

Wachs vergisst nicht

Wie steht es heute um die Rückstände in Mittelwänden?

Bienenwachs kann Wirkstoffe von Varroaziden oder Pflanzenschutzmitteln aufnehmen, diese anreichern und zeitverzögert an den Honig abgeben. Dr. Klaus Wallner beschreibt, wie sich die verschiedenen Stoffe dabei verhalten und mit welchen Mengen wir derzeit in „unserem“ Wachs rechnen müssen.

Seit 1993 laufen an der Landesanstalt für Bienenkunde in Hohenheim routinemäßig Wachsuntersuchungen und gleichzeitig eine intensive Schulung der Imker. Den Anstoß gab die Honig-Rückstandsanalytik. Denn das zur Wachsmottenbekämpfung verwendete Paradi-chlorbenzol konnte im Honig nachgewiesen werden. Und dies, obwohl die Behandlung im Wabenschrank, also außerhalb des Bienenvolkes erfolgte.

Die Zusammenhänge, die sich im Laufe der Untersuchungen bei den verschiedensten Wirkstoffen herauskristallisiert haben, sollen hier vorab kurz dargestellt werden.

Die Wasserlöslichen

Organische Säuren (Ameisen-, Milch- und Oxalsäure) können sich im Wachs nicht anreichern. Mögliche anhaftende Reste wären bei der Wachsverarbeitung im Wasser zu finden.

Ätherische Öle, hier in erster Linie das halbflüchtige Thymol, verursachen zunächst hohe Rückstände im Wachs, die sich später aber durch Ventilation und Stockwärme wieder abbauen. Eine Anreicherung über die Behandlungsjahre findet

deshalb nicht statt. Eine Verringerung der Rückstandsgehalte bei der Wachsverarbeitung wäre denkbar.

Die Fettlöslichen

Bienenwachs kann fettlösliche – flüchtige und nicht flüchtige – Wirkstoffe aufnehmen und wieder abgeben. Dies gilt für Varroazide, Pflanzenschutzmittel, Bienenabwehrsprays und andere Repellents. Die meisten werden im Wachs stabilisiert und konserviert, ohne dass sie abgebaut werden. Eine Ausnahme bildet das in einigen europäischen Ländern eingesetzte Varroazid Amitraz, das bei Kontakt mit Bienenwachs relativ schnell in verschiedene Abbauprodukte zerfällt und bei der Wachsverarbeitung weiter reduziert wird.

Die unterschiedlich Beweglichen

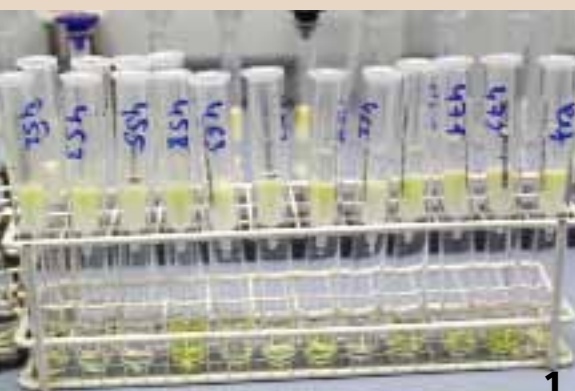
Während der Bayvarol-Wirkstoff Flumethrin fest im Bienenwachs verbleibt, wandern einige der Wirkstoffe aus dem Wachs in den Honig, ins Larvenfutter und ins Bienenbrot ein. So zeigen der Perizin-Wirkstoff Coumaphos oder das DEET des früheren Fabi-Sprays eine ausgeprägte

Wanderungsneigung. Bienen, die in kontaminierten Zellen mit diesem Futter aufwachsen, enthalten im Körpergewebe die entsprechenden Wirkstoffe, und sie produzieren später auch rückstandsbelastete Wachsplättchen. Da die Bienen die Wirkstoffe mit den Beinen und im Haarkleid im Stock verschleppen, sind diese in der gesamten Beute nachweisbar. Allerdings sind die Konzentrationen in den (Brut-)Zargen, in denen die Behandlung stattgefunden hat, mit deutlichem Abstand am höchsten.

Feste chemische Bindungen

Eine Reinigung des Bienenwachses von den wichtigsten fettlöslichen Wirkstoffen ist nicht möglich. Nur beim Perizin-Wirkstoff Coumaphos und den wenigen verwandten Wirkstoffen wäre eine weitgehende Entfernung aus dem Wachs technisch möglich. Bei anderen Wirkstoffen gelingt dies bisher nicht.

