

# Lebensmi

## Sulfonamid-Belastung von Honig infolge Herbizidanwendungen\*

Stefan Bogdanov, Agroscope Liebefeld-Posieux (ALP), Eidgenössische Forschungsanstalt für Nutztier- und Milchwirtschaft, Zentrum für Bienenforschung, Liebefeld, CH-3003 Bern

Patrick Edder, Service de protection de la consommation, CH-1211 Genève

Auskünfte: Stefan Bogdanov, E-Mail: stefan.bogdanov@alp.admin.ch, Fax +41 (0)31 323 26 02, Tel. +41 (0)31 323 82 08

### Zusammenfassung

Seit einigen Jahren führen die kantonalen Laboratorien der Schweiz regelmäßige Rückstandskontrollen bei Honigproben durch. In einigen wenigen Schweizer Honigen wurden Rückstände eines unbekanntes Sulfonamids, Sulfanilamid, gefunden. In einem konkreten Fall wurde recherchiert, um die Verschmutzungsquelle herauszufinden. Die betroffenen Honige stammten aus drei Imkereien. Sie lagen in einem Gebiet von 1 km<sup>2</sup>, dem auch vier landwirtschaftliche Betriebe angehören. Während der Löwenzahnblüte Ende April 2001 und 2002 wurde in den Betrieben für die Bekämpfung des Ampfers (*Blacke, Rumex obtusifolius*) eine Flächenbehandlung mit dem Herbizid Asulam durchgeführt. In 5 von 6 Frühlingshonigen, die in den 3 Imkereien geerntet wurden, fand man Rückstände von Sulfanilamid und Asulam. Je höher die Asulamwerte, desto grösser war auch die Sulfanilamidbelastung. Sulfanilamid ist ein Abbauprodukt von Asulam. Die Belastung der positiven Proben war im Durchschnitt für Sulfanilamid 244 µg/kg (Minimum 13, Maximum 702) und für Asulam 84 µg/kg (Minimum 10, Maximum 230). Die Toleranzwerte für Honig in der Schweiz sind für Sulfonamid 50 und für Asulam 200 µg/kg. Auf Grund dieser Befunde will das Bundesamt für Landwirtschaft Massnahmen ergreifen, um die Flächenbehandlung mit Asulam während der Frühlingsblüte zu verbieten.

Seit dem Jahr 2000 führen die schweizerischen kantonalen Laboratorien ausgedehnte, regelmässige Kontrollen von Antibiotikarückständen in Honig

durch. Die Resultate zeigen, dass 6 bis 9 % der Schweizer Honige belastet sind (Bogdanov *et al.* 2002; Bogdanov 2003). Es wurden in erster Linie Rück-

stände des Sulfonamids Sulfathiazol gefunden, wahrscheinlich in Folge illegaler Sauer- und Faulbrutbehandlungen. Bei der Kontrolle der kantonalen Laboratorien wurde in einigen wenigen Honigen ein neues Sulfonamid mit dem Namen Sulfanilamid, gefunden. Sulfanilamid ist ein heute nur sehr selten benutztes Antibiotikum und wird in der Landwirtschaft nicht angewendet. Wir haben in einem Fall recherchiert, um die Verschmutzungsquelle herauszufinden.

### Asulambehandlungen in Nähe von Bienenständen

Einige schweizerische Honige wurden auf Grund von Rückständen des Sulfonamids Sulfanilamid und des Herbizides Asulam beanstandet. Wir haben in diesem Fall recherchiert.

Die betroffenen Honige sind in einem Gebiet von ca. 1 km<sup>2</sup> Fläche geerntet worden. In diesem Gebiet gibt es vier landwirtschaftliche Betriebe, bezeichnet mit 1 bis 4, und die 3 Bienenstände A, B und C (siehe Abb. 1 und Tab. 1). In diesen Betrieben wurde Asulam, in der Form des Herbizidpräparats Asulox auf den Wiesen aller Betriebe gegen die Blacke angewendet. Es wurden 2 verschiedene Behandlungsarten im Zeitraum Mitte bis Ende April durchgeführt:

Der Löwenzahn ist ein wichtiger Bestandteil von natürlichen Wiesen und eine beliebte und ergiebige Trachtpflanze im Frühjahr. (Foto: ALP)



\*nach: Bogdanov S., Edder P. (2004) Sulfonamid belasteter Honig nach Herbizidanwendung, Schweizerische Bienenzeitung 127, 20-21.

