

Pilotstudie zur Ursachenabklärung von **HEPA-Rückständen in Biogetreide**



Mirjam Schleiffer, Bernhard Speiser

09.09.2024

Erstellt im Auftrag von Bio Suisse



Research Institute of Organic Agriculture FiBL | Ackerstrasse 113 | Postfach 219
5070 Frick | Switzerland | Phone +41 62 865 72 72 | info.suisse@fibl.org | www.fibl.org

Inhalt

1. Einleitung	2
2. Hintergrund	3
2.1 Chemische Charakterisierung	3
2.2 Rückstände von HEPA in Getreide	3
2.3 Mögliche Ursachen von HEPA-Rückständen	4
3. Methodik	5
3.1 Expert*inneninterviews	5
3.2 Felduntersuchung	5
4. Resultate Felduntersuchung	7
5. Diskussion.....	9
5.1 Was wurde gefunden.....	9
5.2 Mögliche Ansätze zur Erklärung.....	10
6. Schlussfolgerungen und Empfehlungen.....	14
7. Literatur.....	16
8. Anhang.....	16

I. Einleitung

Im Jahr 2022 haben mehrere Firmen in der Schweiz Rückstände von 2- hydroxy ethyl Phosphonsäure (HEPA) in Biogetreide nachgewiesen. Betroffen waren unter anderem Hafer, Roggen, Dinkel und Weizen. Die Integrität der betroffenen Ware musste entsprechend abgeklärt werden, was zu Warenspernung und Verzögerungen in der Lieferkette geführt hat und hohe Kosten für die entsprechenden Unternehmen verursachte. Obschon HEPA nicht offiziell als Rückstand reglementiert ist (VPRH, SR 817.021.23), wird dessen Nachweis oftmals als Metabolit des chemisch-synthetischen Halmverkürzers Ethephon interpretiert. Es gibt jedoch Hinweise, dass auch andere Ursachen für HEPA-Befunde existieren, unter anderem ein natürliches Vorkommen des Stoffes. Ausserdem ist die Laboranalyse von HEPA anspruchsvoll und kann zu falschen Analyseergebnisse führen.

Daher gilt es abzuklären, welche anderen Ursachen HEPA-Befunde in Getreide haben können, um bei zukünftigen Rückstandsfällen die Abklärungen zu vereinfachen. Dieses Grundlagenpapier befasst sich mit den Hintergründen und möglichen Ursachen von HEPA-Befunden in Getreide und schlägt Massnahmen zum Umgang mit solchen Rückständen vor. Der weitere Bericht zeigt auf wie wir im Rahmen dieses Projekts eine Informationsgrundlage geschaffen haben, um eine Auswahl von Hypothesen zu möglichen Ursachen von HEPA zu prüfen. Die Hypothesen werden anschliessend in der Diskussion einzeln evaluiert. Abschliessend zeigen wir unsere Schlussfolgerungen auf und geben Empfehlungen für den Umgang mit HEPA-Rückständen in Biogetreide.

Die Studie wurde finanziert von Bio Suisse.

2. Hintergrund

2.1 Chemische Charakterisierung

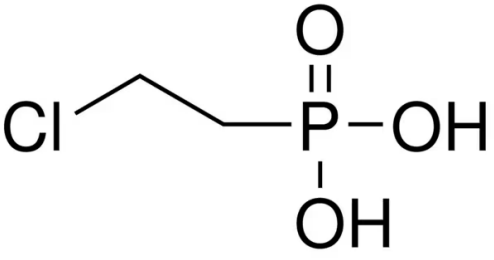
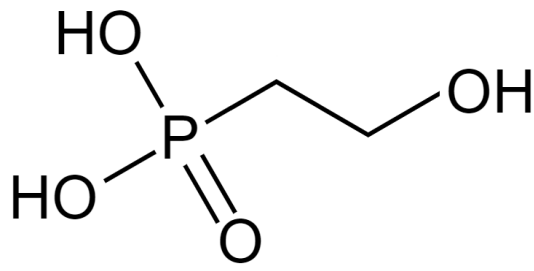
Ethephon

Ethephon ist die umgangssprachliche Bezeichnung von 2-Chlorethylphosphonsäure. Es wirkt als systemischer Regulator des Pflanzenwachstums. Bei Getreide hemmt er das Stengelwachstum und erhöht dadurch die Standfestigkeit. Ethephon wird zudem zur Beschleunigung des Reifungsprozesses von Ananas, Apfel, Paprika oder Tomate und zur Blüten- und Fruchtausdünnung im Apfelbau eingesetzt. Der Wirkstoff ist in der Schweiz zur Verwendung im Anbau von Äpfeln, Gerste, Roggen Triticale, Weizen, zugelassen (BLV, 2024). Für die Anwendung im Anbau von Hafer existiert keine Zulassung in der Schweiz. Ethephon ist gut löslich in Wasser und vielen organischen Lösungsmitteln. Es gilt als nicht persistent in Böden, kann aber unter bestimmten Bedingungen in Gewässern vorkommen. Es gibt Bedenken hinsichtlich seiner Toxizität für den Menschen, da es auf oralem Wege mäßig toxisch ist. (Lewis et al., 2016).

HEPA

HEPA ist eine Phosphonsäure, die aus Ethanol mit der Phosphongruppe in der 2-Position besteht. Der Stoff ist funktionell mit einer Phosphonsäure verwandt. HEPA entsteht unter anderem als Abbauprodukt von Ethephon (Lewis et al., 2016).

