



LGL

Perchlorat / Chlorat – Rückstand und / oder Kontaminante

Band 6 der Schriftenreihe
Lebensmittelsicherheit in Bayern

Wir danken dem Bayerischen Staatsministerium für Umwelt und Verbraucherschutz für die finanzielle Förderung des Projektes 14-37: Perchlorat / Chlorat – Rückstand und / oder Kontaminante – Einfluss der rechtlichen Einordnung auf die Untersuchungsergebnisse

Für eine bessere Lesbarkeit haben wir bei manchen Personenbezeichnungen auf ein Ausschreiben der weiblichen Form verzichtet. Selbstverständlich sind in diesen Fällen Frauen und Männer gleichermaßen gemeint.

Herausgeber: Bayerisches Landesamt für
Gesundheit und Lebensmittelsicherheit (LGL)
Eggenreuther Weg 43, 91058 Erlangen

Telefon: 09131 6808-0
Telefax: 09131 6808-2102
E-Mail: poststelle@lgl.bayern.de
Internet: www.lgl.bayern.de
Bildnachweis: Bayerisches Landesamt für
Gesundheit und Lebensmittelsicherheit (LGL)

Stand: September 2015
Autoren: Dr. Ulla Müller, Dr. Kerstin Augner, Dr. Leena Banspach,
Dr. Magnus Jezussek

Bei fachlichen Fragen wenden Sie sich bitte an:
Dr. Magnus Jezussek
Telefon: 09131 6808-2530
E-Mail: magnus.jezussek@lgl.bayern.de

© Bayerisches Landesamt für Gesundheit und Lebensmittelsicherheit,
alle Rechte vorbehalten

ISSN 1865-2093 Internetausgabe
ISBN 978-3-945332-55-9 Internetausgabe

Diese Druckschrift wird kostenlos im Rahmen der Öffentlichkeitsarbeit der Bayerischen Staatsregierung herausgegeben. Sie darf weder von den Parteien noch von Wahlwerbern oder Wahlhelfern im Zeitraum von fünf Monaten vor einer Wahl zum Zweck der Wahlwerbung verwendet werden. Dies gilt für Landtags-, Bundestags-, Kommunal- und Europawahlen. Missbräuchlich ist während dieser Zeit insbesondere die Verteilung auf Wahlveranstaltungen, an Informationsständen der Parteien sowie das Einlegen, Aufdrucken und Aufkleben parteipolitischer Informationen oder Werbemittel. Untersagt ist gleichfalls die Weitergabe an Dritte zum Zweck der Wahlwerbung. Auch ohne zeitlichen Bezug zu einer bevorstehenden Wahl darf die Druckschrift nicht in einer Weise verwendet werden, die als Parteinahme der Staatsregierung zugunsten einzelner politischer Gruppen verstanden werden könnte. Den Parteien ist es gestattet, die Druckschrift zur Unterrichtung ihrer eigenen Mitglieder zu verwenden. Bei publizistischer Verwertung – auch von Teilen – wird um Angabe der Quelle und Übersendung eines Belegexemplars gebeten. Das Werk ist urheberrechtlich geschützt. Alle Rechte sind vorbehalten. Die Broschüre wird kostenlos abgegeben, jede entgeltliche Weitergabe ist untersagt. Diese Broschüre wurde mit großer Sorgfalt zusammengestellt. Eine Gewähr für die Richtigkeit und Vollständigkeit kann dennoch nicht übernommen werden. Für die Inhalte fremder Internetangebote sind wir nicht verantwortlich.



BAYERN | DIREKT ist Ihr direkter Draht zur Bayerischen Staatsregierung.
Unter Tel. 089 122220 oder per E-Mail unter direkt@bayern.de erhalten Sie Informationsmaterial und Broschüren, Auskunft zu aktuellen Themen und Internetquellen sowie Hinweise zu Behörden, zuständigen Stellen und Ansprechpartnern bei der Bayerischen Staatsregierung.

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	4
2	Zielsetzung	7
3	Durchführung	8
4	Ergebnisse	10
4.1	Chlorat	10
4.2	Perchlorat	12
5	Schlussfolgerungen	17
6	Literatur und Datenquellen	18
7	Anhang	20

1 Einleitung

Seit dem Sommer 2012 wird das Auftreten von Perchlorat und seit dem Frühjahr 2013 auch das von Chlorat in pflanzlichen Lebensmitteln beschrieben.