# ttel

■ **Flächenbehandlung:** 4 Liter einer Asuloxlösung, enthaltend 400 g Asulam pro Liter werden 1:100 verdünnt und mit einem Fass auf einer Fläche von einem Hektar verspritzt.

■ **Einzelstockbehandlung:** eine 1 %-ige Asulamlösung wurde direkt auf die einzelnen Blacken gesprüht.

Alle Honige in den Ständen A,B und C wurden Mitte bis Ende Mai 2001 und 2002 geerntet. Auf Grund der Befunde der Leitfähigkeit und der sensorischen Beurteilung wurde eine grobe Zuordnung der Honigsorte gemacht. Bei allen untersuchten Honigen des betroffenen Gebiets handelte es sich um Mischblütenhonige aus Löwenzahn und Raps. Ein Rapsfeld befand sich in beiden Jahren in unmittelbarer Nähe (siehe Abb. 1). Es wurde auch eine zusätzliche Probe analysiert, die 4 km vom betroffenen Gebiet geerntet wurde. Bei dieser Probe handelte es sich um einen reinen Löwenzahnhonig. Es konnte nicht eruiert werden, ob in der Nähe des Standes eine Asulambehandlung durchgeführt wurde.

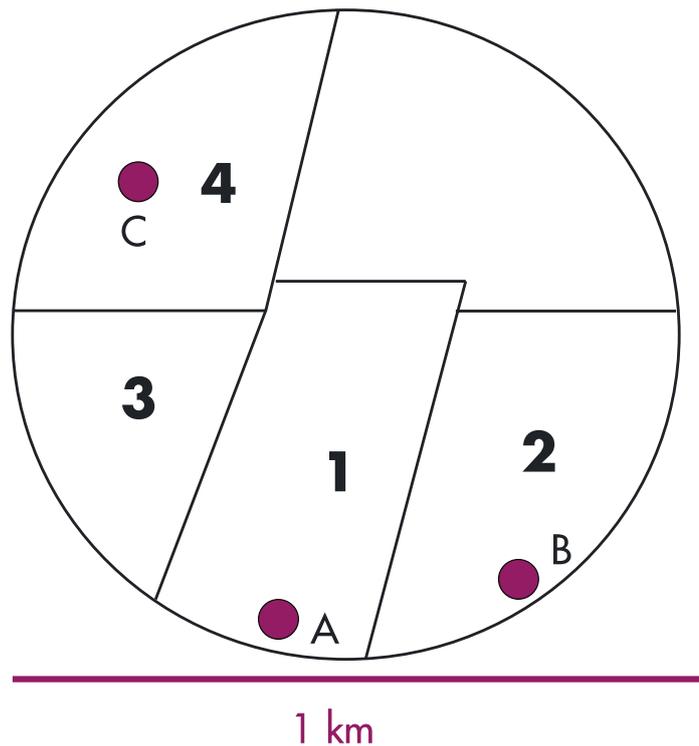


Abb. 1. Skizze des betroffenen Gebietes. Das Gebiet befindet sich auf 550 bis 600 m ü.M. (Legende siehe Tab. 1).

Die Rückstände in Honig wurden mit Flüssigkeitschromatographie und Vor-Säulenderivatisierung mit Fluorescamin bestimmt. Die Detektion erfolgte nach Anregung bei 405 nm und Emission bei 495 nm. Die Ausbeuten für Asulam und Sulfanilamid betragen 70-75 %, die

Wiederholbarkeit war 5 bis 8 % und die Nachweisgrenze betrug 2 µg/kg.

### Rückstände festgestellt

Der Toleranzwert in der Schweiz für die Summe aller Sulfonamide ist 50 µg/kg., für Asulam - 200 µg/kg. Mit anderen Worten,

Tab. 1. Die Behandlungen wurden folgendermassen durchgeführt:

	Betrieb 1	Betrieb 2	Betrieb 3	Betrieb 4
2001: Löwenzahn in Vollblüte	F	E	F	F*
2002: nur wenig Löwenzahnblüte	E	E	F	F*

F: Flächenbehandlung, E: Einzelstockbehandlung

\*es wurde nur die Kunstwiese des Betriebs mit sehr wenig Löwenzahn behandelt.

**Tab. 2. Rückstände von Asulam und Sulfanilamid in Honig nach Behandlungen mit Asulam**

Stand	Sulfanilamid µg/kg	Asulam µg/kg
<b>2001</b>		
A	702	230
B	323	90
C	220	30
Durchschnitt 2001	415	116
<b>2002</b>		
A	12	< 2
B	24	25
C	< 2	< 2
Durchschnitt 2002	13	10

falls der Wert von Sulfanilamid 50 µg/kg übersteigt, ist der Toleranzwert überschritten.