Tabelle 1. Übersicht zu IUPAC Bezeichnung und der Strukturformel von Ethephon und HEPA

Etephon 2-Chloroethylphosphonic acid	HEPA 2- hydroxy ethyl phosphonic acid
	

2.2 Rückstände von HEPA in Getreide

Basierend auf Analysedaten aus der Qualitätssicherung von verschiedenen Verarbeitern sind dem FiBL folgende Informationen über die Rückstandssituation von HEPA in Getreide bekannt:

Ein Betrieb berichtet von HEPA-Rückständen in Konzentrationen von 0.05 - 0.37 mg/kg in biologischem Weizen, Hafer, Mais, Buchweizen, Roggen und Dinkel. Wiederholt kamen Rückstände vor allem in Hafer, Weizen und Mais vor, die Rückstandskonzentrationen sind ähnlich verteilt. Diese Daten stammen aus internen Analysen von 2018-2022 und untersuchten Ursprungsprodukte aus mehreren Europäischen Ländern, jedoch nicht aus der Schweiz. Daten aus der Schweiz zeigen aber ein ähnliches Bild. Von einem weiteren Betrieb ist dem FiBL bekannt, dass HEPA sehr häufig in Proben von Biohafer, Bioweizen und Biodinkel vom Jahr 2021 gefunden wurde. Besonders die Haferproben waren häufig von HEPA-Rückständen betroffen und wiesen im Schnitt auch höhere Konzentrationen auf als die positiven Proben der beiden anderen Kulturen. Die Rückstandswerte für die drei Kulturen reichten von 0.22 bis 0.96 mg/kg (Hafer), 0.11 - 0.38 mg/kg (Weizen) und 0.056 - 0.09 mg/kg (Dinkel). Die Rückstandswerte für die drei Kulturen waren im genannten Betrieb im Jahr 2022 vergleichsweise etwas niedriger. Beide Betriebe haben HEPA nie gleichzeitig mit Ethephon nachgewiesen. Alle genannten HEPA-Rückstände in Bioprodukten lagen unter dem Rückstandshöchstgehalt für Ethephon in Getreideprodukten von 1 mg/kg (VPRH, SR 817.021.23). Über die Rückstandssituation in konventionellem Getreide liegen dem FiBL keine Daten vor.

Neben Befunden in Getreide wird HEPA häufig auch bei Ananas, Apfelsaftkonzentrat, Birnen, Kulturpilzen, Wildpilzen, Paprika, Chilis und Tafeltrauben nachgewiesen.

2.3 Mögliche Ursachen von HEPA-Rückständen

Die wiederholt positiven Rückstandsbefunde von HEPA in Biogetreide ohne gleichzeitigen Nachweis von Ethephon lassen vermuten, dass noch andere Eintragswege die HEPA-Rückstände in Biogetreide verursachen können. Basierend auf Vorgesprächen mit Vertreter*innen aus der Forschung, Industrie, Vollzug, Bio Suisse und FiBL haben wir mehrere Hypothesen identifiziert, welche die wiederholt auftretenden HEPA-Befunde in Biogetreide erklären könnten:

- Metabolit von Ethephon
- Metabolit von Ethylenoxid
- Natürliches Vorkommen (im Boden oder in Gülle/Mist)
- Fehler in der Analytik, verursacht durch Matrixinferenzen oder schlechte Empfindlichkeit der Methode (abhängig von Chromatographie und Selektivität)

3. Methodik

3.1 Expert*inneninterviews

Um eine Übersicht zum aktuellen Wissensstand rund um HEPA-Rückstände in Lebensmitteln und der Umwelt und das Verhalten des Stoffes zu erhalten, wurden leitfadengestützte Interviews mit Expert*innen aus Wissenschaft, Analytik, Industrie und Vollzug durchgeführt. Inhalt der Interviews waren die unterschiedlichen Hypothesen zu möglichen Ursachen für HEPA-Rückstände in Biogetreide.

Von März bis April 2023 führte das FiBL acht Interviews mit Expert*innen von jeweils 1 – 1.5 Stunden Dauer durch. Die Erkenntnisse aus den Interviews fliessen in die Abwägung der Ursachenhypothesen in der Diskussion ein.

3.2 Felduntersuchung

Basierend auf den Erkenntnissen aus den Expert*inneninterviews, wurde eine Felduntersuchung konzipiert. Diese fand im ersten Halbjahr von 2023 statt.

Versuchsdesign

Im Fokus der Felduntersuchung standen die Kulturen Hafer und Weizen aus biologischem Anbau. Biohafer wurde aufgrund häufiger und hoher HEPA-Rückstände gewählt, Bioweizen wegen seiner wirtschaftlichen Bedeutung als Getreidekultur und vergangenen HEPA-Rückständen. Drei Betriebe im Kanton Jura, die in den vergangenen Jahren von HEPA-Rückständen betroffen waren, wurden ausgesucht: ein Betrieb mit Hafer und zwei mit Weizen.

Um die verschiedenen Ursachenhypothesen abzuklären, wurden während zwei Feldbegehungen am 21.4.2023 und 29.6.2023 diverse Proben entnommen, mit Fokus auf repräsentativer Probenahme. Tabelle 2 gibt die zeitliche Abfolge der Probenahme und Abbildung 1 bietet Impressionen zum Prozess. Boden und Pflanzenproben wurden in einem X-Layout entlang der Parzelle entnommen. Das Bodenmaterial wurde in sauberen Behältern gemischt und anschliessend eine Probe abgepackt. Bei der zweiten Begehung wurden Getreidepflanzen in Stängel und Ähre aufgeteilt und separat analysiert. Die Strohproben wurden von mehreren Ballen entnommen, wobei eigenes und zugekauft Material gemischt wurde. Mistproben wurden an mehreren Stellen des Misthaufens entnommen und gemischt. Alle erwähnten Proben wurden in Safetybag Beuteln verpackt und beschriftet. Gülleproben wurden nach umrühren aus dem Gülleloch mit Hilfe eines Gohns entnommen.