Perchlorat kommt ubiquitär vor, lagert sich auch mit dem Staub ab und kann so in Lebensmittel gelangen. Außerdem ist es gut in Wasser löslich. Die Verwendung dieses kontaminierten Wassers zur Bewässerung kann einen möglichen Eintragsweg darstellen [1].

Eine Aufnahme von Perchlorat und Chlorat in die Pflanze kann auch durch die Verwendung von mineralischem Dünger erfolgen. Daneben wird eine direkte Chlorierung von Lebensmitteln und die Desinfektion des Beregnungs- oder Trinkwassers, das zum Wässern bzw. Waschen der Lebensmittel eingesetzt wird, als möglicher Eintragsweg von Chlorat und Perchlorat diskutiert [1, 2].

Perchlorat wird rechtlich als Kontaminante eingeordnet. Somit ergibt sich als Beurteilungsgrundlage das Kontaminantenrecht (Verordnung (EWG) Nr. 315/93 [3]).

Für Chlorat ist jedoch das Pflanzenschutzmittel-Rückstandsrecht einschlägig, da es als herbizid wirksamer Stoff in Deutschland bis 1992 als Natriumchlorat in Pflanzenschutzmitteln zugelassen war. Bis 2010 wurden allerdings in allen Ländern der Europäischen Union die Zulassungen widerrufen. Deshalb wird die Anwendung von Chlorat als Pflanzenschutzmittel als unwahrscheinlich betrachtet. Auch von Altlasten im Boden ist aufgrund der hohen Wasserlöslichkeit wie bei Perchlorat (nach Informationen des Bundesinstituts für Risikobewertung (BfR) [4]) nicht auszugehen. Die Anwendung ist jedoch nicht entscheidend für die Einordnung eines Stoffes als Pflanzenschutzmittel-Rückstand. Schon bei alleinigem Vorhandensein eines Pflanzenschutzmittelwirkstoffes in/auf einem Lebensmittel ist das Pflanzenschutzmittel-Rückstandsrecht einschlägig.

Für die Kontaminante Perchlorat wurden durch den ständigen Ausschuss für die Lebensmittelkette und die Tiergesundheit (StALuT) Referenzwerte für verschiedene Lebensmittel festgesetzt. Allgemein war für Obst und Gemüse ein Referenzwert von 0,5 mg/kg festgelegt, für Zitrusfrüchte, Kernobst, Knollen- und Wurzelgemüse, Tafeltrauen, Spinat und (Wasser-)Melonen galt ein Referenzwert von 0,2 mg/kg und für Blattgemüse (außer Spinat), frische Kräuter und Sellerie (alles unter Glas angebaut) von 1,0 mg/kg [1]. Mittlerweile erfolgte aufgrund neuer toxikologischer Daten eine

neue Bewertung von Perchlorat, woraus neue Referenzwerte abgeleitet wurden. Allgemein wurde nun für Obst und Gemüse ein Referenzwert von 0,1 mg/kg festgelegt. Für *Curcubitaceae* und Blattgemüse gilt 0,2 mg/kg mit Ausnahme von Sellerie und Spinat (unter Glas angebaut), für die 0,5 mg/kg gilt, und Kräuter, Salat und Salatpflanzen einschließlich Rucola (unter Glas angebaut), für die 1,0 mg/kg festgelegt wurde. Weiterhin gelten für getrocknete Gewürze (ausgenommen getrocknete Kräuter und Paprika) und getrockneten Hopfen 0,5 mg/kg, für getrockneten Tee (*Camellia sinensis*) 0,75 mg/kg und für getrockneten Kräuter- und Früchtetee 1,0 mg/kg. Für Säuglings- und Kleinkindernahrung (verzehrfertig) wurde ein Referenzwert von 0,02 mg/kg festgelegt. Für sonstige Lebensmittel gilt ein Referenzwert von 0,05 mg/kg [5].

