

Rückstände des Begasungsmittels Phosphorwasserstoff in wasserarmen pflanzlichen Lebensmitteln

Ellen Scherbaum, Dr. Roland Perz, Erika Caspart, Anja Barth, Anne Wolheim und Dieter Köhl

Chemisches und Veterinäruntersuchungsamt Stuttgart

Zusammenfassung

Nach Etablierung einer hinreichend empfindlichen Nachweismethode, (Bestimmungsgrenze 0,1 µg/kg) wurden 101 Proben Getreide, Hülsenfrüchte, Ölsaaten, Gewürze auf Rückstände an dem Begasungsmittel Phosphorwasserstoff untersucht.

In 24,7% der Proben waren Phosphinrückstände nachweisbar, jedoch lagen die Gehalte weit unter den gesetzlichen Höchstmengen. Hülsenfrüchte, Gewürze und Nüsse waren häufiger positiv als beispielsweise Getreideproben. Hier könnte auch die Herkunft der Ware und der Transportweg eine Rolle spielen, da Phosphorwasserstoff häufig in Seecontainerneingesetzt wird.

Während in 31 % der untersuchten konventionellen Lebensmittel Rückstände an Phosphin nachweisbar waren, lag der Prozentsatz bei „Bio“ mit 12 % deutlich niedriger. Im ökologischen Landbau ist Phosphin jedoch nicht zugelassen, so dass hier auch nicht mit Rückständen zu rechnen ist.

Auffällig war, dass die gefundenen Gehalte für konventionelle und ökologische Lebensmittel in der gleichen Größenordnung lagen. Dies deutet darauf hin, dass bei Bio-Ware entweder eine Vermischung mit konventioneller Ware stattgefunden hat oder eine nicht zulässige Anwendung erfolgt ist. Die Untersuchungen werden daher fortgeführt.

Hintergründe

Begasungsmittel

Als Begasungsmittel bezeichnet man gasförmige Stoffe, die zur Abtötung von Schädlingen in Gebäuden, Räumen oder Containern verwendet werden.

Die Begasungsmittel sollen gelagerte Waren von Milben, Insekten und anderen unerwünschten Lebewesen befreien. Das soll sowohl zwischen den Partikeln der Produkte als auch in deren Inneren geschehen, um Anforderungen an Qualität und Schädlingsfreiheit zu genügen.

Das bekannteste Einsatzgebiet sind Seecontainer. Daneben werden auch Lager Räume an Land begast um Schädlinge abzutöten. Die Freigabe zum Betreten darf wegen der hohen Toxizität nur durch besonders geschultes Personal erfolgen. Lieferanten und Importeure sind verpflichtet begaste Container anzumelden und zu deklarieren [3].

Phosphorwasserstoff

Phosphorwasserstoff ist ein farbloses Gas, bei dem typische Verunreinigungen für einen knoblauch- oder fischartigen Geruch sorgen. Wegen seiner Toxizität darf es nur von ausgewiesenen Fachleuten angewendet werden.

In Deutschland sind einige Präparate mit den Wirkstoffen Phosphorwasserstoff, und den Salzen Aluminiumphosphid und Magnesiumphosphid für die Anwendung bei Kaffee, Kakao, fetthaltigen Samen, Trockenobst, Hülsenfrüchte und für vorratslagerndes Getreide zugelassen (BVL, Bundesamt für Verbraucherschutz und Lebensmittelsicherheit). Zinkphosphid ist in Deutschland nur als

Rodentizid (Mittel gegen Nagetiere) zugelassen.

Die Salze Aluminiumphosphid und Magnesiumphosphid sind im Trockenen stabil, setzen jedoch mit Feuchtigkeit aus der Luft oder dem Erntegut die Wirksubstanz Phosphorwasserstoff allmählich frei.

Phosphorwasserstoff gilt in reinem Zustand als sehr giftig, und ist hochentzündlich, ätzend und umweltgefährlich. Zudem ist er selbstentzündlich an der Luft.

Phosphorwasserstoff wirkt auf das zentrale Nervensystem und irritiert die Lungen. Er gilt für Fische als sehr toxisch. Bei der Anwendung als Schädlingsbekämpfungsmittel hat Phosphorwasserstoff schon zur Vergiftung von Menschen geführt und Vergiftungserscheinungen wie Übelkeit, Erbrechen, Benommenheit und Krämpfe, die zum Tode führen können, hervorgerufen. Chronische Vergiftungen sind jedoch nicht bekannt; die zugeführten kleinen Dosen werden im Blut laufend entgiftet [4].

