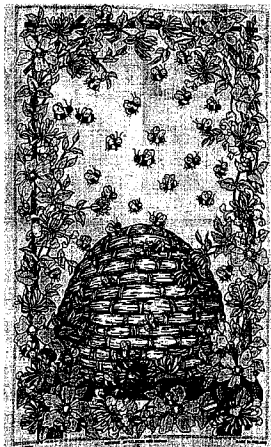


KLAUS KOPP
Weierstraße 9
86 698 Oberndorf

Foto: F. Schaper



Ameisensäure zur Varroabekämpfung – Rückstandsproblematik

Seit Ameisensäure als alternatives Varroabekämpfungsmittel eingesetzt wird, gibt es Fragen zu Verunreinigungen mit Schwermetallen und anderem. Es wird der Kauf von teuren Ameisensäuren aus der Apotheke empfohlen, in der Meinung, dort eine besonders reine und damit rückstandsarme Qualität zu bekommen.

Aus industriefreundlichen Kreisen werden diese Unklarheiten und Bedenken gerne wiederholt und zusätzlich auf die Rückstandsproblematik auch der Ameisensäure selbst hingewiesen, da man lieber „Perizin“ oder „Cekafix“ oder wie sie alle heißen verkauft.

Deshalb habe ich in den letzten Wochen mit diversen Instituten, Labors, Chemikaliengroßhändlern, Apothekern, Bienenwissenschaftlern und Vertretern der Chemieindustrie gesprochen und korrespondiert, um Klarheit zu erhalten (Quellenangaben sollen eine Überprüfung der Angaben ermöglichen).

Natürliches Vorkommen von Ameisensäure (Methansäure CH_2O_2)

Ameisensäure ist in vielen Organismen nachweisbar. Sie ist, wie beispielsweise auch der Alkohol (Ethanol), ein Zwischenprodukt des Stoffwechsels und somit

mehr oder weniger allgegenwärtig (Dipl. Chem. F. MALLWITZ, Berlin, im Schreiben vom 9. 3. 1996). Honig selbst enthält zwischen 16 und 1000 ppm Ameisensäure (Deutsches Bienenjournal 8/94 und 10/95).

Herstellung in der Industrie

„Ameisensäure ist ein Massenprodukt der chemischen Industrie. Sie kann beispielsweise durch Oxydation von Methanol oder aus NaOH CO und H_2SO_4 hergestellt werden. Auf Grund verschiedener Synthesewege sind unterschiedliche Verunreinigungen zu erwarten“ (F. MALLWITZ s. o.). Hersteller sind beispielsweise die Firmen Merck, Sigma, Riedel de Haen.

Verwendung

Hilfsmittel bei Rauchgasentschwefelung, Färben von Textilien, als Arzneimittel zum Beispiel in Salben oder als Ätzmittel gegen Warzen, Analysenmittel für Laboruntersuchungen.

Neben diesen technischen Einsatzgebieten aber auch als Silagemittel für Grünfütter, Zusatzstoff für Kälberkaltränkchen und als Konservierungsstoff (E 236) beispielsweise in Einlegegurken mit bis zu 1000 ppm (= mg/kg).

Qualitätsstandards

Da Ameisensäure im Labor, als Arzneimittel und als Zusatzstoff in Lebensmitteln eingesetzt wird, gibt es verschiedene Ansprüche und Qualitätskürzel:

ACS

American-Chemical-Society (Amerik.-Chemikalien-Gesellschaft)

DAB

Zulassung als Arzneimittel im „Deutschen Arzneimittelbuch“

DAC

„Deutscher-Arzneimittel-Codex“

E 236

Zulassung als Konservierungsstoff in Sauergemüsen

FCC III

Food-Chemical-Codex. USA – Norm für Lebensmittelzusätze

OEAB

„Österreichisches-Arzneimittelbuch“, rechtlich wie DAB.

