

Short Paper

Trocknungsfaktoren bei Kräutern und Einfluss der Probennahme auf die Höhe an Pflanzenschutzmittel-Rückständen

Drying factors for medicinal and aromatic plants and effect of the sampling method on the content of pesticide residues

Fattori di disidratazione per piante officinali ed effetti del campionamento sul contenuto di residui di pesticidi

Manuel Pramsöhler¹, Rainer Spitaler¹, Karin Thaler², Nikola Dordevic¹, Peter Robatscher¹, Michael Oberhuber¹

¹ Versuchszentrum Laimburg, Pfatten, Italien

² Agentur Landesdomäne, Bozen, Italien

ABSTRACT

In this work drying factors for in the province of Bolzano cultivated medicinal and aromatic plants were determined using data from the years 1991-2018. The obtained drying factors were compared with values found in the literature. The calculated drying factors can be used as reference values for the calculation of the allowed residue level for dried medicinal and aromatic plants. To study the effect of the sampling method and the repeatability of residue analyses on a dried mixture of medicinal and aromatic plants a series of residue analyses on a contaminated sample were performed. A high repeatability of the residue analyses on the mixture containing a contamination with the pesticide chloropyrifos-ethyl was found. The sampling did not show a significant effect on residue analysis and is not the cause for high or not reliable residue values on medicinal and aromatic plants.

KEYWORDS

dehydration factor, maximum residue level, gas chromatography, residue analysis

CITE ARTICLE AS

Pramsöhler Manuel, Spitaler Rainer, Thaler Karin et.al. (2020). Drying factors for medicinal and aromatic plants and effect of the sampling method on the content of pesticide residues.

Laimburg Journal 02/2020
[DOI: 10.23796/LJ/2020.005](https://doi.org/10.23796/LJ/2020.005)

CORRESPONDING AUTHOR

Manuel Pramsöhler
Laimburg 6, Pfatten, I-39040 Auer (BZ), Italien
manuel.pramsöhler@laimburg.it
+390471969649

EINLEITUNG

Im Südtiroler Kräuteraanbau sind in den letzten Jahren vermehrt unerlaubte Rückstände von Pflanzenschutzmittel-Wirkstoffen an getrockneten Kräutern nachgewiesen worden. Die gefundenen Rückstände lagen in den meisten Fällen unter dem jeweils gesetzlich festgelegten Rückstandshöchstgehalt. In einigen Fällen kam es aber auch zu Überschreitungen des zulässigen Wertes, vor allem wenn der Wirkstoff auf Kräutern nicht zugelassen war. Die Verordnung 396/2005/EU schreibt für alle Lebens- und Futtermittel, darunter auch Kräuter, Rückstandshöchstgehalte für zugelassene Pflanzenschutzmittel vor. Für nicht zugelassene Mittel gilt ein Rückstandshöchstgehalt von 0,01 mg/kg oder die analytische Bestimmungsgrenze. Für biologische Erzeugnisse, zu denen die meisten Kräuter aus Südtiroler Anbau zählen, schreibt die Bioverordnung 834/2007/EU und ein Erlass des italienischen Landwirtschaftsministers (Decreto

Ministeriale n. 309/2011) noch strengere Richtlinien vor, sodass alle Wirkstoffe ohne Zulassung im Bioanbau einen Höchstgehalt von 0,01 mg/kg aufweisen müssen. Es wird davon ausgegangen, dass die gefundenen Rückstände durch eine Kontamination über Abdrift von Pflanzenschutzbehandlungen aus angrenzenden Flächen im Obst- und Weinbau zustande kommen.

Die meisten der in Südtirol angebauten Kräuter werden nicht als Frischkraut, sondern im getrockneten Zustand vermarktet. Die Trocknung entfernt das Wasser und reduziert die Pflanzenmasse auf Werte von 10-12% [1] [2]. Der Wasserverlust kann als sogenannter Trocknungsfaktor, als Verhältnis zwischen Frischmasse und Trockenmasse ausgedrückt werden [1]. Dieser Trocknungsfaktor hängt unter anderem von der Pflanzenart und dem jeweiligen Pflanzenorgan ab [3]. In diesem Zusammenhang hat die Europäische Kommission erklärt, dass die Rückstandshöchstgehalte der Verordnung 396/2005/EU für das frische Kraut gelten

und die Trocknung einen Verarbeitungsschritt darstellt, welcher den Rückstandshöchstgehalt um den Trocknungsfaktor erhöht (Schreiben der Europäischen Kommission vom 12.02.2016, ARES 757703). Trocknungsfaktoren wurden in den letzten Jahren in mehreren Ländern formuliert [3] [4] [5]. Ein Ziel dieser Arbeit war, Trocknungsfaktoren im Südtiroler Kräuteraanbau zu erheben und damit Referenzwerte für die Berechnung der zulässigen Rückstandsgehalte für Kräuter im getrockneten Zustand bereitzustellen.