Tabelle 2. Überblick zur zeitlichen Abfolge der Probenahme und dem entnommenen Material

Probenmaterial	Erste Feldbegehung (April 2023)	Zweite Feldbegehung (Juni 2023)	Nach der Ernte (Beprobung durch Landwirt*in)
Boden	X		
Gülle	X		
Mist	X		
Stroh 22	X		
Stroh 23			X
Jungpflanze 23	X		
Getreidestängel 23		X	
Getreideähren 23		X	
Getreidekorn			X

Nach der Ernte haben die Landwirt*innen zusätzlich noch jeweils eine Probe des Erntematerials und des Strohs der untersuchten Parzellen eingeschickt.

Das Probematerial wurde gekühlt verpackt zur Analyse in ein spezialisiertes Labor geschickt (Labor Friedle, Tiengen DE). Die Proben wurden basierend auf der polaren Multimethode QuPPE auf Ethephon und 2-Hydroxyethylphosphonsäure (HEPA) analysiert. Die Bestimmungsgrenze lag bei 0,02 mg/kg. Zusätzlich ist Phosphonsäure mit einer Einzelmethode analysiert worden, die Resultate für Phosphonsäure werden in einem anderen Bericht dargestellt.

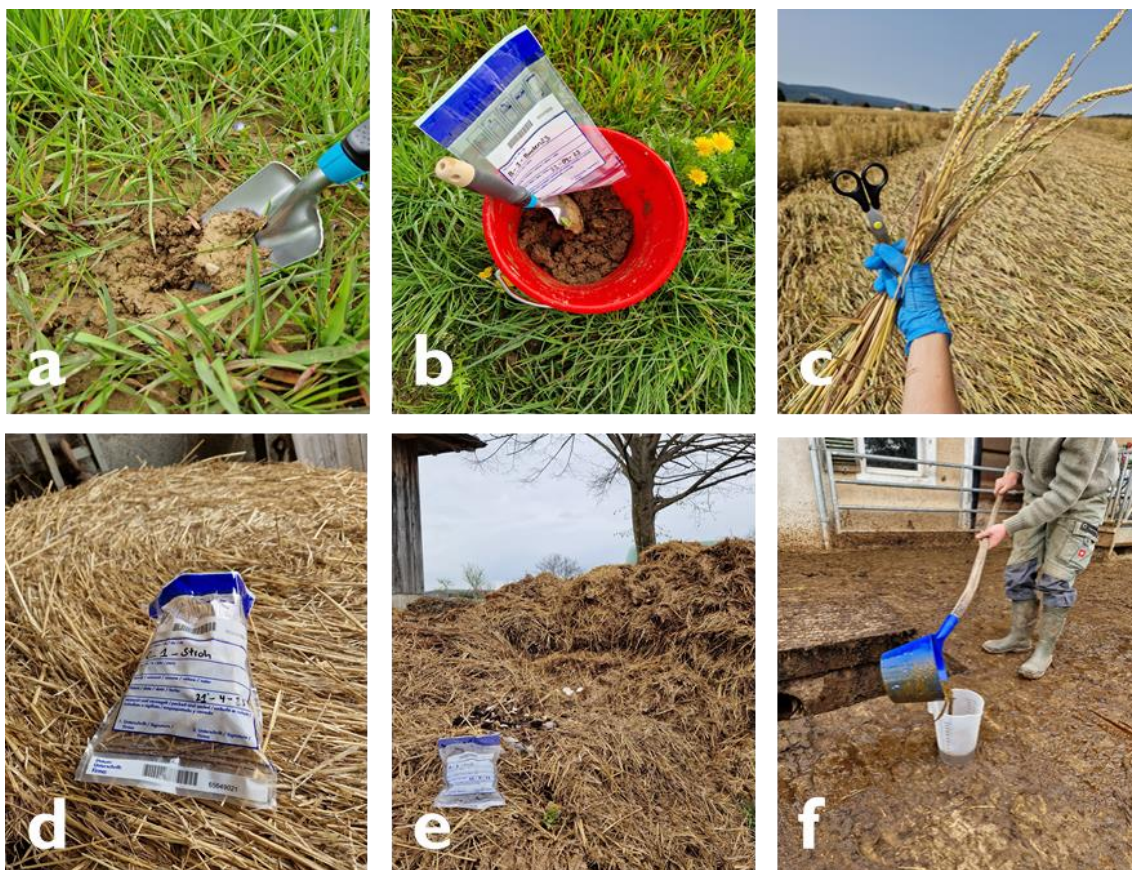


Abbildung 1. Einblick in die Probenahme im Rahmen der Felduntersuchung. Die Bilder zeigen das Vorgehen zur Beprobung von Boden (a und b), Getreidepflanzen (c), Stroh (d), Mist (e) und Gülle (f). **Laboranalyse**

4. Resultate Felduntersuchung

Abbildung 2 gibt einen Überblick zu den Analyseergebnissen. Die Säulen stellen gesicherte HEPA-Befunde dar, wobei Befunde über der Bestimmungsgrenze (0.02 mg/kg) mit satten Farben gefüllt sind. In zwei Fällen (einmal Mist und einmal Stroh vom Jahr 2022) wurde HEPA unter der Bestimmungsgrenze von 0.02 mg/kg nachgewiesen. In diesen Fällen gilt die Substanz als gesichert nachgewiesen, konnte aber nicht quantifiziert werden. Diese Befunde wurden mit transparenten Säulen für den Wert 0.02 dargestellt. Die Kreuze stellen Proben dar in welchen kein HEPA nachgewiesen werden konnte. Das untersuchende Labor ist spezialisiert auf die Analytik hochpolarer Substanzen. Daher schätzen wir die Laborergebnisse zu den HEPA-Rückständen als zuverlässig ein.