Sonnenwachsschmelzer, Dampfwachsschmelzer, Säuren, Mikrowellen und Bestrahlung mit aggressiven Gamma-Strahlen können den Wirkstoffen im Wachs nichts anhaben. Bienenwachs ist ein perfekter Schutz für viele dieser Wirkstoffe.



1 Zur Aufbereitung werden die Wirkstoffe aus dem Wachs mit Lösungsmitteln extrahiert und auf Festphasen-Extraktionssäulen übertragen, von dort wieder ausgepült (Foto) und dann analysiert.

2 Gaschromatograph mit einem automatischen Probengeber. Kernstück ist eine 30 m lange Glaskapillarsäule mit einem Innendurchmesser von 0,25 mm. Fotos: LAB Hohenheim



Laugen und stundenlanges Kochen (Autoclavieren) „verseifen“ bzw. zerstören das Bienenwachs und nur im gleichen Umfang auch die Wirkstoffe.

Eigener offener Wachskreislauf

Da Entdeckelungswachs und vor allem Baurahmenwachs als reines Jungfernwachs am geringsten belastet sind, sollten diese beiden zur Mittelwandherstellung verwendet werden. Das mit Wirkstoffen angereicherte Altwachs sollte dagegen in die Kerzenproduktion gehen. Dort kann man die Wirkstoffe aus der Varroabekämpfung vernachlässigen, da sie beim Verbrennen vollständig zerstört werden und in der Raumluft nicht nachweisbar sind.

Leider haben nicht alle, gerade kleinere Imkereien die Möglichkeit, Mittelwände selbst herzustellen. Sie sind auf den Kauf von Mittelwänden angewiesen, die aus dem Rücklaufwachs von deutschen Imkern und Wachs aus aller Welt hergestellt werden.

Mittelwand-Qualitäts-Test

Nachdem der letzte Test 10 Jahre zurücklag, sollte die Qualität daher erneut auf den Prüfstand gestellt werden. Zwölf deutsche Mittelwandhersteller bzw. Händler wurden gebeten, uns Mittelwände für die Rückstandsanalytik zur Verfügung zu stellen. Das Ausgangsmaterial sollte möglichst ausschließlich das abgegebene Altwachs von einheimischen Imkereien sein. Insgesamt haben 25 Mittelwand-Chargen das zertifizierte Hohenheimer Rückstandslabor erreicht. Diese Mittelwände wurden auf neun Varroazide und acht relevante Pflanzenschutzmittel und zusätzlich auf DEET und Paradichlorbenzol untersucht.

Nicht nachgewiesen

Wie Tabelle 1 zeigt, waren bei einer Bestimmungsgrenze von 0,5 mg/kg die acht untersuchten fettliebenden Wirkstoffe von Pflanzenschutzmitteln, die auch in blühenden Kulturen (Raps, Obst) eingesetzt werden dürfen, in den Wachsproben nicht nachweisbar.

Auch das frühere Wachsmottenbekämpfungsmittel Paradichlorbenzol aus der „guten alten Zeit“ der Wabenschränke konnte nicht mehr gefunden werden.

Ebenso waren von den neun varroaziden Wirkstoffen nicht nachweisbar:

Tabelle 1: Mittelwände-Analysen (nicht nachweisbare Wirkstoffe)

Wirkstoff	Präparat	Bemerkungen
Varroozide		
Acrinathrin	Gabon PA	Streifenpräparat
Tetradifon	Tedion	Träufel- bzw. Streifenpräparat
Flumethrin	Bayvarol	Streifenpräparat
Chlorfenvinphos	Supona	Beizmittel als Streifenpräparat
DMF	ApiVar	Amitraz-Metabolit, Streifenpräparat
Pflanzenschutzmittel		
Vinclozolin	Ronilan	Raps
Tolyfluanid	Euparen	Obst, Beeren
Myclobutanil	Systane	Obst
Iprodion	Verisan	Raps
Alpha-Cypermethrin	Fastac SC	Raps
Bifenthrin	Trebon	Raps
Deltamethrin	Decis	Raps
Lambda-Cyhalothrin	Trafo	Raps
Betriebsmittel		
1,4 Dichlorbenzol	Imker Globol, Styx	Spray gegen Wachsmotten
Bestimmungsgrenzen (LoQ): 0,5 mg/kg, Flumethrin 1 mg/kg		

das Flumethrin (Bayvarol) und vier in Deutschland nicht registrierte Wirkstoffe, das Tetradifon (früher in Asien weit verbreitet) und das Acrinathrin (Gabon PA, Streifenpräparat aus Osteuropa), das Chlorfenvinphos (Anwendung z. B. in Spanien, Portugal und Italien, keine Zulassung in einem EU-Mitgliedsland) und der Amitraz-Metabolit DMF.