Über die korrekte Anwendung der Verordnung 396/2005/EU hinaus erfordern die Rahmenbedingungen des Südtiroler Kräuteraanbaus ein Risikomanagement, das aus Schutzmaßnahmen für die Kultur und Eigenkontrollen zur Einhaltung der Rückstandshöchstgehalte besteht. Im Rahmen derartiger Eigenkontrollen wurden Rückstandsanalysen bei akkreditierten Labors durchgeführt, welche wiederholt divergierende Werte von Pflanzenschutzmittelrückstän-

Tab. 1: Trocknungsfaktoren (Verhältnis Frischgewicht/Trockengewicht) von in Südtirol angebauten Kräuterarten // *Drying factors (relation of fresh weight/dry weight) of medicinal and aromatic plants cultivated in South Tyrol.*

| Pflanzenart <i>plant species</i> | Pflanzenteil <i>plant part</i> | Trocknungsfaktor <i>drying factor</i> | Standardabweichung (%) <i>standard deviation (%)</i> | N |
|---|-----------------------------------|--|---|----|
| <i>Melissa officinalis</i> L. Zitronenmelisse <i>Lemon balm</i> | Kraut | 4,5 | ± 1,1 | 24 |
| <i>Mentha piperita</i> L. Pfefferminze <i>Peppermint</i> | Kraut | 4,9 | ± 0,8 | 24 |
| <i>Thymus vulgaris</i> L. Thymian <i>Thyme</i> | Kraut | 3,8 | ± 0,2 | 6 |
| <i>Salvia officinalis</i> L. Salbei <i>Sage</i> | Kraut | 3,2 | ± 0,2 | 3 |
| <i>Centaurea cyanus</i> L. Kornblume <i>Cornflower</i> | Blüte | 11,1 | ± 2,7 | 29 |
| <i>Calendula officinalis</i> L. Ringelblume <i>Marigold</i> | Blüte | 16,7 | ± 5,3 | 24 |



Abb. 1: Probe der nicht vermahlene Kräutermischung (links) und fein gemahlene Probe (rechts) vor Analysebeginn. // Sample of the intact plant material (left) and the milled and homogenized plant material (right) before analysis.

den ergaben. Diese scheinbar mangelnde Reproduzierbarkeit der Rückstandswerte ist ein wesentliches Hindernis bei der Entwicklung eines wirksamen Risikomanagements. Neben möglichen Analysefehlern (durch eventuell auftretende Matrixeffekte) wurde in der Probennahme eine mögliche Quelle für die mangelnde Reproduzierbarkeit identifiziert. Eine verkaufsfertige Kräutermi-

schung besteht typischerweise aus getrockneten Pflanzenteilen von drei bis sechs Arten, die unterschiedlich mit Pflanzenschutzmittel-Wirkstoffen kontaminiert sein können. Ein zweites Ziel der vorliegenden Studie war es, die Reproduzierbarkeit von Rückstandsanalysen an einer experimentellen Kräutermischung unter marktnahen Bedin-

gungen zu prüfen und ein verlässliches Probennahmeprotokoll zu erarbeiten.

MATERIAL UND METHODEN

BERECHNUNG DER TROCKNUNGSFAKTOREN

Für die Berechnung der Trocknungsfaktoren wurden Daten von Feldversuchen aus den Jahren 1991-2018 verwendet, bei welchen an sechs verschiedenen Kräuterarten die Parameter Frischgewicht und Trockengewicht erhoben wurden. Geerntet wurden entweder die oberirdischen Pflanzenteile (Zitronenmelisse, Pfefferminze, Thymian, Salbei) oder im Falle von Blüten (Kornblume, Ringelblume) die Blütenköpfchen bzw. die einzelnen Blüten. Die Bestimmung des Frischgewichtes erfolgte unmittelbar nach der Ernte mit einer Waage mit Messgenauigkeit von 1 g (Modell ASB6, Helmac SRL, Italien). Anschließend wurden die Kräuter in der Trocknungsanlage am Gachhof (Frigotherm Ferrari GmbH, Lana, Italien) bis zur Gewichtskonstanz (Trocknungsdauer ca. 40 h bei 33 °C) getrocknet, und das Trockengewicht wurde mit einer Präzisionswaage (Messgenauigkeit 0,01 g, Modell EW 600-2M, Kern, Deutschland) bestimmt. Der