ACS ist ein Standard, der meist für Analysenzwecke benötigt wird, bei denen selbst kleinste Verunreinigungen die Meßergebnisse verfälschen würden. Um diese extrem hohen Anforderungen werten zu können, muß man wissen, daß beispielsweise sauberes Trinkwasser bei Einhaltung der gesetzlichen Grenzwerte für den Einsatz als Analysen-

substanz völlig unbrauchbar wäre, da es, wenn auch nur Spuren, von diversen Substanzen enthält.

DAB wird meist noch mit Nummer der Auflage versehen (Aktuelle beispielsweise DAB 10). Bei Ameisensäure in dieser Qualität wird meist DAB 7 angegeben, da es in DAB 10 nicht mehr aufgeführt wird, weil es medizinisch keine bzw. kaum Bedeutung mehr hat. Ameisensäure in „DAB 7“-Qualität ist jedoch weiterhin rechtlich als „Arzneimittelqualität“ handelsfähig und zugelassen.

DAC hat exakt gleich hohen Qualitätsstandard wie bei „DAB“. Die DAC-Norm wurde vom „Deutschen Apothekerverband“ herausgegeben und regelt zusätzlich den genauen Wortlaut der Etiketten auf den Verkaufspackungen.

E 236 ist nach deutschem Lebensmittelrecht als Konservierungsstoff zugelassen, man spricht auch von Ameisensäure in „Lebensmittelqualität“. Daneben gibt es Bezeichnungen wie „Rein, Hochrein, Technische Qualität“, die nicht genau definierbar sind.

Schwermetallgehalte

Dazu Dr. GERHARD LIEBIG, Landesanstalt für Bienenkunde, Universität Hohenheim, im Schreiben vom 8. 3. 1996: „Schwermetalle

sind schwer, sie verdunsten nicht bei normalen Temperaturen. Bei Ameisensäure-Anwendung im Bienenvolk bleiben sie im Trägermaterial zurück. Schwermetalle sind in jedem Honig in Spuren vorhanden.“

Dipl. Chem. F. MALLWITZ (Schreiben vom 9. 3. 1996) kommt zur gleichen Einschätzung: „Viele Verunreinigungen sind nicht flüchtig und bleiben daher bei dem Verdunstungsverfahren auf dem Trägermaterial bzw. im Verdunster zurück“. Weiter gibt es zu bedenken, daß auch diese Verbindungen (gemeint sind die Schwermetalle) in geringer Konzentration natürlicherweise allgegenwärtig sind.“

Bei Vergleich diverser Analysen von Ameisensäure, wie sie mir vorliegen, ergeben sich folgende Werte:

Qualitätsstandards der Ameisensäure	Schwermetallgehalte ppm (mg/kg)
85 % Hochrein	unter 10
98 % DAC/OEAB/E 236 Lebensmittelqualität	unter 10
85 % DAB/FCC III	unter 1
85 % Technische/DAB 7/FCC III	unter 1

Zu den Schwermetallen gehören beispielsweise Blei, Eisen, Cadmium, Zink und Mangan. Um die Schwermetallgehalte in der Ameisensäure einschätzen zu können, ein Vergleich mit Richtwerten des Bundesgesundheitsblattes (Stand 1986) bei Obst und Gemüse.

Blattgemüse	0,8 ppm Blei
Grünkohl	2,0 ppm Blei
Obst	0,5 ppm Blei

Das heißt, daß alleine in einer Gemüseart (Grünkohl) der Gehalt an einem einzigen Schwermetall (Blei) doppelt so hoch sein darf wie der Summenwert aller Schwermetalle in den zwei unteren Analysenwerten der Ameisensäure. Weiterhin fällt auf, daß die Ameisensäure in Lebensmittelqualität, d. h. mit der Kennzeichnung

E 236, einen Grenzwert von unter 10 ppm für die Summe aller Schwermetalle einhält, während eine als technische Qualität bezeichnete, einen Gehalt unter 1 ppm garantiert. Die Bezeichnung „hochrein“ läßt ebenfalls keinen Rückschluß auf die Höhe des Schwermetallgehaltes zu. Deshalb ist es in Bezug auf die Schwermetallgehalte nicht sinnvoll, der öfter geäußerten Empfehlung zu folgen, nur Ameisensäure in Lebensmittelqualität zu benutzen.

