

Klaus WALLNER

Rückstände von *Varroa*-Bekämpfungsmitteln im Bienenwachs und ihr Einfluß auf die Honigqualität

Pozostałości środków warroabójczych w wosku i miodzie

Residues of Medicaments Against *Varroa* in Beeswax and Their Influence to Honey Quality

EINLEITUNG

Neben der Ameisensäure in Form der „Illertisser Milbenplatte“ war Folbex VA Neu als Räucherstreifen das erste in der Bundesrepublik Deutschland zugelassene *Varroa*-Bekämpfungsmittel. Bei Rückstandsuntersuchungen durch die amtliche Lebensmittelüberwachung zeigte sich, daß selbst die vorschriftsmäßige Anwendung dieses Präparats zu meßbaren Rückständen im Honig führt, und daß die wiederholte Anwendung der Räucherstreifen einen Anstieg der Rückstandswerte zur Folge hat. Ursache dafür war in erster Linie die relativ hohe Wirkstoffmenge, die beim Abglimmen der Räucherstreifen in die Binnenvölker eingebracht wurde. Überraschenderweise traten nach wenigen Jahren Folbex VA Neu-Rückstände auch in Honigen von Imkereien auf, die nie dieses Präparat eingesetzt hatten. Die Quelle dieser Rückstände, so hatte sich nachträglich herausgestellt, war das Bienenwachs. Der Wachskreislauf über die Mittelwandhersteller brachte mit Folbex-Rückständen belastetes Mittelwandwachs auch in diese Imkereien. Damit war bewiesen, daß nicht nur durch die Anwendung selbst, sondern auch durch Rückstände im Bienenwachs die Honigqualität negativ beeinflußt werden kann. Durch den folgenden Versuch mit anderen lipophilen Varroaziden sollte dieser Effekt näher untersucht werden.

Folgende Fragen standen im Mittelpunkt:

1. Findet unter praxisnahen Bedingungen eine Auswanderung von Rückständen aus dem Bienenwachs in den Honig statt?
2. Gibt es in diesem Zusammenhang Unterschiede zwischen den einzelnen varroaziden Wirkstoffen?
3. Ab welcher Wachsbelastung werden kritische Rückstandswerte im Honig erreicht?

MATERIAL UND METHODEN

Rückstandsfreiem Wachs aus der Zeit vor der Varroatose wurden die Wirkstoffe der Präparate Folbex VA Neu, Perizin, Apistan und Bayvarol in 6 unterschiedlichen Konzentrationen zugegeben.

Dieses Wachs wurde verflüssigt, in Petrischalen gegossen und dort als dünne Schicht verteilt. Auf die Wachsschicht wurde rückstandsfreier Blütenhonig mit einer Schichtdicke von ca. 2,5 mm gegeben. Dies entspricht den Verhältnissen von Honig in den Zellen von Honigwaben. Auch dort steht dem Honig eine dünne Wachswand gegenüber. Anschließend kamen die Schalen für 30 Tage in einen Brutschrank mit 30°C. Am Versuchsende wurde der Honig durch Zugabe von destilliertem Wasser über 24 Stunden verflüssigt und ohne mechanische Einwirkung zur Rückstandsmessung abgegossen. Die Rückstandsuntersuchung erfolgte mittels Festphasen-Extraktion (SPE) und Kapillar-Gaschromatographie mit ECD-Detektor.

ERGEBNISSE

Bis heute gibt es nur spärliche Informationen darüber, welcher Belastungswert im Wachs einer Imkerei nach mehrjähriger Anwendung bestimmter Präparate erwartet werden muß. Die analytische Nachweisgrenze für Brompropylat und seinem Abbauprodukt Dibrombezophenon, Coumaphos und Fluvalinat lag bei 0,5 µg Wirkstoff pro kg Honig. Flumethrin konnte dagegen nur mit einer Nachweisgrenze von 5 µg/kg bestimmt werden. Anhand der Tabelle wird deutlich, daß es tatsächlich zu einer Einwanderung von gespeicherten lipophilen Wirkstoffen aus dem Wachs in den Honig kommt.

Tab. 1. Auswandern von varroaziden Wirkstoffen aus Wachs in den Honig
Przenikanie środków warroabójczych z wosku do miodu

Wachs- belastung Obciążenie wosku	Gemessene Rückstandswerte in Honig in µg/kg (ppb) Pozostałości substancji warroabójczych w miodzie w µg/kg				
	Folbex VA Neu		Perizin Coumaphos	Apistan Fluvalinat	Bayvarol Flumethrin
	Dibromben- zophenon	Brom- propylat			
1 ppm	0,9	0,6	0,7	0,4	n.n.
10 ppm	7	4	5	0,6	n.n.
20 ppm	12	6	7	0,8	n.n.
50 ppm	16	12	18	1,5	n.n.
60 ppm	20	16	21	2,1	n.n.
100 ppm	24	19	31	4,5	n.n.
400 ppm	33	29	94	10	n.n.

ppm = mg/kg; n.n. = nicht nachweisbar (niewykrywalne).