Tabelle 1: Kurze Charakterisierung der möglichen Wirkstoffe [2]

Name	Magnesiumphosphid	Aluminiumphosphid	Phosphorwasserstoff
Synonyme	Trimagnesiumdiphosphid	Monophosphan, Phosphin, Phosphan	
Summenformel	Mg ₃ P ₂	AIP	PH ₃
CAS-Nummer	12057-74-8	20859-73-8	7803-51-2
PubChem	61546	30332	24404
Kurzbeschreibung	grau-grüne Presslinge mit knoblauchartigem Geruch	dunkelgrau bis gelblicher kristalliner Feststoff	Brennbares, giftiges, farb- und geruchloses Gas
Molare Masse	134,86 g/mol	50,90 g/mol	34,00 g/mol
Aggregatzustand	fest	fest	gasförmig
Dichte	2,16 g/cm ³	2,42 g/cm ³	1,53 g/cm ³
Schmelzpunkt	> 750 °C	1800 °C	-133,8 °C
Löslichkeit	zersetzt sich in Wasser	langsame Zersetzung in Wasser	330 mg/L (20 °C) in Wasser

Rechtliche Aspekte:

Für konventionelle Lebensmittel sind Höchstmengen für die Summe aus Phosphin und Phosphiden zwischen 0,01 und 0,1 mg/kg Lebensmittel festgesetzt worden (siehe auch Tabelle 2).

Für Lebensmittel aus dem ökologischen Landbau ist die Anwendung von Phosphin und Phosphiden nicht vorgesehen, hier dürften sich auch keine Rückstände an diesen Stoffen nachweisen lassen.

Tabelle 2: Reg. (EC) No 149/2008 Höchstmengenregelungen für Phosphine und Phosphide

Lebensmittelgruppe	Höchstmenge Summe (mg/kg)
Obst	0,05
Gemüse	0,05
Kartoffeln	0,01
Hülsenfrüchte, getrocknet außer Erbsen	0,05 0,1
Ölsaaten, Ölsaaten außer Sonnenblumenkerne außer Rapssamen	0,05 0,1 0,1
Getreide	0,1
Tee, Kaffee, Kakao	0,05
Hopfen	0,02
Gewürze	0,05
Zuckerpflanzen	0,01

Etablierung einer Analysenmethode

Bereits im Jahr 2003 veröffentlichten Schweizer Kollegen eine gaschromatographische Methode, bei der das trockene Lebensmittel mit wässriger Schwefelsäure versetzt wird. Das dadurch freigesetzte gasförmige Phosphin wird aus dem Dampfraum injiziert (Headspace-Technik) und gaschromatographisch mit einem flammenphotometrischen Detektor bestimmt.

Die Untersuchungsergebnisse der Kantonschemiker zeigten, dass die Nachweis- und Bestimmungsgrenze sehr niedrig sein muss, da die gefundenen Gehalte in einem Bereich zwischen 0,3 µg/kg und 2,5 µg/kg lagen [1].

Ausgehend von dieser Veröffentlichung hat das CVUA Stuttgart in diesem Jahr eine Headspace-GC Methode mit massenspektrometrischer Bestimmung etabliert, mit der eine Bestimmungsgrenze von 0,1 µg/kg erreicht wird. Damit waren die Voraussetzungen geschaffen Proben aus dem Handel zu analysieren.

Erste Untersuchungsergebnisse

Um einen ersten Überblick über die Rückstandssituation zu gewinnen wurden 101 Proben Getreide, Gewürze, Ölsaaten, Hülsenfrüchte aus konventioneller, und zum geringeren Teil auch aus biologischer Erzeugung untersucht. Von den untersuchten Proben waren in 25 Proben Phosphinrückstände nachweisbar, jedoch lagen die Gehalte alle erwartungsgemäß weit unter den gesetzlichen Höchstmengen. Hülsenfrüchte, Gewürze und Nüsse waren häufiger positiv als beispielsweise Getreideproben. Hier könnte auch die Herkunft der Ware und der Transportweg eine Rolle spielen, da Phosphorwasserstoff häufig in Seecontainern eingesetzt wird.

Im Gegensatz zu Obst und Gemüse muss bei vielen anderen Erzeugnissen das Herkunftsland nicht auf der Packung oder auf einem Schild bei der Ware angegeben werden. In vielen Fällen ist das Herkunftsland daher

„unbekannt“.