Weitere Verunreinigungen

Übliche Verunreinigungen sind Essig-, Schwefel-, Salz-, Oxalsäure, Schwermetalle, sowie organische Verbindungen (z. B. Weichmacher aus Lagerungsgefäßen, Me-

thanol usw.), so Dipl. Chem. F. MALLWITZ im Schreiben vom 9. 3. 1996. Zu Formaldehyd schreibt Dr. GERHARD LIEBIG: „Formaldehyd ist in jeder Ameisensäure vorhanden. Es ist sehr flüchtig, flüchtiger als die Ameisensäure und deshalb auch kein Problem, wenn Ameisensäure ausschließlich im Spätsommer nach Trachtende eingesetzt wird (Schreiben vom 9. 3. 1996).“ Von den von F. MALLWITZ aufgezählten Substanzen kommen Essig- und Oxalsäure natürlicherweise in jedem Honig vor.

Rückstände durch Ameisensäure selbst

Wie bereits unter dem Abschnitt „Natürliches Vorkommen“ erwähnt, enthält Honig selbst Ameisen-

säure, laut Deutschem Bienen Journal 8/94 und 10/95 zwischen 16 und 1000 ppm. Um einschätzen zu können, wieviel Ameisensäure natürlicherweise im Laufe eines Jahres in einem Bienenvolk vorhanden ist (allein durch den Honig) und wieviel Ameisensäure der Imker bei der Varroabekämpfung anwendet, folgendes Rechenbeispiel:

Pro Jahr und Volk werden 60 kg Honig produziert (15 kg erntet der Imker, 45 kg verbraucht das Volk selbst). Bei obengenannten Gehalten an Ameisensäure ergeben sich somit 0,96 bis 60 g 100%ige Ameisensäure je Volk und Jahr. Bei der von Dr. G. LIEBIG empfohlenen Anwendungsmenge bei einem Zwei-Zargen-Volk auf 20 Zanderwaben werden bei einer zweimaligen Anwendung im Jahr 120 ml 60%ige Ameisensäure verwendet. Die Dichte von Ameisensäure beträgt 1,2 kg pro Liter. Rechnet man nun noch von 60%iger auf 100%ige um, so bringt der Imker pro Jahr 84 g Ameisensäure in ein Volk ein, wo natürlicherweise 0,96 bis 60 g gebildet werden. Das heißt, es liegt in derselben Größenordnung wie das natürliche Vorkommen. Noch dazu wird die Ameisensäure zur Varroabekämpfung erst nach dem letzten Ausschleudern eingesetzt, wodurch sie mit dem Honig, der verzehrt wird, überhaupt nicht in Berührung kommt.

Hierzu Dr. KLAUS WALLNER, Landesanstalt für Bienenkunde, Universität Hohenheim, in der Neuen Bienenzeitung 2/91. Herr WALLNER leitet seit Jahren die Rückstandsuntersuchung für den D.I.B.: „Die Risiken einer Ameisensäurebehandlung für die Honigqualität sind vergleichsweise gut abschätzbar. Einfach ausgedrückt existieren sie bei vernünftiger Anwendung überhaupt nicht. Ameisensäure ist der einzige varroazide Wirkstoff, der praktisch rückstandsfrei verschwinden kann. Sie ist natürlicher Bestandteil des Honigs und sogar des menschlichen Körpers und kann im Wachs nicht gespeichert werden.“

Preise von Ameisensäure

Die mir vorliegenden Angebote schwanken zwischen DM 2,65 und DM 70,00 pro Liter, sieht man einmal von einer Sonderform für hochempfindliche Analysen mit DM 414,00 pro Liter (Suprapur der Fa. Merck) ab. In folgender Tabelle sind die Preise ohne Mehrwertsteuer für Endverbraucher bei Kleinmengenbezug aus Apotheken und Chemikalienhandel sowie – falls erhältlich gewesen – die jeweiligen Grenzen für Schwermetalle aufgeführt.