Für den Pflanzenschutzmittel-Rückstand Chlorat gilt der Höchstgehalt von 0,01 mg/kg nach Artikel 18 Absatz 1 Buchstabe b der Verordnung (EG) Nr. 396/2005 [6]. Allerdings wurde vom Ständigen Ausschuss für die Lebensmittelkette und Tiergesundheit festgelegt, dass die Bewertung von Chloratrückständen derzeit anhand einer Risikoabschätzung erfolgen soll, da der zulässige Höchstgehalt für Chlorat nach der Verordnung (EG) Nr. 396/2005 das Vorhandensein von Chloratrückständen auf Grund eines legalen Einsatzes von z. B. Desinfektionsmitteln nicht abdeckt [7]. Daher ist die Ausschöpfung der akuten Referenzdosis für die Bewertung der Chloratrückstände heranzuziehen.

Diese beiden unterschiedlichen rechtlichen Einordnungen von Perchlorat und Chlorat bringen nicht nur, wie oben beschrieben, abweichende Bewertungsgrundlagen mit sich, sondern verlangen auch unterschiedliche analytische Vorgehensweisen. So ist bei der Untersuchung auf Pflanzenschutzmittel-Rückstände der Anhang 1 der Verordnung (EG) Nr. 396/2005 [6] zu beachten. Hier wird festgelegt, für welche Teile der Pflanze die Höchstgehalte gelten. Dementsprechend wird dieser Teil der Probe untersucht (z. B. Orange: ganzes Erzeugnis; Karotten: ganzes Erzeugnis nach Entfernen der Blätter (falls vorhanden) und der anhaftenden Erde) und es wird grundsätzlich immer das ungewaschene Lebensmittel zur Untersuchung eingesetzt. Im Gegensatz dazu erfolgt im Falle einer Kontaminante die Bestimmung im verzehrbaren Anteil der Probe nach haushaltsüblicher Verarbeitung (z. B. Orange: nur Fruchtfleisch; Karotten: geschält ohne Endstücke).

Je nach Vorgehensweise sind ggf. unterschiedliche Gehalte an Chlorat bzw. Perchlorat zu erwarten. Dies ist von der Verteilung des Stoffes im Lebensmittel abhängig. Ist er in Schale und Fruchtfleisch gleich verteilt, dann sind Unterschiede durch Schälen unwahrscheinlich. Befindet sich der Stoff nur auf der Schale, werden die Diskrepanzen in den ermittelten Gehalten am größten sein.

Bislang wurden die Untersuchungen in der amtlichen Lebensmittelüberwachung jedoch nur entsprechend der Beurteilung als Pflanzenschutzmittelrückstand durchgeführt [8].

2 Zielsetzung

Mit dem vom Bayerischen Staatsministerium für Umwelt und Verbraucherschutz geförderten Projekt sollte anhand vergleichender Untersuchungen beleuchtet werden, wie sich die Gehalte an Perchlorat und Chlorat in den untersuchten Lebensmitteln in Abhängigkeit von der Betrachtung als Rückstand oder Kontaminante verhalten.

Mit den Untersuchungen von ausgewähltem, frischen Obst und Gemüse vom bayerischen Markt auf Chlorat und Perchlorat sollte die Verteilung von Perchlorat und Chlorat im Lebensmittel ermittelt werden und damit ggf. auch der Eintragsweg abgeleitet werden. Dies sollte in einem Überblick über die Belastungssituation der Lebensmittel münden und die daraus resultierende Exposition des Verbrauchers abgeschätzt werden.

Da die bisherigen Daten aus Untersuchungen von Pflanzenschutzmitteln stammen, sind Verarbeitungsprozesse wie Schälen und Waschen nicht berücksichtigt. Durch die Untersuchungen kann die tatsächlich aufgenommene Menge besser abgeschätzt werden, insbesondere wenn eine ungleiche Verteilung der Stoffe im Lebensmittel vorliegt.

Neben der Expositionsabschätzung und der genaueren toxikologischen Bewertung (z. B. bei hohen Einzelbefunden), sind Informationen über die Stoffverteilung auch hinsichtlich der rechtlichen Bewertung von Chlorat in verarbeiteten Lebensmitteln von Bedeutung. Durch die gewonnenen Daten könnten erste Erkenntnisse zur Ableitung von Verarbeitungsfaktoren im Sinne von Artikel 20 Abs. 1 der Verordnung (EG) Nr. 396/2005 [6] ermittelt werden.