Die Rückstände in den Honigen des betroffenen Gebiets sind in der Tabelle 2 zusammengestellt. Es kann folgendes zusammengefasst werden:

■ In 5 von sechs Proben wurden sowohl Asulam- als auch Sulfanilamidrückstände gefunden. Je höher die Asulambelastung, desto höher waren die Sulfanilamidrückstände. Deshalb kann angenommen werden, dass die Sulfanilamidrückstände von den Asulambehandlungen stammen.

■ Die Rückstände im Jahr 2001 waren viel höher als im 2002. Diese Unterschiede sind damit zu erklären, dass im 2002 bei der Asulambehandlung viel weniger Löwenzahn in Blüte war und deshalb der Honig weniger kontaminiert wurde.

■ Bei allen Proben des Jahres 2001 wurde der Toleranzwert für Sulfonamide um das mehrfache überschritten und die Honige mussten beanstandet werden. Bei einem Honig wurde zusätzlich der Toleranzwert für Asulam überschritten.

Die Rückstände der Probe, die 4 km vom betroffenen Gebiet

geerntet wurde waren je 9 µg/kg Asulam und Sulfanilamid. Das bedeutet, dass vermutlich auch in der Umgebung dieses Standes Asulam angewendet wurde.

Vor kurzem wurde eine Arbeit über Asulamrückstände in Schweizer Honigen publiziert (Kaufmann und Kaenzig 2004). Im Rahmen der Stichprobenkontrolle der kantonalen Laboratorien Zürich und Aargau wurden insgesamt 350 Schweizer Honige analysiert. 15 davon enthielten Sulfanilamidrückstände (Minimum 3, Maximum 227 µg/kg). Das entspricht einer Belastung von 4,3 % aller Proben. In allen Proben mit Sulfanilamidrückständen wurden auch Rückstände von Asulam gefunden und es gab eine enge Korrelation zwischen den beiden: je höher die Asulamrückstände, desto grösser die Sulfanilamidmengen. Asulam wird in Honig zu Sulfanilamid abgebaut (Kaufmann & Kaenzig 2004). Aus diesem Grund vermuten die Autoren, dass die Rückstände auf Asulambehandlungen zurückzuführen sind. Bei Untersuchungen aus 4 Imkereien hat man in Frühjahrshonigen 5 bis 10 Mal mehr Rückstände gefunden als in den Sommerhonigen aus den gleichen Imkereien. In den ausländischen Honigen wurde hingegen dieses Antibiotikum nicht gefunden.

Agroscope RAC Changins, führte in Zusammenarbeit mit dem kantonalen Laboratorium Genf Versuche über die Behandlung der Blacke mit Asulam durch. Dabei wurde die Belastung der Löwenzahnblüten untersucht. Die Resultate zeigen, dass Löwenzahnblüten mit relativ hohen Asulamrückständen belastet sind. Diese Arbeit wird demnächst publiziert.

Zusammenfassend kann man sagen, dass es sich in unserem Fall 2001 sicher um einen «worst

Die Blacke (stumpfbliättriger Ampfer, *Rumex obtusifolius*) ist eine der häufigsten Unkräuter in der Landwirtschaft. Sie ist in Wiesen unerwünscht, weil sie vom Weidevieh schlecht vertragen wird und andere wertvolle Futterpflanzen verdrängt. Deshalb wird sie bei natürlichen und künstlichen Wiesen mit Herbiziden bekämpft. (Foto: Media Universität Marburg)



case» gehandelt hat. Bei den umfangreicheren Untersuchungen der kantonalen Laboratorien Zürich und Aargau sind etwas kleinere Rückstände gefunden worden, aber in 26 % der Fälle wurden die Toleranzwerte auch dort überschritten. Beide Studien zeigen, dass bei der Flächenbehandlung der Löwenzahnblüte mit Asulam mit Überschreitungen der Toleranzwerte von Sulfonamiden und Asulam zu rechnen ist. Dies wird unweigerlich zu Honigbeanstandungen seitens der amtlichen Laboratorien führen.

