) resultierten gravierende Veränderungen in der Verteilung, obwohl mit beiden Verfahren bekanntermaßen kein quantitativer Rückstandstransfer erfolgt [4].

PROZENTUALE NACHWEISHÄUFIGKEITEN DER FÜR DAS ERNTEJAHR 2013 RELEVANTEN RÜCKSTÄNDE ...

... in Ethanol-Extrakten* in Relation zu den jeweiligen EU-Grenzwerten (2013)

Wirkstoff	Anteil der Proben ohne Nachweis eines Rückstands	Nachweishäufigkeit bei Erreichung des Grenzwerts von:			
		<10 %	10 - 50 %	>50 %	>100 %
Dimethomorph	0	65 %	35 %	0	0
Dithianon	100 %	0	0	0	0
Boscalid	0	58 %	42 %	0	0
Mandipropamid	0	71 %	29 %	0	0
Pyraclostrobin	0	75 %	25 %	0	0
Flonicamid	93 %	7 %	0	0	0
Azoxystrobin	8 %	92 %	0	0	0
Myclobutanil	33 %	39 %	29 %	0	0
Cyhalothrin	100 %	0	0	0	0
Hexythiazox	100 %	0	0	0	0
Imidacloprid	100 %	0	0	0	0
Trifloxystrobin	43 %	54 %	3 %	0	0
Triadimenol	82 %	18 %	0	0	0
Spirodiclofen	97 %	3 %	0	0	0

* in 100 % aller von Hopsteiner vermarkteten Produkte dieser Kategorie

Tab. 4

Das Ausmaß der Reduktion hängt sowohl von der Polarität des Pestizid-Wirkstoffs als auch des Extraktionsmittels ab. Einzig nennenswert wäre der Aspekt, dass in keiner Extraktprobe 50 Prozent des zulässigen Grenzwertes eines Wirkstoffs erreicht worden ist, was bei Hopfen oder Pellets vereinzelt der Fall war.

Auf Basis dieser umfangreichen und lückenlosen Verarbeitungskontrollen konnte man alle vom Unternehmen vermarkteten Hopfenprodukte nachweislich als verkehrsfähig einstufen.

Literatur

1. o. V.: „Rückstandskontrollen bei Hopfen und Hopfenprodukten“, Hopfen-

rundschau International 1995/1996, S. 58-64.

2. Biendl, M.; Brunner, W.; Hörmansperger, L.; Schmidt, R.: „Hopfen mit Brief und Siegel – 3 wichtige Schritte für deutsche Produktqualität“, Hopfenrundschau International 2012/2013, S. 8-18.

3. Uhlemann, R.: „Pflanzenschutzmittel-Rückstandskontrollen in Hopfen“, BRAUWELT 36, 2012, S. 1054-1056.

4. Biendl, M.; Jaeger, G.; Kittsteiner-Eberle, R.; Schmidt, C.: „Rapid and sensitive determination of pesticide residues in hops and hop products using HPLC-MS/MS and GC-MS/MS“, Brewing Science – Monatschrift für Brauwissenschaft 65, 2014, S. 108-115.