Außerdem sollten die vergleichenden Untersuchungen zeigen, ob die Untersuchung auf Perchlorat zwingend als Kontaminante erfolgen muss oder ob zumindest zu Screeningzwecken eine Untersuchung als Pflanzenschutzmittel-Rückstand ausreichend ist.

3 Durchführung

Das LGL analysierte insgesamt 102 Proben auf Chlorat und Perchlorat, wobei sowohl eine Untersuchung und Beurteilung jeweils als Pflanzenschutzmittel-Rückstand als auch als Kontaminante erfolgte. Dazu wurden alle Proben geteilt und nach beiden Vorbereitungsmöglichkeiten für Pflanzenschutzmittel-Rückstände und Kontaminanten weiter verfahren.

Die Vorbereitung für Pflanzenschutzmittel-Rückstände erfolgte nach ASU L 00.00-115, 2007-12 [9] in Verbindung mit Anhang I der Verordnung (EG) Nr. 396/2005 [6], während die „haushaltsübliche Verarbeitung“ für Kontaminanten in Anlehnung an die allgemeinen Vorgaben des Monitoring-Handbuches [10] durchgeführt wurde. Für die Vorbereitung für Pflanzenschutzmittel-Rückstände wurden Zitrusfrüchte nach Entfernen der Stiele vollständig verwendet. Dahingegen wurden die Zitrusfrüchte für die „haushaltsübliche Verarbeitung“ kontaminationsfrei geschält, d. h. zuerst wurde eine Seite der Zitrusfrucht vorsichtig geschält. Dann folgte gründliches Händewaschen, bevor die zweite Hälfte der Frucht geschält wurde, während man die Zitrusfrucht am freiliegenden Fruchtfleisch festhielt (siehe Abbildung 1).

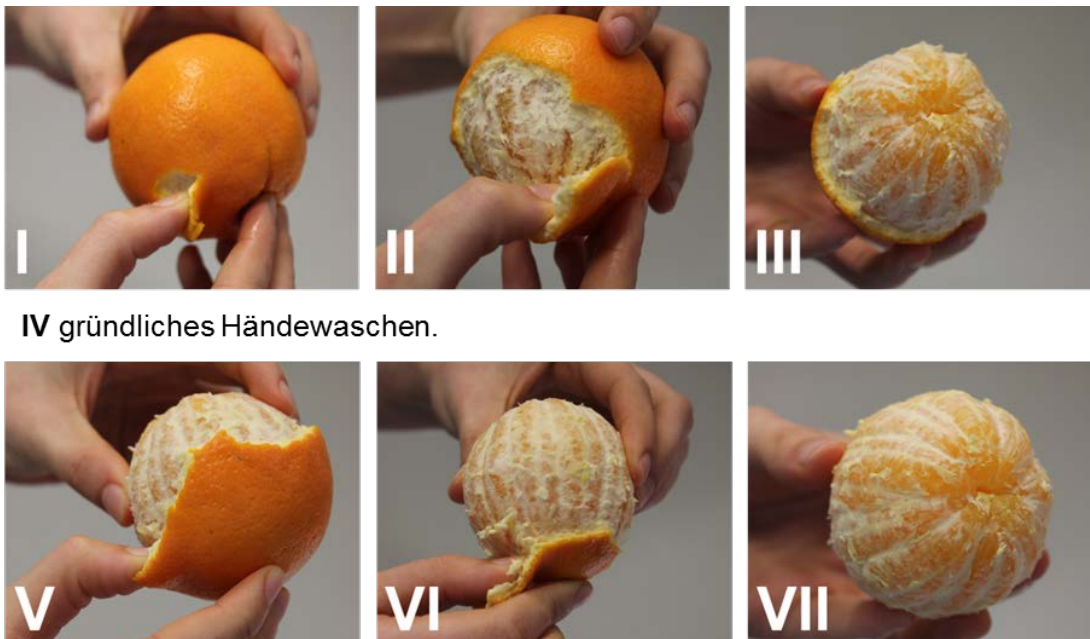


Abbildung 1: Schalen einer Zitrusfrucht (Beispiel Orange) ohne Kontamination des Fruchtfleisches.