Nachgewiesene Wirkstoffe

Wie Tabelle 2 zeigt, ist noch in fast der Hälfte der untersuchten Chargen das Brompropylat zu finden. Dabei ist es über

20 Jahre her, dass es in Räucherstreifen gegen die Varroa eingesetzt worden ist! Die Gehalte sind mittlerweile jedoch so niedrig, dass eine Auswanderung nicht zu einer messbaren Kontamination des Honigs führen wird.

In 19 Chargen (76 %) ist Coumaphos, der Wirkstoff von Perizin, zu finden (Beispiel siehe Abbildung 1). Auch hier sind die Gehalte im Vergleich zu früher relativ gering und meist unproblematisch. Wenn die Mittelwände im Honigraum eingesetzt werden, muss ab einer Wachsbelastung von über 1 mg/kg mit einer Auswanderung in den Honig gerechnet werden.

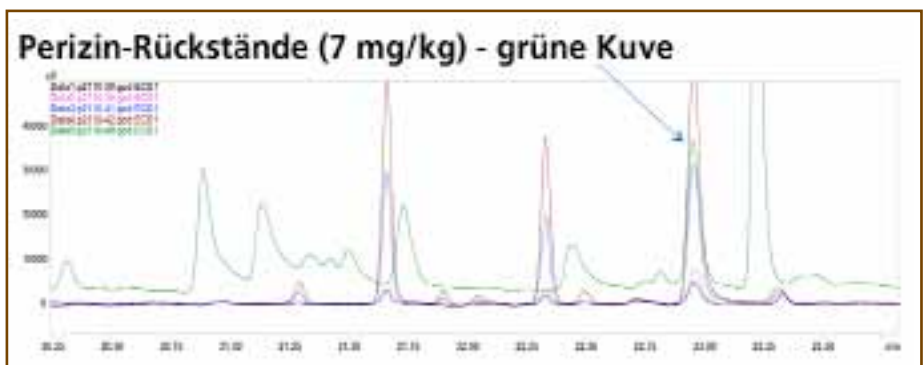


Abbildung 1: Um einen Wirkstoff bestimmen zu können, werden Eichkurven mit bekannten Wirkstoffmengen erstellt – z. B. Kurve rot = 1 mg/kg, blau = 5 mg/kg, rotbraun = 10 mg/kg. Wenn genau an der gleichen Stelle ein Ausschlag (Peak) auftritt, kann der Wirkstoff identifiziert und die Menge anhand des Ausschlages abgelesen werden. Bei der Probe (grüne Kurve) lag der Peak bei Perizin zwischen 5 und 10 mg/kg, also bei ca. 7 mg/kg.

Tabelle 2: Mittelwände-Analysen (nachweisbare Wirkstoffe), Angaben in mg/kg (ppm)

Charge	Brompropylat	Coumaphos	Fluvalinat	Thymol	DEET
1	n.d.	1,2	n.d.	20,3	0,4
2	n.d.	1,5	n.d.	14,3	1,2
3	<BG	1,4	0,7	28,7	0,5
4	n.d.	0,8	n.d.	n.d.	n.d.
5	n.d.	n.d.	n.d.	62,7	<BG
6	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
7	<BG	1,3	0,8	n.d.	0,5
8	<BG	0,7	n.d.	7,4	1,3
9	<BG	0,6	n.d.	n.d.	0,2
10	n.d.	1,2	n.d.	n.d.	n.d.
11	n.d.	n.d.	2,3	n.d.	n.d.
12	n.d.	1,5	n.d.	8,1	0,6
13	<BG	1,5	<BG	13,3	0,1
14	<BG	1,4	n.d.	22,2	0,3
15	<BG	1,0	1,3	10,7	n.d.
16	<BG	1,1	0,5	9,0	n.d.
17	0,5	1,2	n.d.	10,8	n.d.
18	n.d.	0,7	n.d.	n.d.	n.d.
19	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
20	n.d.	0,5	1,7	16,9	n.d.
21	<BG	1,6	0,7	25,7	0,4
22	0,9	0,7	n.d.	13,9	<BG
23	<BG	<BG	0,6	23,6	0,2
LoQ	0,5	0,5	0,5	3,0	0,1
LoQ: Bestimmungsgrenze					
< BG: Wirkstoff nachweisbar, aber Wert unter der jeweiligen Bestimmungsgrenze					
n. d.: Wachs frei von messbaren Wirkstoffsignalen					