In allen Gülle- und Mistproben wurde HEPA nachgewiesen mit Mittelwerten von 0.89 mg/kg respektive 0.13 mg/kg. Dabei sind die Rückstandswerte im Durchschnitt in der Gülle höher als im Mist. Auffallend war ein besonders hoher HEPA Wert in der Gülle des Betriebs A von 2.1 mg/kg. Die Güllewerte in Betrieb B und C sind mit 0.11 und 0.45 mg/kg deutlich niedriger im Vergleich. Die Gülle stammt bei allen Betrieben aus der

Rinderhaltung. Der eingesetzte Mist ist je nach Betrieb unterschiedlich zusammengesetzt, enthält jedoch Rindermist bei allen Betrieben. Betrieb A mischt zusätzlich noch Hühnermist und Betrieb B Pferdemit bei. Die Gülle ist bei allen Betrieben auch auf dem untersuchten Feld eingesetzt worden.

In keiner der untersuchten drei Bodenproben war HEPA nachweisbar.

In allen drei Strohproben vom April wurde HEPA nachgewiesen. Dieses Stroh bildet das Pflanzenmaterial des Jahres 2022 ab. Zwei der drei Betriebe setzen ausschliesslich eigenes Stroh ein. Betrieb B mischt das eigene Stroh mit zugekauftem Stroh aus Schweizer Extensioanbau. HEPA wurde in keiner Probe von grünem Pflanzenmaterial gefunden, weder in Jungpflanze, dem Getreidestängel noch der Getreideähre. Auch im Stroh 2023 wurde kein HEPA nachgewiesen. Dies ist ein Hinweis, dass sich das Stroh und folglich auch das Pflanzenmaterial vom 2022 von jenem aus 2023 unterscheidet.

In Getreidekörnern des Jahres 2022 wurde HEPA gemäss verschiedenen Verarbeitern regelmässig gefunden. Auch von Hafer und Weizenerzeugnissen der hier untersuchten Betriebe konnte HEPA in Getreide aus der Ernte 2021 nachgewiesen werden. In den beiden Proben aus der Ernte 2023 konnte jedoch kein HEPA nachgewiesen werden. Es bleibt offen, welche Faktoren die Unterschiede in der Ernte 2021 und 2022 im Vergleich zu den Proben von 2023 verursacht haben.

In keiner der untersuchten Proben wurde Ethephon nachgewiesen. Dies deutet wir als starken Hinweis, dass HEPA auch unabhängig von Ethephon in der Umwelt vorkommt.

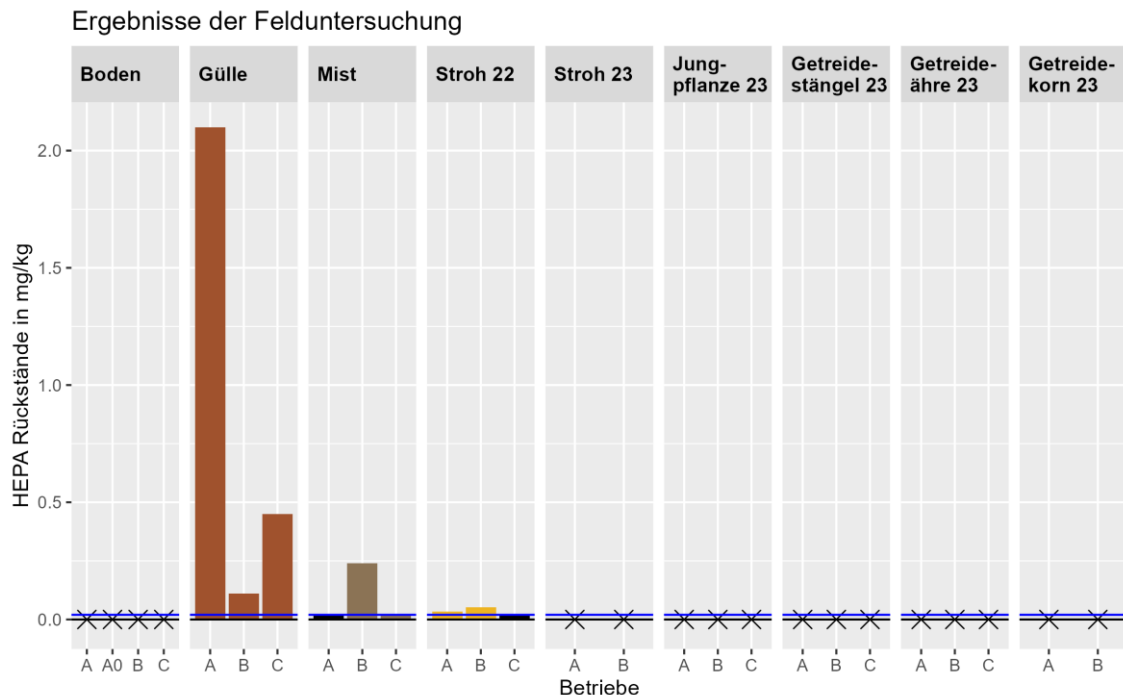


Abbildung 2. Laborergebnisse der untersuchten Probematerialien von den drei Betrieben (A, B, C). Die Säulen stellen HEPA-Befunde dar, wobei Befunde über der Bestimmungsgrenze von 0.02 mg/kg (blaue Linie) mit satten Farben gefüllt sind und Befunde darunter schwarz eingefärbt sind. Die Kreuze stellen Proben dar in welchen kein HEPA nachgewiesen werden konnte. Auf dem Betrieb A wurden Bodenproben von zwei Feldern genommen (A und A0).