Tafeltrauben wurden als Vorbereitung für Untersuchung auf Pflanzenschutzmittel-Rückstände nur von den Stielen gepulvt, wohingegen sie für die „haushaltsübliche Verarbeitung“ zur Untersuchung auf Kontaminanten erst gewaschen und dann die Stiele entfernt wurden.

Bei Salaten war das ganze Erzeugnis nach Entfernen der Wurzeln, der welchen äußeren Blätter und anhaftender Erde (falls vorhanden) für die Vorbereitung für Pflanzenschutzmittel-Rückstände zu verwenden. Die „haushaltsübliche Verarbeitung“ bestand ebenfalls aus Entfernen der Wurzeln, der welchen äußeren Blätter und anhaftender Erde (falls vorhanden), allerdings wurden zusätzliche, nicht welke, äußere Blätter entfernt, der Salat grob zerkleinert und gewaschen.

Die Vorbereitung für Pflanzenschutzmittel-Rückstände bei Gurken bestand aus dem Entfernen der Stiele, während für die „haushaltsübliche Verarbeitung“ die Gurken gewaschen und anschließend von beiden Seiten die Enden abgeschnitten wurden.

Entsprechend der Vorbereitung für Pflanzenschutzmittel-Rückstände wurden Karotten als ganzes Erzeugnis nach Entfernen der Blätter (falls vorhanden) und der anhaftenden Erde verwendet. Die „haushaltsübliche Verarbeitung“ umfasste das Schälen, Abschneiden beider Enden und kurzes Abspülen der Karotten.

Anschließend wurden alle Proben unabhängig von der durchgeführten Vorbereitungsmöglichkeit homogenisiert. Die Aufarbeitung und Messung der Proben erfolgte in beiden Fällen gleich nach der QuPPE-Methode mittels LC-MS/MS [8].

Insgesamt bereitete das LGL so 204 Proben zur Analyse vor und auf. Durch die Messungen und Auswertungen ergaben sich 408 einzelne Ergebnisse.

Die Proben teilten sich auf folgende Matrices auf: 20 Zitrusfrüchte (9 Clementinen, 6 Orangen und 5 Zitronen), 20 Tafeltrauben, 21 Salate (18 Kopfsalate, 2 Eichblattsalate und 1 römischer Salat), 20 Gurken und 21 Karotten.

4 Ergebnisse

4.1 Chlorat

Insgesamt wurde Chlorat in nur sieben von 102 Proben (7 %) in Konzentrationen über der Bestimmungsgrenze nachgewiesen. Darunter waren vier Gurken- und drei Salatproben, wobei aber Chlorat teilweise nur nach einer der beiden Vorbereitungsmöglichkeiten nachgewiesen wurde. Es wurden jedoch keine signifikanten Unterschiede zwischen den beiden Vorbereitungsmöglichkeiten festgestellt. In keiner der Zitrusfrucht-, Tafeltrauben- oder Karottenproben wurde Chlorat nachgewiesen (siehe Tabelle 1).

Tabelle 1: Positive Chloratbefunde in verschiedenen Matrices je nach Vorbereitungsmethode.

Matrix	Probenvorbereitung für die Pflanzenschutzmittel-Untersuchung		„haushaltsübliche Verarbeitung“	
	Anzahl Proben	Anzahl positiver Befunde	Anzahl Proben	Anzahl positiver Befunde
Gurken	20	3	20	2
Salat	21	2	21	1
Zitrusfrüchte	20	0	20	0
Karotten	21	0	21	0
Tafeltrauben	20	0	20	0
Gesamt	102	5	102	3

Der durchschnittliche Gehalt in den Proben mit Chloratrückständen betrug 0,016 mg/kg bzw. 0,015 mg/kg und war somit unabhängig von der Vorbereitungsart (siehe Tabelle 2). Der größte Unterschied trat bei Gurken in einer Probe auf, bei der in den ungewaschenen Gurken 0,030 mg/kg Chlorat nachgewiesen wurden, während in den gleichen, gewaschenen Gurken nur noch 0,014 mg/kg vorhanden waren (sie-

he Anhang Tabelle 6). In den restlichen Gurkenproben mit positiven Chlorat-Befunden war allerdings kein großer Unterschied im Gehalt zwischen den beiden Vorbereitungsmöglichkeiten zu sehen. Bei Salat war der größte Unterschied bei einer Probe Kopfsalat zu verzeichnen, da hierbei der Gehalt im ungewaschenen Salat unter der Bestimmungsgrenze von 0,01 mg/kg lag, während im gewaschenen Salat 0,022 mg/kg Chlorat nachgewiesen wurden waren (siehe Anhang Tabelle 7). Auch hier war bei den anderen beiden Salatproben mit Chloratrückständen kein großer Unterschied zwischen den beiden Vorbereitungsmethoden feststellbar.