Es ist völlig irreführend, höhere Preise mit reinerer Ware gleichzusetzen. Die erheblichen Preisunterschiede liegen an diversen Konzen-

Qualitätsstandards	DM pro Liter	Schwermetallgehalt in ppm
Reine DAB 7	85 % 70,00 (A)	–
ACS	98 % 37,00	0,02 Pb (Blei)
Hochrein	60 % 33,50	unter 10
Technische	85 % 28,00 (A)	–
DAC/OEAB/E 236	98 % 10,50	unter 10
DAB/FCC III	85 % 10,50	unter 1
DAB/FCC III	60 % 3,45	unter 1
DAB/FCC III	85 % 2,65	unter 1

(A) = Preise aus der Apotheke, alle anderen aus dem Chemikalienhandel

trationen, Bezugsquellen (Apotheken haben Apothekerpreise), diversen Gewinnspannen, Abnahmemengen, Abnahmeformen (Verkaufsverpackung oder mitgebrachter Kanister mit Offenabfüllung). Die Ameisensäure für DM 70,00 pro Liter hat die gleiche DAB-Qualität und gleiche Konzentration (85 %) wie die für DM 2,65 pro Liter. Erstere kommt aus der Apotheke, letztere aus einer Chemikalienhandlung, bei der man sein Gefäß (säurefesten Kanister) mitbringen muß. Für die DM 2,65 pro Liter bekommt man noch die Garantie, daß die Summe der Schwermetalle unter 1 ppm liegt, in der Apotheke ist es mühselig, an eine Analyse zu kommen. Der Preis von DM 2,65 gilt schon bei der Abnahme von nur 1 Liter.

Zusammenfassung

Ameisensäure kommt natürlicherweise in vielen Organismen, auch im Menschen vor. Sie ist ebenfalls natürlicher Bestandteil des Honigs, 16 – 1.000 ppm. Außer der Varroabekämpfung hat sie viele Anwendungsgebiete in der Industrie, Medizin und in Labors. Sie wird aber auch im Lebensmittelbereich als Konservierungsstoff mit 1.000 ppm eingesetzt. Ameisensäure ist eine Massenchemikalie, die je nach Einsatzgebiet in verschiedenen Qualitätsstandards (beispielsweise in Lebensmittel- oder Arzneibuchqualität) angeboten wird. Bezüglich der Schwermetallgehalte ist eine Ameisensäure in Lebensmittelqualität nicht reiner als eine Arzneimittelbuchqualität, eher das Gegenteil ist der Fall. In beiden Qualitäten sind die Summenwerte der Schwermetallgehalte in einem Bereich (unter 10 bzw. unter

1 ppm), wie sie in Gemüse und Obst nach Richtwerten des Bundesgesundheitsblattes (0,5 bis 2 ppm Pb) allein bei einem einzigen Schwermetall (hier Blei) sein dürfen und somit unproblematisch. Weitere Verunreinigungen sind entweder natürlicher Bestandteil auch des Honigs (Essig- und Oxalsäure) oder sehr flüchtig (Formaldehyd) oder so unbeweglich, daß sie im Trägermaterial bzw. Verdunster verbleiben. Bei der heute empfohlenen Anwendung der Ameisensäure gegen Varroatose kommt Honig, der zum Verzehr verwendet wird, nicht damit in Berührung, da erst nach dem letzten Abschleudern behandelt wird. Die dabei eingesetzte Menge an Ameisensäure bewegt sich in der gleichen Größenordnung wie die natürliche Menge, die allein im Honig im Laufe eines Jahres in einem Volk vorhanden ist. Ameisensäure gilt als einziger Wirkstoff gegen Varroa, der praktisch rückstandsfrei verschwinden kann und nicht im Wachs gespeichert wird. Aufgrund der Unbedenklichkeit von Ameisensäure ist sie nicht mehr im Rückstandsuntersuchungsprogramm der Landesanstalt der Universität Hohenheim. Selbst erhöhte Ameisensäuregehalte nach falscher Anwendung (!) können Werte, wie sie bei der Konservierung von Lebensmitteln üblich sind, nie erreichen (Dr. K. WALLNER in NBZ 2/91). Die Preise schwanken zwischen DM 2,65 und DM 70,- pro Liter und sind abhängig von Qualitätsstandards, Konzentration, Abnahmemenge, Bezugsquelle (Apotheke oder Chemikalienhandel) und anderem mehr. Teurere Ware ist nicht unbedingt rückstandsärmer. Ware aus der Apotheke ist nicht besser, sondern in der Regel lediglich teurer.