5. Diskussion

5.1 Was wurde gefunden

In der Felduntersuchung auf drei Getreidebetrieben im Kanton Jura während der Anbauperiode von 2023 konnten wir HEPA mit einer grossen Variabilität in allen untersuchten Gülle- und Mistproben nachweisen. Zudem beobachten wir Unterschiede in HEPA-Befunden zwischen den Jahren. Beispielsweise enthielten alle Strohproben vom Jahr 2022 HEPA, die Strohproben vom Jahr 2023 jedoch nicht. Auch das Erntegut vom Jahr 2022 war bei einigen der untersuchten Betriebe betroffen. Die Getreidekörner der Ernte des Jahres 2023 enthielten kein HEPA. Weiterhin konnte HEPA weder in Böden noch in grünem Pflanzenmaterial nachgewiesen werden. In keiner der 26 untersuchten Proben wurde Ethephon nachgewiesen.

Die Datengrundlage für diese Felduntersuchung beschränkt sich auf 26 Proben von drei Betrieben. Es handelt sich somit um eine Pilotstudie, welche wichtige Hinweise gibt, jedoch keine generellen Aussagen über Korrelationen zwischen Parametern oder signifikante Befunde ermöglicht. Um ein vertieftes Verständnis über die Dynamiken des Phosphorkreislaufes zu erhalten, müssten grossangelegte Studien durchgeführt werden mit mehrjährigen Versuchen auf einer Vielzahl von Betrieben. Dies übersteigt den

Rahmen der vorliegenden Untersuchung bei Weitem. Trotzdem lassen sich basierend auf den Befunden der Felduntersuchung und den Expert*inneninterviews einige Schlüsse zu den möglichen Ursachen von HEPA-Befunden in Biolebensmitteln ziehen. Diese werden nachfolgend aufgezeigt.

5.2 Mögliche Ansätze zur Erklärung

Nachfolgend werden die möglichen Ursachenhypothesen für HEPA-Rückstände in Biolebensmitteln beleuchtet. Jede Ursachenhypothese wird mit Hilfe der Erkenntnisse aus der Felduntersuchung und den Expert*inneninterviews eingeordnet.

These 1: Metabolit von Ethephon

Diese Hypothese leitet sich aus der Tatsache ab, dass HEPA als Metabolit aus Ethephon entstehen kann. Sie geht jedoch über die offizielle Rückstandsdefinition von Ethephon hinaus. Eingesetzt wird Ethephon gemäss Fachpersonen v.a. im Anbau von Gerste und bei intensiv geführtem Roggen. Im Weizenanbau wird Ethephon kaum eingesetzt (persönliche Mitteilung A. Distel, 2022). Im Anbau von Hafer ist Ethephon nicht zugelassen (BLV, 2024). Ethephon baut sich im Boden zu Ethylen, CO₂ und HEPA ab (Bayer AG, 2017). Der EFSA Review für Ethephon kommt zum Schluss, dass nach einer Anwendung bei Getreide die Rückstände von Ethephon und HEPA ähnlich hoch sind (EFSA, 2008). In den Körnern der Folgekulturen (einschliesslich Weizen) wurden nur sehr geringe Rückstände von Ethephon und HEPA gefunden (keine Mengenangabe).

Weder die HEPA-Befunde in Biogetreide, welche dem FiBL von den erwähnten Getreideverarbeitern bekannt sind, noch die 26 Proben dieser Felduntersuchung, enthielten Rückstände von Ethephon. Zudem gab es HEPA-Rückstände in Kulturen, in welchen Ethephon kaum eingesetzt wird oder gar nicht erlaubt ist (wie beispielsweise im Hafer). **Aus diesen Gründen scheint es uns unwahrscheinlich, dass das in dieser Studie gefundene HEPA ein Metabolit von Ethephon ist (und damit auf einen unerlaubten Einsatz zurückgeht).**

Bei Vermutung auf Kreuzkontamination oder Verunreinigung sollte diese Ursachenhypothese separat – nach gängigen Vorgehensschemen – geprüft werden.

These 2: Metabolit von Ethylenoxid

Eine zweite Hypothese wäre, dass HEPA als Metabolit aus Ethylenoxid entstehe. Diese Hypothese basiert auf der (bisher nicht bewiesenen) Überlegung, dass Ethylenoxid einerseits eine der Vorstufen von Ethephon ist und andererseits Ethephon zu Ethylen abgebaut wird. Eine Fachexpert*in aus der Analytik schliesst nicht aus, dass Ethylenoxid sich durch eine Reaktion mit Salzen der Ware in 2 – Chlorethanol (NaCl) und möglicherweise HEPA aufspaltet. Es bleibt jedoch unklar, ob diese Reaktion sterisch möglich ist. Falls ja, müsste auch Phosphonsäure und 2- Chlorethanol neben HEPA nachweisbar sein.

Theoretische Voraussetzung für diese Ursache wäre eine Ethylenoxid-Anwendung in der Lagerhaltung. Jedoch ist Ethylenoxid als Begasungsmittel in der Schweiz und der EU nicht zugelassen. Zudem müsste eine Begasung mit einem nicht-erlaubten Wirkstoff bei der Bio-Kontrolle der Lagerhalter auffallen. Weiterhin käme für diese These theoretisch auch eine Kreuzkontamination in Frage. Dies schätzen wir aber als eher unwahrscheinlich ein, da die mit Ethylenoxid begasten Produkte sicher nicht in den gleichen Anlagen verarbeitet werden wie Getreideprodukte.

Aus diesen Gründen erscheint uns diese zweite Ursachenhypothese für die HEPA-Befunde in Biogetreide als sehr unwahrscheinlich.