### Wie weiter?

Gegenwärtig ist für eine Flächenbehandlung eine Zulassung der kantonalen Pflanzenschutzbehörden nötig. Auf Grund der Asulamrückstände in Honig erwägt das Bundesamt für Landwirtschaft, Asulam für Flächen-

behandlungen auf blühenden Pflanzen zu verbieten. Im Interesse der Honigqualität wäre dies sehr zu begrüssen. Seit mehreren Jahren wird bei den Bauern für Einzelstockbehandlungen gegen die Blacke geworben, aber die Flächenbehandlung wird immer noch durchgeführt. Bei den Einzelstockbehandlungen im Frühling wird viel weniger Asulam angewendet und es ist anzunehmen, dass bei richtiger Behandlung die Löwenzahnblüten und auch der Honig, nicht kontaminiert werden. Für die Einzelstockblackenbekämpfung gibt es seit kurzem ein alternatives, gut wirksames Produkt, Ally Tabs, das kein Asulam enthält und deshalb keine Honigbelastung zu erwarten ist.

### Dank

Wir danken den betroffenen Imkern, den landwirtschaftlichen

Betrieben und den kantonalen Laboratorien für ihre wertvolle Zusammenarbeit, die diese Arbeit ermöglichten.

### Literatur

- Bogdanov S., Imdorf A., Charrière J.D., Fluri P. und Kilchenmann V., 2002. Qualität der Bienenprodukte und die Verschmutzungsquellen. Teil 1: Belastung aus Landwirtschaft und Umwelt. *Schweizerische Bienen-Zeitung* **125**, 19-21.
- Bogdanov, S., 2003. Projekt «Antibiotikarückstände in Honig aus landwirtschaftlichen Verschmutzungsquellen».
- Kaufmann A. and Kaenzig A., 2004. Contamination of honey by the herbicide Asulam and its antibacterial active metabolite sulphanilamide. *Food Addit. Contam.* **21**, 564-571.

### RÉSUMÉ

#### Contamination du miel par un sulfonamide due à l'utilisation d'un herbicide employé en agriculture

Depuis quelques années, les laboratoires cantonaux suisses effectuent régulièrement des contrôles des résidus d'antibiotiques dans le miel. Dans quelques miels suisses, on a décelé des résidus d'un sulfonamide inconnu, le sulfanilamide. Dans un cas précis, nous avons effectué des recherches pour localiser la source de contamination. Les miels concernés ont été récoltés dans trois ruches qui se trouvent dans une zone d'une superficie de 1 km<sup>2</sup> dans laquelle se trouvaient quatre exploitations agricoles. Fin avril 2001 et 2002, pendant la floraison du pissenlit on a utilisé dans ces exploitations l'herbicide asulame pour des traitements de surface contre le rumex (*Rumex obtusifolius*). Dans cinq des six échantillons de miel de printemps récoltés dans les trois ruches on a détecté des résidus aussi bien d'asulame que de sulfanilamide. Plus la contamination de l'asulame est élevée, plus les résidus de sulfanilamide le sont aussi. Le sulfanilamide est donc un produit de dégradation de l'asulame. Les valeurs positives en µg/kg étaient: sulfanilamide moyenne 244, minimum 13, maximum 702; asulame moyenne 84, minimum 10, maximum 230. La limite de tolérance en Suisse est de 200 µg/kg pour l'asulam et de 50 µg/kg pour les sulfonamides. Compte tenu de ces résultats l'Office fédéral de l'agriculture est en train de prendre des mesures restrictives pour les traitements de surface pendant la période de floraison au printemps.

### SUMMARY

#### Contamination of honey by a sulfonamide after the use of a herbicide in agriculture

Since several years the Swiss cantonal laboratories carry out regularly control of antibiotic residues in honey. In few honeys residues of an unknown sulfonamide, sulphanilamide, have been detected. We investigated in one particular case, in order to find out the contamination source. The honeys concerned were harvested in three apiaries situated in an area of 1 km<sup>2</sup> with four agricultural units. At the end of April 2001 and 2002, during the dandelion blooming period, a surface treatment with the herbicide asulam was carried out against the broad leaved Dock (*Rumex obtusifolius*). In five out of six spring honeys which were harvested thereafter in the three apiaries residues of asulam and sulphanilamide were found: the higher the asulam values, the higher the sulphanilamide residues. Sulfanilamide is a break-down product of asulam. The contamination, expressed in µg/kg was: sulphanilamide average 244, minimum 13, maximum 702; asulam average 84, minimum 10, maximum 230. The Swiss tolerance limit, expressed in µg/kg, is: asulam 200, sulfanilamide 50. Due to these results the Swiss Federal Agricultural Office has decided to take measures for banning the application of asulam on whole blooming pastures.

**Key words:** honey, asulam, sulphanilamide, antibiotic, contamination, Switzerland