Eine detaillierte Darstellung der Ergebnisse findet sich in Tabelle 3 für konventionelle Lebensmittel und in Tabelle 4 für biologische Ware.



Abb. 1: Anzahl der Proben mit und ohne Phosphin-Rückstände in konventionellen Lebensmitteln.

Tabelle 3: Untersuchungsergebnisse auf Phosphin in konventionellen Lebensmitteln

Lebensmittel	Herkunftsland	Anzahl Proben	Davon positiv	Gehalte (µg/kg)
Weizen	Deutschland	6	1	1,4
	unbekannt	1	0	
Roggen	Deutschland	3	0	
Gerste	Deutschland	1	0	
	unbekannt	1	0	
Hafer	Deutschland	2	0	
Reis	Griechenland	1	1	0,1
	Italien	1	0	
	unbekannt	5	0	
Buchweizen	Deutschland	1	0	
Hirse	unbekannt	1	1	1,5
Getreideerzeugnisse	Frankreich	1	0	
Hülsenfrüchte	Italien	3	1	0,7
	Kanada	1	1	0,2
	unbekannt	8	1	0,4
	Türkei	9	6	0,1 bis 0,6
Ölsaaten	unbekannt	1	0	
	Türkei	1	0	
Nüsse	unbekannt	4	4	0,9 bis 3,7
Gewürze	unbekannt	13	4	0,7 bis 3
	Ungarn	1	0	
	USA	1	0	
	Syrien	1	1	1,4
Tee	China	1	0	
Gesamt konventionell		68	21 (31%)	0,1 bis 3,7

Während in 31 % der untersuchten konventionellen Lebensmitteln Rückstände an Phosphin nachweisbar waren, lag der Prozentsatz bei biologisch erzeugten Lebensmitteln mit 12 % deutlich niedriger.

Im ökologischen Landbau ist Phosphin jedoch nicht zugelassen, so dass hier auch nicht mit Rückständen zu rechnen ist. Auffällig war, dass die gefundenen Gehalte für konventionelle und ökologische Lebensmittel in der gleichen Größenordnung lagen. Dies deutet darauf hin, dass bei Bio-Ware entweder eine Vermischung mit konventioneller Ware stattgefunden hat oder eine nicht zulässige Anwendung erfolgt ist.

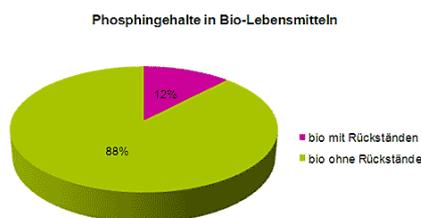


Abb. 2: Anzahl der Proben mit und ohne Phosphin-Rückstände in Bio-Lebensmitteln.

Die Untersuchungen werden fortgeführt.

Danksagung:

Wir danken Herrn Thomas Amrein, Coop Schweiz für seine Unterstützung und den konstruktiven fachlichen Austausch sowie für die Möglichkeit „last-minute“ an einem Methodvalidierungs-Ringversuch teilzunehmen.

Tabelle 4: Untersuchungsergebnisse auf Phosphin in Bio-Lebensmitteln

Lebensmittel	Herkunftsland	Anzahl Proben	Davon positiv	Gehalte (µg/kg)
Weizen	Deutschland	3	1	1,1
	Österreich	1	00	
Roggen	Deutschland	1	0	
Gerste	Deutschland	2	0	
Hafer	Deutschland	2	0	
Reis	unbekannt	5	1	0,35
Hirse	Österreich	1	0	
	unbekannt	1	0	
Hülsenfrüchte	China	2	0	
	Deutschland	2	0	
	Kanada	3	0	
	unbekannt	2	1	0,29
	Türkei	3	1	0,12
Ölsaaten	Deutschland	1	0	
	Kasachstan	1	0	
	ohne Angabe	3	0	
Gesamt Bio		33	4 (12%)	0,3 bis 1,1

Literatur:

[1] Richard Amstutz, Anton Knecht and Daniel Andrey: *Detection of phosphine residues in (organic) cereals, Mitteilungen aus Lebensmitteluntersuchung und Hygiene, Band 94, 6/2003, Seite 603-608*

[2] Wikipedia, *Magnesiumphosphid, Aluminiumphosphid, Phosphorwasserstoff*

[3] Wikipedia, *Begasungsmittel*

[4] www.umweltlexikon-online.de