These 3: Natürliches Vorkommen

Unterschiedliche Quellen weisen auf ein natürliches Vorkommen von HEPA oder anderen reduzierten Phosphor-Verbindungen hin. Phosphonate wurden in verschiedenen Umweltkompartimenten (Seen, Bäche, Sümpfe und Abwasser) gefunden (Nader et al., 2023). Ausserdem belegen mehrere wissenschaftliche Studien, dass 1-10% aller mikrobiellen Abstammungslinien reduzierte P-Moleküle verstoffwechseln können. Das weist auf eine Quelle von reduzierten P-Molekülen (wie Phosphonat und folglich theoretisch auch HEPA) in der Umwelt hin (Pasek, 2019; Metcalf und van der Donk, 2009). Zudem gibt es Hinweise, dass HEPA durch Bakterien der Gattung *Streptomyces* synthetisiert wird (Hammerschmidt 1992). Weiterhin deuten Studien über den natürlichen Phosphorkreislauf darauf hin, dass die Bildung von reduzierten Phosphor-Verbindungen wie Phosphonate unter anaeroben oder sauren Bedingungen begünstigt wird. Wie Abbildung 3 zeigt, wird das Phosphit (HPO_3^{2-}) zur dominierenden Phosphor-Verbindung in einer stärker reduzierenden Umgebung, daraus könnten Phosphonate entstehen (Pasek, 2008). Wissenschaftler*innen vermuten, dass Phosphonat, welches von Mikroorganismen unter anaeroben Bedingungen produziert wird, in aeroben Umweltkompartimenten über längere Zeiträume verbleiben kann und für die Pflanzenassimilation verfügbar wird (Nader et al., 2023). Phosphonat wird von Pflanzen über die gleichen Mechanismen aufgenommen wie Phosphat. Dies passiert v.a. unter Bedingungen des «Phosphat-Hunger» (engl: phosphate starvation), also wenn wenig oder kein Phosphat in der Umwelt verfügbar ist (Pasek, 2019).

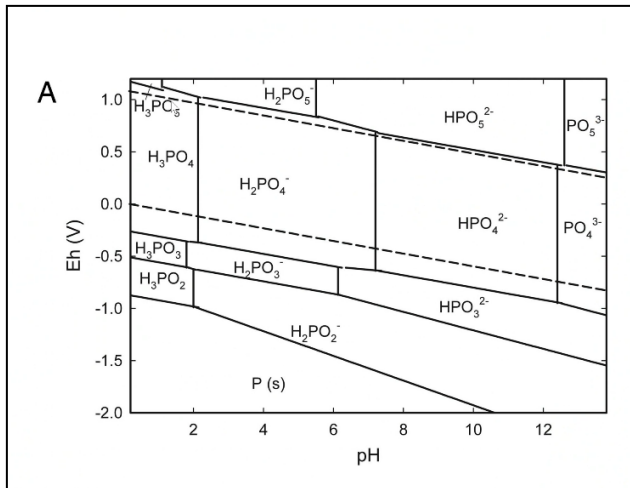


Abbildung 3. Thermodynamisches Stabilitätsdiagramm (Eh-pH-Diagramm) für verschiedene P-Verbindungen. (Quelle: Pasek, 2008)

Reduzierende Bedingungen existieren unter anderem in den sauren und teilweise anaeroben Bedingungen im Verdauungstrakt. Mehrere Untersuchungen haben HEPA in den Exkrementen von Hoftieren nachgewiesen. Eine Studie des Chemischen und Veterinäruntersuchungsamt Stuttgart (CVUA) hat Gülle von Kühen, Schafen und Pferden (aus Biobetrieben) analysiert. Alle Proben enthielten HEPA (höchste Konzentration in Kuhgülle mit 1,3 mg/kg) (CVUA, 2023). Die Autor*innen folgern, dass Gülle von Wiederkäuern vermutlich von Natur aus HEPA enthält (EURL-SRM, 2023).

Ausserdem verfügt das FiBL über Untersuchungsergebnisse des Labor Friedle, welche diese Befunde stützen. Dieses hat in 23 Proben Schweineurin von drei unterschiedlichen landwirtschaftlichen Betrieben (einmal Bio und zwei konventionelle Betriebe) HEPA untersucht. In 20 dieser Proben konnte HEPA nachgewiesen werden. Tabelle 3 bietet eine Übersicht der Ergebnisse. Auch in 7 von 11 Humanurinproben wurde HEPA nachgewiesen. Auffällig ist, dass in den Proben vom Biobetrieb höhere Konzentrationen an HEPA nachweisbar sind (Mittelwert: 0.12 mg/kg). Warum diese Unterschiede existieren bleibt offen, jedoch ist auch zu berücksichtigen, dass sich diese Beobachtung auf eine sehr kleine Anzahl untersuchter Betriebe stützt.

Tabelle 3. Übersicht zu den Analyseergebnissen der Labor Friedle GmbH von 23 Proben Schweineurin und 11 Proben Humanurin.

Probematerial	Anzahl Proben	Konzentration HEPA	
		Mittelwert [mg/kg]	Median [mg/kg]
Schweineurin BIO	8	0.116	0.109
Schweineurin Betrieb Konventionell 1	6	0.002	0.002
Schweineurin Betrieb Konventionell 2	10	0.013	0.007
Humanurin	11	0.002	0.001

Basierend auf diesen Erkenntnissen schätzen wir es als sehr wahrscheinlich ein, dass HEPA natürlich gebildet werden kann und in Gülle oder Mist vorkommt. HEPA könnte sich insbesondere unter anaeroben oder sauren Bedingungen bilden, welche unter anderem im Verdauungstrakt von Nutztieren herrschen. Da der Biolandbau primär mit Mist oder Gülle düngt, könnte so das natürlich gebildete HEPA auch ins Feld kommen. Der Nachweis für den Übergang von HEPA aus Mist oder Gülle ins Endprodukt war nicht Teil dieser Studie, erscheint uns aber plausibel.

These 4: Störpeaks in Analytik

HEPA ist eine hochpolare Substanz. Von der Analytik anderer hochpolarer Pestizide ist bekannt, dass natürlich vorkommende Substanzen (beispielsweise 2-Amino-3-Phosphon-Propionsäure) Störpeaks verursachen können (siehe Zoller et al. 2018). Ähnliche Mechanismen wären auch für die Analyse von HEPA denkbar. Diese Hypothese abzuklären, liegt jedoch nicht im Kompetenzbereich des FiBL.

