

Probenahme und Rückstandsanalysen im Detailhandel – Vorgehen bei COOP

Thomas Amrein

Leiter Spurenanalytik, Coop Zentrallabor, Pratteln

FiBL, Frick, 19.9.2012

Agenda

- Welche Proben analysieren?
- Auf welche Wirkstoffe untersuchen?
- Probenahme: Was ist wichtig?
- Nachverfolgung
- Fallstricke
- Bildstrecke

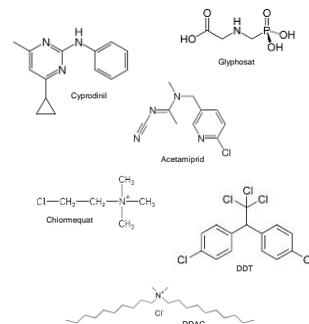
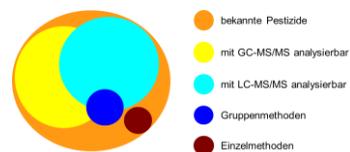
Welche Proben analysieren?

- **Risiko-orientiertes Vorgehen!**
- Heikle Kulturen: Salate (Jan-März)
Erdbeeren, Himbeeren, Brombeeren
Trauben
"Exoten" (z.B. Chilis)
Wein
- Wo strikte Trennung von Warenströmen erschwert ist (bio vs konventionell)
→ z.B. Getreide (Transport, Silos, Mühlen)
- Saison & Klima berücksichtigen
→ rollende Planung
- Herkunft berücksichtigen
→ Bsp.: asiatische Ware ist oft stärker belastet
- Analysenfrequenz mit Umsatz-Volumen abstimmen
- Bedeutung von Label oder Gütesiegel
→ Gemessen an den Rückständen werden Bio-Proben stark überproportional untersucht!
- Aktuelle Meldungen, z.B. RASFF
<https://webgate.ec.europa.eu/rasff-window/portal/>
- Erfahrungswerte



Auf welche Wirkstoffe untersuchen?

- Es gibt über 1000 verschiedene Pestizide.
- Nicht alle Wirkstoffe sind mit den gleichen Methoden erfassbar.
→ Multimethoden vs. Spezialmethoden (Einzelmethoden)
- Es werden idR kaum mehr als 250 verschiedene Wirkstoffe gefunden. → Es können und müssen nicht alle 1000 Wirkstoffe untersucht werden.
- **Multimethode:** Pestizid-Screening auf mehrere hundert Wirkstoffe als gute & solide Basis.
Analysentechnik: GC-MS/MS + LC-MS/MS sind beide nötig!
- **Spezialmethoden:** Chlormequat, Fosetyl AI, Glyphosat, Ethephon, PH₃, Dithiocarbamate, ...
Auf begründeten Verdacht hin sinnvoll und wichtig.
- **Fungizide** und **Insektizide** haben grösste Bedeutung bei konventionellen Proben. Herbizide sind idR von geringerer Bedeutung (wenig Rückstände).
neu: quaternäre Ammoniumverbindungen (Desinfektionsmittel)



Auf welche Wirkstoffe untersuchen? → Raster vom FiBL

Tabelle 1: Empfohlenes Analysenspektrum für einzelne Produktgruppen. xx: Analysen von grosser Bedeutung; x: Analysen von mittlerer Bedeutung; (x) Analysen von geringer Bedeutung

Produkt (gruppe)	Pestizid-Screening (Multi-Methoden)	Nachweis von Einzelsubstanzen:											
		Glyphosat	Chloromequat (& Meriquat)	Glufofinat	Etephon	Fosetyl	Dithiocarbamate	Phosphorwasserstoff	Malinsäurehydrazid	Amitrol	DDAC, BAC		
Wein	xx												
Obst allg.	xx	x	x	x	x	x	x					(x) ⁴	xx ⁷
Beeren	xx	x		x	(x)	x	x						x?
Nüsse	x ^{1,2}												x?
Gemüse allg.	xx	x	x	x	x	x	x ²				(x) ³		x?
Salat	xx					x	x						x?
Kürbiskerne	xx ^{1,2}												x?
Kräuter	xx												x?
Tee	xx	x											x?
Getreide	x	xx	xx		(x)		x	x			(x)		
Kartoffeln	x ⁴			x			x				(x)		
Hülsenfrüchte	x	xx			(x)			x					x?
Olisaten	x	xx						x			(x) ⁴		x?
Zuchtpilze	x	x?	xx										x?