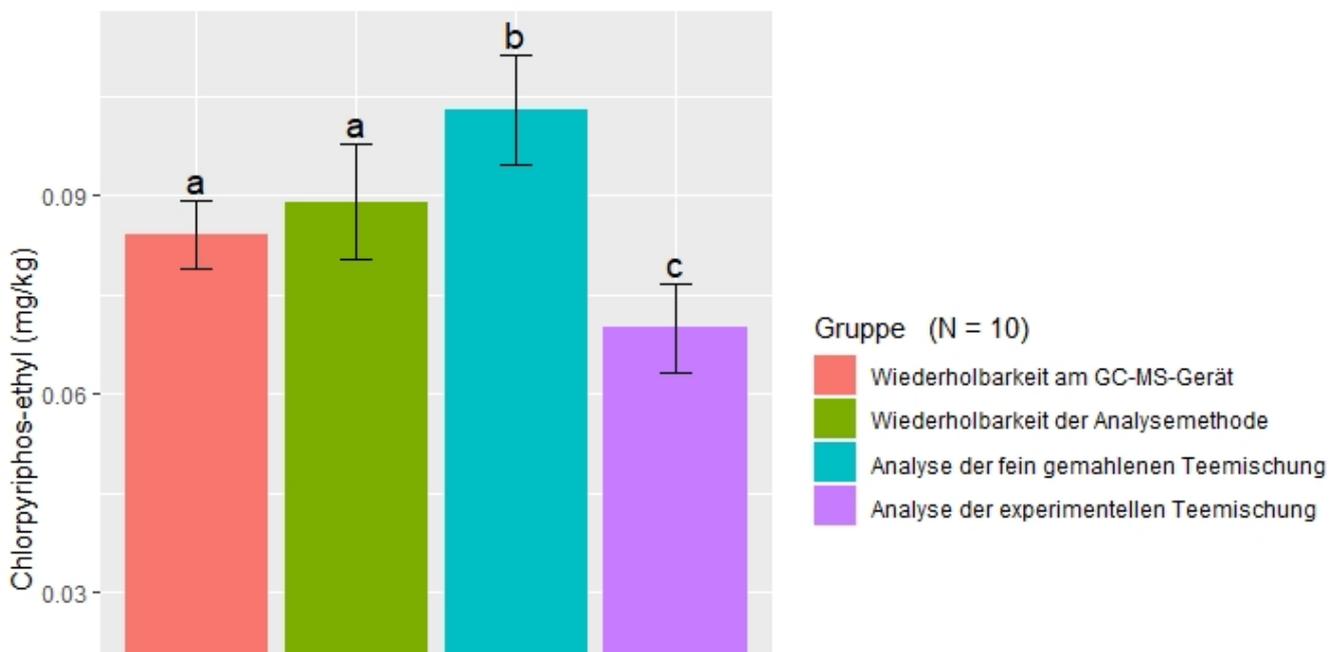


Abb. 2: Chlorpyrifos-ethyl-Rückstände in den vier verschiedenen Messreihen (ANOVA und Tukey-Test, $p < 0,05$): Die Werte im Rahmen der Wiederholbarkeit am GC-MS Gerät und der Wiederholbarkeit der Analysenmethode unterscheiden sich nicht voneinander (a), während die Werte der fein gemahlene Teemischung und jene der verkaufsfertigen Ware statistisch signifikant unterschiedlich sind (b und c). // Residues of chlorpyrifos-ethyl of the four measurement series (ANOVA and Tukey test, $p < 0,05$): The values for the repeatability of the GC-MS instrument and the repeatability of the analysis method showed no statistically significant difference (a), while values for the homogeneous, fine-milled plant material and the values from the commercial material were differing statistically significantly (b and c).

Tab. 2: Chlorpyrifos-ethyl-Gehalt von 10 Proben, die aus einer homogenen, fein gemahlene Kräutermischung entnommen und analysiert wurden // *Chlorpyrifos-ethyl content of 10 samples collected from a homogeneous, fine-milled plant material.*

| Analyse analysis | Chlorpyrifos-ethyl (mg/kg) chlorpyrifos-ethyl (mg/kg) |
|--|--|
| 11 | 0,09 |
| 12 | 0,11 |
| 13 | 0,11 |
| 14 | 0,10 |
| 15 | 0,11 |
| 16 | 0,10 |
| 17 | 0,11 |
| 18 | 0,09 |
| 19 | 0,11 |
| 20 | 0,10 |
| Mittelwert mean | 0,10 |
| Standardabweichung standard deviation | 0,008 |
| Variationskoeffizient % variation coefficient % | 7,77 |

Trocknungsfaktor wurde als Verhältnis zwischen Frischgewicht und Trockengewicht berechnet und die Werte in der Tabelle 1 angegeben.

HERSTELLUNG DER EXPERIMENTELLEN KRÄUTERMISCHUNG

Um möglichst marktnahe Bedingungen zu simulieren, wurde für die Analysen im Jahr 2017 eine experimentelle Kräutermischung vorbereitet. Am Betrieb Gachhof (Meran/Labers), dem Kräuterversuchshof des Versuchszentrums Laimburg, wurde eine Mischung aus insgesamt 9 Arten vorbereitet (Gesamtmenge der Mischung 3 kg). Die einzelnen Bestandteile der Kräutermischung wurden nach folgenden Gewichtsanteilen zusammengestellt: 41% Pfefferminze (*Mentha piperita* L.), 41% Zitronenmelisse (*Melissa officinalis* L.), 3% Goldmelisse (*Monarda didyma* L.), 3% Kornblume blau (*Centaurea cyanus* L.), 3% Ringelblume (*Calendula officinalis* L.), 1,6% Lavendel (*Lavandula angustifolia* Mill.), 1,6% Basilikum (*Ocimum basilicum* L.), 3% Schafgarbe (*Achillea millefolium* L.) und 2,5% Kornblume rot (*Centaurea cyanus* L.). Das Erntejahr der Kräuter war 2014, unmittelbar nach

der Ernte wurden die Kräuter getrocknet. Bei Pfefferminze wurde Erntematerial vom ersten Schnitt verwendet, bei Zitronenmelisse wurde Erntematerial vom zweiten Schnitt verwendet. Die Kräuter wurden auf einem Tisch händisch etwa 10 Minuten lang vermischt bis die Mischung homogen war.