Tabelle 2: Durchschnittlicher Chloratgehalt in verschiedenen Matrices je nach Vorbereitungsmethode.

Matrix		
Gurken	0,019 mg/kg	0,012 mg/kg
Zitrusfrüchte	-	-
Tafeltrauben	-	-

Vom Ständigen Ausschuss für die Lebensmittelkette und Tiergesundheit wurde festgelegt, dass die Bewertung von Chloratrückständen derzeit anhand einer Risikoabschätzung erfolgen soll [7]. Daher wurde die Ausschöpfung der akuten Referenzdosis für die Bewertung der Chloratrückstände herangezogen. Bei den geringen, nachgewiesenen Gehalten (durchschnittlich 0,016 mg/kg bzw. 0,015 mg/kg) kann ein Gesundheitsrisiko mit der geforderten Sicherheit ausgeschlossen werden. Selbst bei den Proben mit den höchsten Chlorat-Gehalten (0,030 mg/kg in ungewaschenen Gurken bzw. 0,022 mg/kg in gewaschenem Salat) war ein Gesundheitsrisiko auszuschließen, da diese Gehalte sich immer noch in einem sehr niedrigen Bereich befanden. Aus diesem Grund wurde keine Probe wegen Chloratrückständen beanstandet.

4.2 Perchlorat

In insgesamt 28 von 102 Proben (27 %) wurde Perchlorat in Konzentrationen über der Bestimmungsgrenze nachgewiesen, wobei Perchlorat aber teilweise nur nach einer der beiden Vorbereitungsmöglichkeiten detektiert wurde (siehe Tabelle 3). In Gurkenproben wurde mit 16 von 20 Proben (80 %) am häufigsten Perchlorat detektiert. Weniger häufig kam Perchlorat in Salaten (24 %), Zitrusfrüchten (20 %), Karotten (10 %) und Trauben (5 %) vor. Positive Befunde bei den Zitrusfrüchten gab es nur in Clementinen und Zitronen. In den sechs Orangenproben wurde kein Perchlorat nachgewiesen (siehe Tabelle 4).

Tabelle 3: Positive Perchloratbefunde in verschiedenen Matrices je nach Vorbereitungsmethode.

Matrix	Probenvorbereitung für die Pflanzenschutzmittel-Untersuchung		„haushaltsübliche Verarbeitung“	
	Anzahl Proben	Anzahl positiver Befunde	Anzahl Proben	Anzahl positiver Befunde
Gurken	20	15	20	16
Salat	21	5	21	4
Zitrusfrüchte	20	4	20	0
Karotten	21	2	21	1
Tafeltrauben	20	0	20	1
Gesamt	102	26	102	22

Tabelle 4: Positive Perchloratbefunde in verschiedenen Zitrusfrüchten je nach Vorbereitungsmethode.

Matrix	Probenvorbereitung für die Pflanzenschutzmittel-Untersuchung		„haushaltsübliche Verarbeitung“	
	Anzahl Proben	Anzahl positiver Befunde	Anzahl Proben	Anzahl positiver Befunde
Clementinen	9	2	9	0
Orangen	6	0	6	0
Zitronen	5	2	5	0
Gesamt	20	4	20	0

Die durchschnittlichen Gehalte an Perchlorat sind in Tabelle 5 dargestellt. Obwohl ein großer Anteil der Gurkenproben Perchlorat enthielt, konnte kein signifikanter Unterschied zwischen den beiden Vorbereitungsmöglichkeiten festgestellt werden (durchschnittlicher Gehalt von 0,052 mg/kg in ungewaschenen Gurken und 0,053 mg/kg in gewaschenen Gurken). Der größte absolute Unterschied zwischen den beiden Vorbereitungsmöglichkeiten trat in einer Probe auf, bei der in den ungewaschenen Gurken 0,059 mg/kg Perchlorat nachgewiesen wurden, während in den gleichen, gewaschenen Gurken deutlich mehr, nämlich 0,090 mg/kg Perchlorat vorhanden war (siehe Anhang Tabelle 8). Der größte relative Unterschied konnte in einer Probe verzeichnet werden, bei der in den ungewaschenen Gurken 0,026 mg/kg Perchlorat nachgewiesen wurde, während der Gehalt in den gleichen, gewaschenen Gurken auf weniger als die Hälfte (0,011 mg/kg) abnahm. Der höchste Gehalt in einer Probe gewaschener Gurken lag bei 0,190 mg/kg an Perchlorat.