Da unterschiedliche Laboratorien wiederholt HEPA in Biogetreide nachwiesen, erscheint es uns als wenig plausibel, dass all diese Fälle durch Störpeaks verursacht wurden (siehe Seite 4).

6. Schlussfolgerungen und Empfehlungen

Basierend auf den Erkenntnissen aus dieser Pilotstudie ziehen wir folgende Schlüsse zu den Ursachen von HEPA-Rückständen in Biogetreide:

- Es ist **unwahrscheinlich**, dass die HEPA-Rückstände durch den Einsatz von Ethephon verursacht wurden, da Ethephon in konventionellem Weizen kaum eingesetzt und in Hafer nicht zugelassen ist. In keiner der uns bekannten Biogetreideproben wurden gleichzeitig HEPA und Ethephon nachgewiesen (siehe These 1). Dazu kommt, dass der Einsatz eines Halmverkürzers optisch erkennbar wäre und somit bei der Kontrolle auffallen könnte.
- Es ist **sehr unwahrscheinlich**, dass HEPA auf den unerlaubten Einsatz des in der Schweiz und der EU nicht zugelassenen Begasungsmittels Ethylenoxid hinweist (siehe These 2).
- Es ist **plausibel**, dass HEPA im Verdauungstrakt von Tieren natürlich gebildet wird, über Mist und Gülle ins Feld gelangt und vom Getreide aufgenommen wird (siehe These 3).
- Wir finden es **wenig plausibel**, dass die wiederholten HEPA-Rückstandsfälle aus unterschiedlichen Laboratorien alle durch Störpeaks verursacht wurden (siehe These 4).

Folglich sehen wir bei den HEPA-Befunden in Biogetreide der vergangenen Jahre keinerlei Hinweise auf eine Nicht-Einhaltung der Produktionsvorschriften im Biolandbau. Diese Folgerung wird durch unsere Befunde in Mist und Gülle, Analysen des CVUA Stuttgart und den HEPA-Befunden im Schweineurin des Labor Friedle gestützt. Zudem bestätigen wissenschaftliche Studien, dass reduzierte Phosphor-Verbindungen in der Umwelt natürlich vorkommen und dass die sauren und teilweise anaeroben Bedingungen im Verdauungstrakt die Bildung von Phosphit und dadurch Phosphonaten begünstigen. Diese können in der Umwelt bestehen bleiben und von Pflanzen aufgenommen werden.

Die grossen Unterschiede der HEPA-Befunde zwischen den Jahren könnten durch unterschiedliche Witterungsbedingungen erklärt werden, die den Abbau oder die Aufnahme der Phosphorverbindungen in ausgebrachtem Mist und Gülle beeinflussen. Auf welche Weise Parameter wie Bodenfeuchtigkeit oder Temperatur diesen Prozess beeinflussen, ist jedoch nicht bekannt. Generell kann aber ausgesagt werden, dass vernässte Böden die Entstehung anaerober Bodenregionen begünstigen.

Basierend auf diesen Abklärungen kommen wir zum Schluss, dass bei HEPA-Befunden in Biogetreide natürliche Ursachen plausibel sind, während uns der unerlaubte Einsatz von Ethephon unwahrscheinlich scheint. Wir empfehlen, bei der Abklärung zukünftiger Rückstandsfälle mit HEPA diesem Umstand Rechnung zu tragen. Allerdings basieren unsere Schlussfolgerungen auf Plausibilitätsüberlegungen und nicht auf eindeutigen Beweisen. Es liegt im Ermessen der Vollzugsorgane, welche Abklärungen sie im Einzelfall weiter für sinnvoll und notwendig halten.

Danksagung

Wir bedanken uns bei den Getreideverarbeitungsbetrieben für das Teilen der Analysedaten und den Landwirt*innen für die Zusammenarbeit. Dank gilt ausserdem den Expert*innen für den offenen Austausch, unter anderem Michelangelo Anastassiades (CVUA Stuttgart), Martin Blaser (Swissmill), Hansueli Brassel (Biofarm), Mathias Christen (FiBL), Albrecht Friedle (Labor Friedle GmbH), Norbert Fuchsbauer (Hipp), Tobias Gelencsér (FiBL), Athanasios Nitsopoulos (Labor Friedle GmbH), Matthew Pasek (University of South Florida), Daniela Rechsteiner (Coop Zentrallabor), Ann-Kathrin Schäfer (CVUA Stuttgart), Andreas Schürmann (Kantones Labor Zürich) und Rolf Schweizer (bio.inspecta). Besonderer Dank gilt dem Labor Friedle GmbH, welches massgeblich zum Gelingen dieser Studie mit fachkundiger Beratung und dem Austausch von Daten beigetragen hat.

Weiterhin danken wir Bio Suisse für die Finanzierung dieser Studie.