Aus dieser Mischung wurde eine Probe (30 g) entnommen und im Labor für Rückstände und Kontaminanten des Versuchszentrums Laimburg auf alle gängigen Pflanzenschutzmittel, welche im Obst- und Weinbau eingesetzt werden, untersucht (nach „*Metodi multiresiduo per l'analisi di residui di antiparassitari in prodotti vegetali*“ Methodenbuch ISTISAN [6]). In der experimentellen Mischung wurde der Wirkstoff Chlorpyrifos-ethyl mit einem Gehalt von 0,11 mg/kg (n=1) nachgewiesen. Der Wirkstoff Chlorpyrifos-ethyl wurde beispielhaft für die Folgeuntersuchungen dieser Arbeit verwendet. Von der Mischung wurden insgesamt 10 Proben zu je 30 g abgefüllt.

Von der verbleibenden Mischung wurde 1 kg entnommen und mit einer Zyklonmühle (*Retsch Cyclone Mill*, 14.000 U/min, Einsatz bei Raumtemperatur) fein gemahlen. Von

diesem gemahlene Pulver wurden 9 Proben bestehend aus jeweils 30 g und eine Probe mit 100 g entnommen.

MESSREIHEN

Im Labor wurden 20 Proben bearbeitet und insgesamt 40 Analysen durchgeführt:

- 10 Proben der experimentellen nicht vermahlene Mischung (10 Proben zu 30 g/Packung)
- 10 Proben der fein gemahlene Mischung (1 zu 100 g/Packung, 9 zu 30 g/Packung,)

Um die Rückstände in den verschiedenen Proben mit möglichst hoher Genauigkeit und Reproduzierbarkeit zu bestimmen, wurden mehrere Analysen und Wiederholungen inklusive Qualitätskontrollen durchgeführt. An den 20 Proben wurden folgende Analysen durchgeführt:

- 10 Proben der experimentellen Mischung, um die Reproduzierbarkeit der Probenahme zu bewerten, Analysen 1-10;
- 10 Proben der fein gemahlene Mischung, um eine Aussage zu treffen, ob die Beschaffenheit und Größe der getrockneten Kräuter einen Einfluss auf die Höhe der Rückstände haben, Analysen 11-20;
- 10 Wiederholungen einer Probe der fein gemahlene Mischung im Labor (Analyse 11, um die Reproduzierbarkeit der gesamten Analyse im Labor zu bewerten), Analysen 21-30;
- 10 Messungen eines Probenextraktes am Messgerät (Analyse 21, um die Reproduzierbarkeit der Messung am Laborinstrument zu bewerten), Analysen 31-40.

Zusätzlich wurden sogenannte „blanks“ (Analysengänge ohne Matrix, um eventuelle Verunreinigen im Labor auszuschließen) und reines Lösungsmittel am Laborinstrument analysiert, um den sogenannten „Carryover-Effekt“, das heißt das Nachschleppen der Rückstände am Laborinstrument, auszuschließen. Zudem wurde jeder Probe vor Extraktion ein deuterierter interner Analysenstandard zugefügt, um die Extraktionseffizienz und die Detektion am Laborinstrument zu kontrollieren.

MESSMETHODE

Die ungemahlene Proben wurden vor der Analyse manuell in einem Gefrierbeutel zu 6 L im Labor zerkleinert (Abb. 1). 5 g Kräuter wurden mit 20 g Kieselgur (*Diatomaceous earth*, CAS 7631-86-9, Alfa Aesar™,

Tab. 3: Chlorpyrifos-ethyl-Gehalt von 10 Proben der nicht vermahlenden Kräutermischung // *Chlorpyrifos-ethyl content of 10 not homogenized samples.*

| Analyse analysis | Chlorpyrifos-ethyl (mg/kg) <i>chlorpyrifos-ethyl (mg/kg)</i> |
|---|---|
| 1 | 0,06 |
| 2 | 0,07 |
| 3 | 0,07 |
| 4 | 0,07 |
| 5 | 0,08 |
| 6 | 0,07 |
| 7 | 0,06 |
| 8 | 0,07 |
| 9 | 0,07 |
| 10 | 0,08 |
| Mittelwert <i>mean</i> | 0,07 |
| Standardabweichung <i>standard deviation</i> | 0,007 |
| Variationskoeffizient % <i>variation coefficient %</i> | 10 |