Bemerkungen: 1: Speziell Organochlorverbindungen
2: Speziell Organophosphorverbindungen
3: Hauptsächlich Zwiebelarten
4: Allenfalls bei Kiwi und Soja
5: nicht sinnvoll bei Kohl- und Lilienwärschen
6: insbesondere Chlorpropham (CIPC)
7: speziell Zitrusfrüchte, Mango, Bananen

Kosten : Nutzen Verhältnis

Multimethode kostet pro Wirkstoff viel weniger als eine Spezialmethode, die oft nur einen oder einige wenige Wirkstoffe abdecken kann.

ABER: Das tun, was alle tun, hilft manchmal auch nicht weiter, resp. weisse Flecken auf der Karte bleiben bestehen → Risiko!

Probenahme: Was ist wichtig?

- **Eindeutige Rückverfolgbarkeit** → **Originaletikette** vom Lieferanten/Produzenten.
- Probenahme möglichst früh, d.h. beim Wareneingang in der **Verteilzentrale resp. Importdrehscheibe**.
- Probenahme: möglichst ein **ganzes Originalgebinde**.
- Probenahme durch eigene Mitarbeiter
- Saubere **Dokumentation** (welche Probe? von wem? Lot? Verpackung?)
- Separierung der gezogenen Proben.
- Rascher Transport ins Labor.
- Registrierung der Probe, Zuweisung einer **eindeutigen Analysen-Nr.** für jede einzelne Probe.
- Entnahme einer **Laborprobe** zur Analyse: ca. 2.5 kg Probe werden zufällig aus dem Originalgebinde entnommen und **homogenisiert**.
- Analyse eines Aliquots der homogenisierten Probe.
- Massnahmen gegen Probenverwechslungen und –Vermischungen.
- **Reinigung** der Geräte (Gefahr von Verschleppungen).
- Beanstandungen werden durch eine **2. Analyse** (inkl. Aufarbeitung!) abgesichert.
- Dokumentation der Beanstandung mit Photos von Original-Etikette und Original-Gebinde.

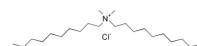
Nachverfolgung im Beanstandungsfall

1. Schriftlicher Bericht inkl. Photos an Lieferanten
2. Aufforderung zur Stellungnahme und Ursachenabklärung
3. Einsenden des Spritzmittelplanes, ggf von eigenen Untersuchungsdaten
4. Einfordern von Verbesserungsmaßnahmen
5. Bio: Aufforderung, die zuständige Labelorganisation zu informieren.
6. Sanktion gemäss Vertrag
7. Fallweise: Nachkontrolle (sofort oder verzögert)

Fallstricke

- Keine eindeutige/lückenlose Rückverfolgbarkeit!
→ gezielte und nachhaltige Verbesserung unmöglich!
- Bestimmungsgrenze des Labors:
→ Erreicht das Labor eine genug tiefe Bestimmungsgrenze?
- Falsch positive Dithiocarbamat-Befunde:
→ Kreuzblütengewächse (Brassicaceae) wie z.B. Kohl, Broccoli, Rucola, etc. enthalten natürliche Inhaltsstoffe, die eine Belastung mit Dithiocarbamaten vortäuschen können.
- Sind alle Packungen im Gebinde vom gleichen Lot resp. vom gleichen Produzenten?
→ Nur Lot-gleiche Packungen untersuchen, sonst Vortäuschung von zu zahlreichen Rückständen oder auch "Verlust" eines Rückstandes durch Verdünnung möglich.
- Quaternäre Ammoniumverbindungen: kommen fast ubiquitär vor.
→ Vorsicht bei sehr tiefen Resultaten (≤ 0.02 mg/kg) wegen Blank-Problemik.
- Abwesenheit von Pestizid-Rückständen ist kein Beweis für Bio-Qualität!
→ **Stabilisotopen-Analytik** als zusätzliches Instrument.
→ Bio-Düngung? Herkunft?

0.1 mg/kg
10 µg/kg
0.01 ppm
5 µg/L



Isotop	Relativer Gehalt	Stabilität	Wendepunkt
¹² C	98.9%	stabil	0
¹³ C	1.1%	stabil	1
¹⁴ C	0.011%	radioaktiv	5730
¹⁵ N	0.36%	stabil	0
¹⁴ N	99.64%	stabil	0

Vielen Dank für Ihre Aufmerksamkeit

Kontakt:

Amrein Thomas
Spurenanalytik
+41 61 825 46 80
thomas.amrein@coop.ch