Fluvalinat ließ sich in neun Chargen nachweisen, allerdings in Mengen, die aufgrund der starken Bindung an das Wachs für Honig unproblematisch sind. Es war als Varroazid in Deutschland nie zugelassen, wurde aber vielfach mittels selbst hergestellter Klartan-Holzstreifen (tau-Fluvalinat) überdosiert eingesetzt. Dadurch haben die Varroamilben Resistenzen entwickelt, sodass das Mittel heute nicht mehr gegen die Varroa eingesetzt werden könnte.

Thymol wurde in 15 Chargen in deutlich höheren Konzentrationen gefunden. Der Grund ist die hohe Wirkstoffmenge, die zur Varroabehandlung eingesetzt wird. Mit einem hohen Energieaufwand könnte das flüchtige Thymol bei der Wachsverarbeitung aus dem Wachs ausgetrieben werden. Aber auch durch die Stocktemperatur und die Ventilation verflüchtigt sich Thymol aus eingehängten Mittelwänden. Durch die Bautätigkeit der Bienen beim

Ausziehen der Waben kommt es zudem zu einer enormen Oberflächenvergrößerung, durch die sich weitere Wirkstoffmengen verflüchtigen. Es besteht daher für den später eingelagerten Honig kein erhöhtes Rückstandsrisiko. Thymol ist zudem natürlicher Bestandteil sowohl von Wachs (Maximalwerte um 0,5 mg/kg) als auch von einigen Honigsorten (hohe ge-



Zur Analyse eingesandte Wachsproben unterschiedlicher Wachsquellen.

schmacksprägende natürliche Gehalte finden sich zum Beispiel in spanischen Honigen). Für Honig gibt es vermutlich auch aus diesem Grund keine Höchstmengenbegrenzung.

Ganz anders ist die Situation beim DEET (Dimethyl-m-toluamid). Es ist einer der mobilsten Wirkstoffe und führt bereits bei einer sehr niedrigen Wachsbelastung von 0,5 mg/kg zu Rückständen im Honig nahe der zulässigen Höchstgrenze von 0,01 mg/kg. Trotz weitgehenden Verzichts der Imker auf dieses Bienenrepellent war der Wirkstoff noch in 13 Chargen zu finden, glücklicherweise mittlerweile in geringen Größenordnungen.

Ausblick

Die Analysen der Mittelwände haben gezeigt, dass Bienenwachs tatsächlich wie eine Art Gedächtnis für die Maßnahmen aus vergangenen Zeiten fungiert. Obwohl Brompropylat, Fluvalinat und DEET seit Jahren nicht mehr verwendet werden, prägen sie heute noch die Qualität der aktuellen Mittelwände. Die Ursache liegt am Wachsrecycling, der Umarbeitung von Altwachs zu Mittelwänden, bei der ja bekanntermaßen zwar Schmutzpartikel oder störende Farbpigmente aus dem Wachs entfernt werden, aber die problematischen Wirkstoffe in der Regel eben nicht. Damit entsteht neben dem Wachskreislauf auch ein relativ geschlossener Wirkstoffkreislauf, der diese Substanzen über lange Zeitperioden konserviert. Wirkstoffe, von denen man sich gerne trennen würde, landen so wieder im Bienenvolk und sind dort quasi zwischengelagert.

Die Ergebnisse der neuen Analyse haben aber auch gezeigt, dass wir auf dem richtigen Weg sind. Die Wirkstoffgehalte sind niedrig, zwei der untersuchten Chargen (Nr. 6 und Nr. 19) sogar frei von messbaren Rückständen. Dies ließe sich weiter verbessern, wenn Altwachs gezielt in die Kerzen- und nicht mehr in die Mittelwand-Produktion fließen würde – also mittels eines offenen Wachskreislaufes.

(Wie man diesen strukturiert und welche Geräte zur Wachsgewinnung man abhängig von der Größe der Imkerei verwendet, beschreibt Dr. Dr. Helmut Horn in der Januar-Ausgabe.)

Dr. Klaus Wallner
 Klaus.Wallner@uni-hohenheim.de