Produktnummer 89381, Fisher Scientific) vermengt, ein interner Standard (1 ml D10-Chlorpyrifos-ethyl, 1 mg/ml) hinzugefügt und die Mischung auf eine Glassäule (2 cm * 50 cm) aufgetragen. Anschließend wurde einmal mit 200 ml Dichlormethan eluiert. Die organische Phase wurde am Rotationsverdampfer unter vermindertem Druck eingedampft und der Rückstand in 5 ml Acetonitril aufgenommen. Die Lösung wurde mit 150 mg Supelclean PSA, 45 mg Supelclean ENVI-Carb und 900 mg Magnesiumsulfat versetzt, zentrifugiert und der Überstand mit GC-MS (siehe unter Analysegerät) analysiert.

ANALYSEGERÄT

Agilent: HP 5973 Mass Selective Detector

Kapillare: Zebron (Phenomenex), ZB-Semi Volatiles Guardian 30 m, 0,5 mm ID, 0,25 µg film thickness

GC-MS-Methode: SIM-Modus (Electron Impact)

Chlorpyrifos-ethyl: Ionen (m/z) 314, 316, 258, (197, 199)

Interner Standard: D10-Chlorpyrifos-ethyl: Ionen (m/z) 324, 326

Unterstrichene Ionen wurden zur Quantifikation und nicht unterstrichene Ionen als Qualifier ausgewählt. Ionen in Klammern konnten weder als Quantifier noch als Qualifier herangezogen werden, da sie in den Probenextrakten höhere und überlappende Signale im Vergleich zum Standard zeigten (sogenannter Matrixeffekt).

STATISTISCHE AUSWERTUNG

Die Statistik wurde mit R [7] durchgeführt. Es wurde eine univariate Varianzanalyse (ANOVA) gefolgt von einem Tukey-Test zur statistischen Unterscheidung der Messergebnisse angewandt.

ERGEBNISSE UND DISKUSSION

TROCKNUNGSFAKTOREN

Die Werte der aus dem Verhältnis von Frischgewicht zu Trockengewicht berechneten Trocknungsfaktoren von in Südtirol angebauten Kräuterarten sind in Tabelle 1 dargestellt.

In Dachler und Pelzmann (2017) [1] sind für einige Arten Werte für den Trocknungsfaktor angeführt. Bei Zitronenmelisse wird ein Wert von 6-7 angegeben, bei Pfefferminze ein Wert von 7, bei Ringelblume ein Wert von 7-8, und bei Salbei ein Trocknungsfaktor von 4-5. Die Werte in Tabelle 1 liegen bei Zitronenmelisse, Pfefferminze und Salbei unter den Angaben in [1], während bei Ringelblume ein deutlich höherer Wert gefunden wurde. Der Grund für den deutlich höheren Wert bei Ringelblume ist, dass nur die Zungenblüten geerntet wurden, während in den Literaturdaten das gesamte Blütenköpfchen verwendet wurde. Für das gesamte Blütenköpfchen bei Ringelblume werden Werte von 7-8 angegeben [1] [4]. Auch bei Hoppe (2010) [2] sind Trocknungsfaktoren von verschiedenen Kräuterarten angegeben, für Pfefferminze wird ein Wert von 7-8 angegeben, für Zitronenmelisse ein Wert im Bereich von 6-7, für Thymian ein Wert von 2,2-3 und für Salbei ein Wert von 4,5-5. Die Werte in Tabelle 1 sind vergleichbar mit in der Schweiz gesammelten Daten für Trocknungsfaktoren bei den Arten Thymian, Salbei, Zitronenmelisse und Pfefferminze [4]. Der Trocknungsfaktor wird unter anderem von der angebauten Sorte, den Anbaubedingungen, dem Erntetermin und besonders von der Witterung kurz vor der Ernte beeinflusst [4], daher unterliegt er gewissen Schwankungen.

Die European Herb Growers Association (EUROPAM) hat im Jahr 2018 ein Positionspapier zu Trocknungsfaktoren im Anbau von Arznei- und Gewürzpflanzen verfasst [3]. In dieser Arbeit wird für Arznei- und Gewürzpflanzen generell ein Trocknungsfaktor von 5 vorgeschlagen. Eine Ausnahme vom empfohlenen Trocknungsfaktor von 5 bilden Früchte und Samen, bei denen ein Trocknungsfaktor von 2 empfohlen wird, und Pflanzenarten oder Pflanzenorgane mit besonders hohem Wassergehalt, wie zum Beispiel Blüten mit einem Trocknungsfaktor von 10 [3]. Der in [3] vorgeschlagene generelle Wert von 5 deckt sich mit den in Tabelle 1 gezeigten Werten für Arten, bei denen das gesamte Kraut geerntet wird (Schwankungsbereich von 3,2 bei Salbei bis 4,9 bei Pfefferminze). Der in [3] vorgeschlagene Trocknungsfaktor von 10 für Blüten trägt dem höheren Wassergehalt von Blüten Rechnung und wird durch die Daten in Tabelle 1 für Kornblume bestätigt (11,1; +2,7). Bei Ringelblume wurden in unseren Messungen sogar Werte von 16,7 (+5,3) gemessen, da bei Ringelblume die einzelnen

Zungenblüten und nicht das gesamte Blütenköpfchen geerntet wurden.