Empfehlung für den Imker

Beim Einkauf von Ameisensäure, Angebote vom Chemikalienhandel (Branchentelefonbuch unter Chemikalien) einholen. Dabei möglichst preiswerte Ware verlangen und sich absichern, indem man einen der in Punkt 4 in der Tabelle aufgeführten Qualitätsstandards verlangt. Falls die Auswahl gegeben ist, die Arzneimittelbuchqualität wählen bzw. Analyse verlangen, um die schwermetallärmste Version zu erhalten (nicht weil dies wirklich wichtig ist, sondern damit man seinen Kunden bzw. den Kritikern von Ameisensäure ein weiteres Argument nimmt und einen Beweis für die eigene Sorgfalt aufzeigen kann). Dabei ist ein Summengehalt von unter 10 bzw. unter 1 ppm der Orientierungsrahmen. Weiterhin darauf achten, daß man die gewünschte Konzentration (85%ige bzw. 60%ige) erhält, um Verdünnungen zu vermeiden, (bei Preisvergleichen auf dieses Kriterium achten). Um unnötige Verpackungen zu vermeiden, nach offener Abgabe fragen und dazu dann säurefesten Kunststoffkanister (z. B. extra gekauften Benzinkanister) mitbringen. Um jegliche Belastung mit Schwermetallen zu vermeiden, das Trägermaterial so anwenden, daß es von den Bienen nicht abgeschrotet werden kann. Diese Gefahr besteht nicht, wenn z. B. das Schwammtuch in der Schublade des Gitterbodens liegt, wenn man die Krämerplatte benutzt oder den Verdunster von Burmeister mit Schutzkappe für den Docht (Bezug bei K. Burmeister Bönnebüttelenweg 12 24 536 Neumünster, Tel. und Fax 043 21/24 816).

Wenn die Gefahr des Abschrotens besteht, z. B. beim Schwammtuch von oben, der Illertissener Milbenplatte oder dem Nasenheider Applikator (Bezug bei J. Weiland Kastanienallee 4 10435 Berlin, Tel. und Fax 030/449 89 01), dann sollte das Trägermaterial entfernt werden, sobald die Ameisensäure verdunstet ist. Es ist auf keinen Fall sinnvoll, extrem hochgereinigte Ameisensäure, wie sie für spezielle Analysenzwecke benutzt wird, zu verwenden, da die Reinigung von Chemikalien sehr energieaufwendig und damit umweltbelastend ist (Dipl. Chem. F. MALLWITZ). Ameisensäure ist zur Zeit das beste Varroabekämpfungsmittel im Hinblick auf die Erzeugung von rückstandsfreiem Honig! (Dr. K. WALLNER in der NBZ 2/91).

□



faul...

... sind Siebenschläfer trotz ihres Namens beileibe nicht, denn die kleinen Nager aus der Familie der Bilche sind nachts aktiv. Wo Bilche leben, ist die Umwelt intakt.

Fordern Sie gegen 3,- DM in Briefmarken Info-Material beim Landesbund für Vogelschutz über diese munteren Kerlchen an.



LBV

Kirchenstraße 8
91161 Hilpoltstein
Tel. 091 74/9085