Methode (Metoda): SPE, Kapillar-GC mit ECD-Detektor.

Nachweisgrenzen (granica wykrywalności): 0,5 µg/kg, Flumethrin 5 µg/kg.

Diese Diffusion wird — mit Ausnahme von Flumethrin, das weniger empfindlich gemessen werden kann — bereits bei einer Wachsbelastung von 1 mg/kg im Honig meßbar. Je höher die Wachsbelastung, umso höher auch in Folge die Honigbelastung. Vergleicht man die Diffusionsrate zwischen Coumaphos und Fluvalinat, wird deutlich, daß Coumaphos eine starke, Fluvalinat

dagegen eine schwache Wanderungstendenz aufweist. Eine Wachsbelastung von über 20 mg/kg Coumaphos würde zu einem Rückstandswert im Honig führen, der über der für Deutschland gültigen Höchstgrenze von 10 µg Coumaphos pro kg Honig liegen würde.

Eine extrem niedrige Tendenz zur Diffusion zeigte Flumethrin. Selbst bei einer Wachsbelastung von 400 mg/kg konnte im Versuch kein Flumethrin im Honig nachgewiesen werden. Eine zweite Beschichtung derselben Petrischalen mit Honig führt zu ähnlichen Meßwerten. Offensichtlich sind die Wirkstoffe im Wachs mobil. Wirkstoffe mit einer geringen Neigung zur Diffusion aus dem Wachs, haben auf der anderen Seite eine starke Tendenz zur Akkumulation. Mehrjährige Anwendung derartiger Varroazide in Bienenvölkern führt zu steigenden Rückstandswerten im Wachskreislauf. Winzig kleine aber stark belastete Wachspartikel im Honig können dann zu Rückständen weit oberhalb der zulässigen Höchstgrenzen führen, da sie zwangsläufig mitanalysiert werden. Rückstände varroazider Wirkstoffe im Wabenwachs müssen als Quelle für Rückstände im Honig angesehen werden. Sie sollten daher vermieden werden.

STRESZCZENIE

Z regularnym podawaniem leków przeciw warrozie związany jest problem ich pozostałości w produktach pszczelich. W zależności od fizyko-chemicznych właściwości substancji czynnych pozostałości leków znajdują się w miodzie lub w wosku. Rozpuszczalne w tłuszczach substancje czynne przy wielokrotnym stosowaniu w tej samej rodzinie gromadzą się w wosku i stamtąd przedostają się do miodu. Badane były: Brompropylat (Folbex VA), Coumaphos, Flavulinat i Flumethrin.

SUMMARY

The use of lipophilic pesticides against varroa results in residues in the beeswax. It should be examined from which quantity varroacides penetrate detectably from framewax into the honey. 1,4-dibromobenzophenone (metabolite of bromine propylate), bromine propylate (Folbex VA Neu), coumaphos (Perizin, Asuntol), fluvalinate (Apistan, Klartan, Mavrik), flumethrine (Bayvarol, Bayticol) were dissolved in different concentrations (1-400 mg/kg) in wax which was free from residues. A thin layer of the contaminated wax was put into petri-dishes and a layer with approx. 2.5 mm of honey free from residues was put on the surface. The closed petri-dishes were stored in an incubator with 30°C for 30 days. Then *aqua dest.* was added into the honey layer and after 24 hours the honey solution was poured off and analyzed by solid phase extraction and gas-chromatography with ECD-detector. The detection limit of flumethrine was 5 µg/kg, the detection limit of the other pesticides was 0.5 µg/kg honey.

Beginning with a wax load of 1 mg/kg residues of the following pesticides can be measured close to the detection limit: 1,4-dibromobenzophenone, bromine propylate, coumaphos and fluvalinate.

The higher the concentration in the wax, the more residues can be detected in the honey until it is saturated. Compared with the other varroacides, coumaphos diffuses with higher quantities into honey. Under chosen conditions there is no detectable penetration of flumethrine from wax into honey. A repetition of this experiment with the same petri-dishes shows similar values of residues in honey. Obviously the pesticides are movable in wax. Residues of varroacides in the framewax should be seen as a source for residues in honey. Therefore they should be avoided.