ANALYTISCHE WIEDERHOLBARKEIT AM GC-MS

Die Wiederholbarkeit des GC-MS-Gerätes wurde bestimmt, indem ein Probenextrakt (Analyse 21) 10-mal injiziert und, wie im Abschnitt Analysegerät beschrieben, analysiert wurde. Die einzelnen Messergebnisse, sowie deren Mittelwert, Standardabweichung und Variationskoeffizient sind in der Tabelle A im Anhang angeführt.

WIEDERHOLBARKEIT DER METHODE

Zur Bestimmung der Wiederholbarkeit der Analysemethode wurde eine Probe der fein gemahlener Mischung (Analyse 11, insgesamt 100 g) 10-mal extrahiert (jede Extraktion eine eigene Analysennummer) und am GC-MS Gerät auf Chlorpyrifos-ethyl (siehe Abschnitt Analytik) analysiert. Die einzelnen Messergebnisse, sowie deren Mittelwert, Standardabweichung und Variationskoeffizient sind in der Tabelle B im Anhang angeführt.

ANALYSE DER GEMAHLENER KRÄUTERMISCHUNG

Aus 1 kg gemahlener Kräutermischung wurden 10 Einzelproben entnommen und mit der Methode wie in Abschnitt Analytik beschrieben analysiert. Die einzelnen Messergebnisse, sowie deren Mittelwert, Standardabweichung und Variationskoeffizient sind in der Tabelle 2 angeführt.

WIEDERHOLBARKEIT DER PROBENNABNAHME BEI EINER EXPERIMENTELLEN KRÄUTERMISCHUNG

10 Proben à 30 g der experimentellen Kräutermischung wurden wie in Abschnitt Analytik beschrieben analysiert. Die einzelnen Messergebnisse, sowie deren Mittelwert, Standardabweichung und Variationskoeffizient sind in der Tabelle 3 angeführt.

BEWERTUNG DER REPRODUZIERBARKEIT VON RÜCKSTANDSANALYSEN UNTER BERÜCKSICHTIGUNG DER PROBENNABNAHME

In der vorliegenden Arbeit wurde die Reproduzierbarkeit von Rückstandsanalysen bei einer getrockneten Kräutermischung mit besonderer Berücksichtigung der Probennahme

am Beispiel von Chlorpyrifos-ethyl untersucht. Die Standardabweichung bei der Methode selbst betrug am GC-MS-Gerät 0,005 mg/kg (5,95% des Mittelwertes) und für die gesamte Methode 0,009 mg/kg (10,1% des Mittelwertes). Bei den experimentellen Kräutermischungen wurde eine Standardabweichung von 0,007 mg/kg erzielt, welche im Bereich der Standardabweichung der Analysemethoden selbst und der Probenserie mit der homogenisierten Kräutermischung liegt (0,008 mg/kg). Demnach ist die Reproduzierbarkeit der Analyseergebnisse homogen und als sehr gut zu bewerten.

Die Wiederholbarkeit am GC-MS Gerät unterscheidet sich statistisch nicht von der Wiederholbarkeit der Analysemethoden,

hingegen unterscheiden sich die Analysen der vor der Probennahme fein gemahlener Kräutermischung und die Analysen der nicht vermahlener Kräutermischung - wenn auch nur geringfügig - statistisch voneinander (Abb. 2): Der Mittelwert der Analysen der vor der Probennahme fein gemahlener Kräutermischung ist statistisch signifikant höher als der Mittelwert der Ergebnisse der Wiederholbarkeit am GC-MS Gerät bzw. der Wiederholbarkeit der Analysemethoden; hingegen ist der Mittelwert der Ergebnisse der nicht vermahlener Kräutermischung etwas niedriger. Ein möglicher Grund dafür ist, dass bei der fein gemahlener Kräutermischung die Matrix als kleine Partikel mit einer höheren Oberfläche vorliegt als bei den zerkleinerten Blättern der nicht vermahlener

ZUSAMMENFASSUNG

In dieser Arbeit wurden anhand von Daten aus den Jahren 1991-2018 Trocknungsfaktoren für in Südtirol angebaute Kräuterarten bestimmt und mit Werten aus der Literatur verglichen. Anhand dieser Daten können Referenzwerte für die Berechnung der zulässigen Rückstandsgehalte für Kräuter im getrockneten Zustand bereitgestellt werden. Um den Einfluss der Probennahme und die Reproduzierbarkeit von Rückstandsanalysen an einer getrockneten Kräutermischung zu untersuchen, wurden eine Reihe von Rückstandsanalysen an einer experimentellen Kräutermischung mit neun Komponenten und an speziell für den Versuch gemahlener Proben dieser Mischung durchgeführt. Es konnte eine hohe Reproduzierbarkeit der Rückstandsanalysen am Beispiel des Wirkstoffs Chlorpyrifos-ethyl gezeigt werden. Die Probennahme hat keinen nennenswerten Einfluss auf die Analysenwerte von Chlorpyrifos-ethyl und stellt laut den vorliegenden Ergebnissen keine Ursache für erhöhte oder unplausible Rückstandswerte in Kräutern dar.