7. Literatur

- Bayer AG, 2017. Summary of the fate and behaviour in the environment for Ethephon. M-544744-02-2
- Bundesamt für Lebensmittelsicherheit und Veterinärwesen (BLV),. (2024, März 2). *Pflanzenschutzmittelverzeichnis*. <https://www.psm.admin.ch/de/produkte>
- CVUA, 2023. Residue Findings of QuPpe-Compounds in Samples of Plant Origin from the German Market in 2022. https://www.eurl-pesticides.eu/userfiles/file/EurlSRM/EurlSrm_residue_findings_QuPpe-Compounds2022.pdf
- EU Reference Laboratory for Pesticides Requiring Single Residue Methods (EURL-SRM). (2023). *Residue Findings of QuPpe-Compounds in Samples of Plant Origin from the German Market in 2022*. <https://www.eurl-pesticides.eu>
- Hammerschmidt, F. (1992). Biosynthese von Naturstoffen mit einer P-C-Bindung, IX. Synthese und Einbau von (S)- und (R)-2-Hydroxy-[2-2H1]ethylphosphonsäure in Fosfomycin durch *Streptomyces fradiae*. *Liebigs Annalen der Chemie*, 1992(6), 553–557. <https://doi.org/10.1002/jlac.199219920196>
- Lewis, K. A., Tzilivakis, J., Warner, D. J., & Green, A. (2016). *An international database for pesticide risk assessments and management*. Human and Ecological Risk Assessment: An International Journal. **22**(4), 1050-1064. DOI: [10.1080/10807039.2015.1133242](https://doi.org/10.1080/10807039.2015.1133242)
- Metcalf, W. W., & van der Donk, W. A. (2009). Biosynthesis of Phosphonic and Phosphinic Acid Natural Products. In *Annual Review of Biochemistry* (Bd. 78, Nummer Volume 78, 2009, S. 65–94). Annual Reviews. <https://doi.org/10.1146/annurev.biochem.78.091707.100215>
- Nader, W., Zahm, A., & Jaschik, J. (2023). Phosphonic acid in plant-based food and feed products – Where does it come from? *Food Control*, 150, 109701. <https://doi.org/10.1016/j.foodcont.2023.109701>
- Pasek, M. A. (2008). Rethinking early Earth phosphorus geochemistry. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 105(3), 853–858. <https://doi.org/10.1073/pnas.0708205105>
- Pasek, M. (2019). A role for phosphorus redox in emerging and modern biochemistry. *Biocatalysis and Biotransformation • Bioinorganic Chemistry*, 49, 53–58. <https://doi.org/10.1016/j.cbpa.2018.09.018>
- Verordnung des EDI über die Höchstgehalte für Pestizidrückstände in oder auf Erzeugnissen pflanzlicher und tierischer Herkunft, vom 16. Dezember 2016 (VPRH, SR 817.021.23)
- Zoller, O., Rhyn, P., Rupp, H., Zarn, J. A., & Geiser, C. (2018). Glyphosate residues in Swiss market foods: Monitoring and risk evaluation. *Food Additives & Contaminants: Part B*, 11(2), 83–91. <https://doi.org/10.1080/19393210.2017.1419509>

8. Anhang

Leitfaden für die Expert*inneninterviews

Leitfaden Expert*innen Interviews

Ursachenabklärung für HEPA und Phosphonsäure Rückstände in Biolebensmitteln

Unten sind die abzuklärenden Fragen im Rahmen der Expert*innen-Interviews aufgelistet. Die Fragenblöcke sind auf die Expertise der befragten Person auszuwählen.

Name Expertin:

Datum:

Abmachung betreffend Vertraulichkeit:

Fragenblock 1: Natürliche Synthese HEPA

Halten Sie es für plausibel, dass HEPA unter natürlichen Bedingungen gebildet wird?		
1.1		
Falls ja: In welchen Umweltkompartementen könnte das stattfinden? (HEPA)		
1.2	Boden (Staunässe)	
	Gewässer	
	Pflanzen (Bakterienknöllchen, Mykorrhiza, Getreideähre)	
	Luft	

	Tiere (Verdauungstrakt) Sind Ihnen Befunde von HEPA oder Phosphonsäure in Hofdüngern (Gülle, o.,ä.) bekannt?	
Können Sie den Mechanismus und die dafür benötigten Bedingungen genauer beschreiben?		
1.3		
Halten Sie es für plausibel, dass HEPA in relevanten Konzentrationen natürlich gebildet wird um zu messbaren Rückständen in Lebensmitteln zu führen?		
1.4		

Fragenblock 2: Natürliche Synthese Phosphonsäure

Halten Sie es für plausibel, dass Phosphonsäure unter natürlichen Bedingungen gebildet wird?		
2.1		
Falls ja: In welchen Umweltkompartementen könnte das stattfinden? (Phosphonsäure)		
2.2	Boden	
	Gewässer	
	Pflanzen	
	Luft	
	Tiere	
Können Sie den Mechanismus und die dafür benötigten Bedingungen genauer beschreiben?		
2.3		

	Halten Sie es für plausibel, dass Phosphonsäure in relevanten Konzentrationen natürlich gebildet wird um zu messbaren Rückständen in Lebensmitteln zu führen?
2.4	

Fragenblock 3: Zusammenhang HEPA und Phosphonsäure

	Inwiefern ähnelt sich das Verhalten von HEPA und Phosphonsäure in der Umwelt?
3.1	
	Könnte es einen Zusammenhang zwischen HEPA und Phosphonsäure-Rückstände in Biolebensmitteln geben?
3.2	

Fragenblock 4: Anwendung

	Haben Sie eine Vermutung wie lange HEPA nach einer Ethephonanwendung noch im Boden nachweisbar ist?
4.1	

Fragenblock 5: Laboruntersuchung

	Was ist bei der Analytik von HEPA in pflanzlichen Lebensmitteln mit Hilfe der QuPPE Methode zu beachten? Was wären Erklärungen für fehlerhafte Ergebnisse?
5.1	

Fragenblock 6: weitere Fragen

Wir vermuten, dass HEPA Rückstände in Biolebensmittel ein Hinweis auf eine natürliche Synthese von Bakterien, Störpeaks in der Analytik oder Düngermittel (Gülle) sein können. Sie können natürlich auch ein Produkt einer Ethephon-Anwendung sein.

Haben Sie noch eine andere Hypothese, woher HEPA Rückstände stammen könnten?

6.1

Gibt es sonst noch etwas, das Sie zum Thema anmerken möchten?

6.2

Möchten Sie über die Ergebnisse der Untersuchung informiert werden?

6.3

Herzlichen Dank!