RIASSUNTO

In questo studio sono stati determinati, in base ai dati del periodo 1991-2018, i fattori di disidratazione per alcune specie di piante officinali coltivate in Alto Adige. I dati sono stati successivamente confrontati con valori pubblicati in letteratura. Sulla base dei dati ottenuti dallo studio, è possibile fornire valori di riferimento per il calcolo dei livelli di residui ammessi per piante officinali essiccate. Per studiare l'effetto del campionamento e la riproducibilità delle analisi dei residui di una miscela di nove piante officinali essiccate, sono state fatte una serie di analisi dei residui sulla miscela commerciale e sulla miscela macinata fine. È stata rilevata un'alta riproducibilità delle analisi dei residui per una miscela di piante officinali contaminata con il principio attivo chlorpyrifos-etile. Il campionamento non ha un effetto significativo per quanto riguarda le analisi dei residui e, secondo i risultati ottenuti non è la causa di valori di residui elevati o poco plausibili nelle piante officinali.

nen Kräutermischung und dadurch besser durch das Lösungsmittel extrahiert wird.

Insgesamt zeigt die Studie, dass die Rückstandsmengen am Analysegerät und auch bei der Probennahme gut reproduziert werden konnten und die Probennahme keinen nennenswerten Einfluss auf die Höhe der Rückstände von Chlorpyrifos-ethyl hat. Chlorpyrifos-ethyl gehört zur Gruppe der Phosphorsäureester und hat hydrophile Eigenschaften. Das Rückstandsverhalten von

Chlorpyrifos-ethyl kann sich von anderen Wirkstoffen mit anderen Eigenschaften unterscheiden. Der Wirkstoff Chlorpyrifos-ethyl wird in Südtirol seit dem Jahr 2020 nicht mehr eingesetzt. Für die Probennahme ist es nicht erforderlich die Kräutermischung vorher fein zu vermahlen und die bisherige Beprobung von nicht vermahlenden Kräutern bedingt keine erhöhte Variabilität der Rückstandswerte.

DANKSAGUNGEN

Wir bedanken uns bei Heinrich Abraham und beim Personal des Betriebes Gachhof für die Hilfe bei der Durchführung der Arbeiten. Der Autonomen Provinz Bozen - Abteilung für Innovation, Forschung und Universität wird gedankt für die finanzielle Zuweisung der Förderung zur internationalen Mobilität von Forscherinnen und Forschern („Incoming Project“), Dekret 334 vom 16.01.2019.

LITERATUR

- [1] Dachler M., Pelzmann H. (2017). Arznei- und Gewürzpflanzen. Lehrbuch für Anbau, Ernte und Aufbereitung. Cadmos Verlag, München, Deutschland, hier p. 83.
- [2] Hoppe B. (ed.) (2010). Grundlagen des Arznei- und Gewürzpflanzenbaus. Handbuch des Arznei- und Gewürzpflanzenbaus, Band 2. Selbstverlag des Vereins für Arznei- und Gewürzpflanzen SALUPLANTA, Bernburg, Deutschland.
- [3] Novak J. (2018). The European Herb Growers Association (EUROPAM) position on drying (dehydration) factors for medicinal and aromatic plants (MAPs). Journal of Applied Research on Medicinal and Aromatic Plants 11, 1-2, DOI: [10.1016/j.jarmap.2018.07.002](https://doi.org/10.1016/j.jarmap.2018.07.002).
- [4] Carron C.A., Baroffio C., Vouillamoz J. et al. (2018). Wassergehalt und Trocknungsverluste der wichtigsten in der Schweiz angebauten Kräuter-Arten. Swiss Herbal Note 6, Agroscope Transfer 226. Retrieved May 02, 2020, from https://www.agroscope.admin.ch/agroscope/fr/home/publications/recherche-publications/fiches-techniques/jcr_content/par/externalcontent.external.ex-turl.pdf/aHR0cHM6Ly9pcmEuYWdyb3Njb3BllmNoL2RILUNILOVpbnpIbH/B1Ymxpa2F0aW9uL0Rvd25sb2FkP2VpbnpIbHB1Ymxpa2F0aW9u/SWQ9Mzk3MjA=.pdf.
- [5] Weber G. (2008). Forum. European Spice Association, ESA, recommends dehydration factors to assess pesticide residues on products of the spice industry. Journal für Verbraucherschutz und Lebensmittelsicherheit 3 (4), 475-476, DOI: [10.1007/s00003-008-0388-7](https://doi.org/10.1007/s00003-008-0388-7).
- [6] Istituto Superiore di Sanità (ISS) - Gruppo di lavoro per residui di antiparassitari della Commissione permanente di coordinamento interregionale per i problemi relativi al controllo ufficiale dei prodotti alimentari (1997). Metodi multiresiduo per l'analisi di residui di antiparassitari in prodotti vegetali. Rapporti ISTISAN 97/23. Retrieved May 02, 2020, from https://www.iss.it/rapporti-istisan/-/asset_publisher/Ga8fOpveOfNN/content/id/5214801?_com_liferay_asset_publisher_web_portlet_AssetPublisherPortlet_INSTANCE_Ga8fOpveOfNN_redirect=https%3A%2F%2Fwww.iss.it%2Frapporti-istisan%3Fp_p_id%3Dcom_liferay_asset_publisher_web_portlet_AssetPublisherPortlet_INSTANCE_Ga8fOpveOfNN%26p_p_lifecycle%3D0%26p_p_state%3Dnormal%26p_p_mode%3Dview%26_com_liferay_asset_publisher_web_portlet_AssetPublisherPortlet_INSTANCE_Ga8fOpveOfNN_cur%3D0%26p_r_p_resetCur%3Dfalse%26_com_liferay_asset_publisher_web_portlet_AssetPublisherPortlet_INSTANCE_Ga8fOpveOfNN_assetEntryId%3D5214801.
- [7] R Core Team (2019). R: A language and environment for statistical computing. R Foundation for Statistical Computing, Wien, Österreich.

ANHANG 1: ERGÄNZENDE ABBILDUNGEN

Abb. A: Vorbereiten und Vermischen der getrockneten experimentellen Kräutermischung. // Preparation and mixing of the dried plant material.



Abb. B: Abfüllen der getrockneten Kräutermischung in Packungen zu jeweils 30 g. // Preparation of samples a 30 g of the dried plant material.



Abb. C: Vermahlen der Kräutermischung mit einer Zyklonmühle. // Milling of the dried plant material with a cyclone mill.



Abb. D: Fein gemahlene Proben der Kräutermischung // Homogenized samples of the dried plant material.

ANHANG 2: ERGÄNZENDE TABELLEN

Tab. A: Wiederholbarkeit des GC-MS-Gerätes: Ein Extrakt einer getrockneten Kräutermischungsprobe (Analyse 21) wurde 10-mal injiziert. // *Repeatability of the GC-MS instrument: one extract from a dried plant material (analysis 21) was injected 10 times.*

| Analyse analysis | Chlorpyrifos-ethyl (mg/kg) chlorpyrifos-ethyl (mg/kg) |
|---|--|
| 31 | 0,08 |
| 32 | 0,09 |
| 33 | 0,09 |
| 34 | 0,09 |
| 35 | 0,08 |
| 36 | 0,08 |
| 37 | 0,08 |
| 38 | 0,08 |
| 39 | 0,08 |
| 40 | 0,09 |
| Mittelwert <i>mean</i> | 0,08 |
| Standardabweichung <i>standard deviation</i> | 0,005 |
| Variationskoeffizient % <i>variation coefficient %</i> | 5,95 |

Tab. B.: Wiederholbarkeit der Analysemethode: Eine Probe einer getrockneten Kräutermischung (Analyse 11) wurde 10-mal extrahiert und analysiert. // *Repeatability of the analysis method: One sample of dried plant material (analysis 11) was extracted and analyzed 10 times.*

| Analyse analysis | Chlorpyrifos-ethyl (mg/kg) chlorpyrifos-ethyl (mg/kg) |
|---|--|
| 21 | 0,09 |
| 22 | 0,09 |
| 23 | 0,10 |
| 24 | 0,09 |
| 25 | 0,09 |
| 26 | 0,09 |
| 27 | 0,10 |
| 28 | 0,09 |
| 29 | 0,07 |
| 30 | 0,08 |
| Mittelwert <i>mean</i> | 0,09 |
| Standardabweichung <i>standard deviation</i> | 0,009 |
| Variationskoeffizient % <i>variation coefficient %</i> | 10,1 |



Dieses Werk ist lizenziert unter einer [Creative Commons Namensnennung-Nicht kommerziell 4.0 International Lizenz](https://creativecommons.org/licenses/by-nc/4.0/).
 Quest'opera è distribuita con [Licenza Creative Commons Attribuzione - Non commerciale 4.0 Internazionale](https://creativecommons.org/licenses/by-nc/4.0/).
 This work is licensed under a [Creative Commons Attribution-NonCommercial 4.0 International License](https://creativecommons.org/licenses/by-nc/4.0/).

Für alle Abbildungen und Tabellen ohne Nennung des Urhebers gilt: © Versuchszentrum Laimburg.
 Per tutte le immagini e tabelle senza menzione dell'artefice vale: © Centro di Sperimentazione Laimburg.
 For all figures and tables without mention of the originator applies: © Laimburg Research Centre.