Bei Salaten wurde kein signifikanter Unterschied zwischen den beiden Vorbereitungsmöglichkeiten festgestellt. Allerdings zeigte sich eine leichte Tendenz zu niedrigeren Gehalten nach dem Waschen der Salate. Den größten Unterschied zwischen den beiden Vorbereitungsmöglichkeiten gab es bei einem Eichblattsalat, in dem auch im ungewaschenen Salat mit 0,048 mg/kg von allen Salatproben der höchste

Perchlorat-Gehalt nachgewiesen wurde. Nach dem Waschen war in diesem Salat jedoch kein Perchlorat mehr nachweisbar (siehe Anhang Tabelle 9).

Tabelle 5: Durchschnittlicher Perchloratgehalt in verschiedenen Matrices je nach Vorbereitungsmethode.

Matrix	Probenvorbereitung für die Pflanzenschutzmittel-Untersuchung	„haushaltsübliche Verarbeitung“
Gurken	0,052 mg/kg	0,053 mg/kg
Salat	0,031 mg/kg	0,023 mg/kg
Zitrusfrüchte	0,013 mg/kg	< NWG*
Karotten	0,014 mg/kg	0,013 mg/kg
Tafeltrauben	< BG*	0,012 mg/kg
Gesamt	0,039 mg/kg	0,044 mg/kg

* NWG = Nachweisgrenze von 0,005 mg/kg, BG = Bestimmungsgrenze von 0,010 mg/kg

In den Zitrusfrüchten wurde nur in den ungeschälten Proben Perchlorat in sehr geringen Gehalten (durchschnittlich 0,013 mg/kg) bestimmt. In den geschälten Früchten war kein Perchlorat mehr nachweisbar. Der höchste Gehalt in den ungeschälten Früchten war mit 0,022 mg/kg in einer Probe Clementinen vorhanden. Selbst dieser Gehalt wurde nach dem Schälen im Fruchtfleisch nicht mehr nachgewiesen (siehe Anhang Tabelle 10).

Bei Karotten wurde ebenfalls kein signifikanter Unterschied zwischen den beiden Vorbereitungsmöglichkeiten festgestellt. Auch hier zeigte sich bei beiden Proben mit positiven Perchlorat-Befunden eine leichte Tendenz zu niedrigeren Gehalten nach dem Schälen der Karotten. Der höchste nachgewiesene Gehalt lag mit 0,017 mg/kg in ungeschälten Karotten auf einem sehr niedrigen Niveau (siehe Anhang Tabelle 11).

Es wurde in nur einer Tafeltraubenprobe Perchlorat in sehr geringer Konzentration nachgewiesen, woraus sich allerdings keine Tendenz zwischen ungewaschenen und gewaschenen Tafeltrauben ableiten ließ. Der Gehalt lag in den ungewaschenen Trauben unter der Bestimmungsgrenze von 0,01 mg/kg, während in den gewasche-

nen Trauben 0,012 mg/kg Perchlorat nachgewiesen wurde (siehe Anhang Tabelle 12).

Für die Kontaminante Perchlorat wurden durch den ständigen Ausschuss für die Lebensmittelkette und die Tiergesundheit Referenzwerte für verschiedene Lebensmittel festgesetzt. Allgemein war für Obst und Gemüse im Projektzeitraum ein Referenzwert von 0,5 mg/kg festgelegt, für Zitrusfrüchte, Kernobst, Knollen- und Wurzelgemüse, Tafeltrauben, Spinat und (Wasser-)Melonen galt ein Referenzwert von 0,2 mg/kg und für Blattgemüse (außer Spinat), frische Kräuter und Sellerie (alles unter Glas angebaut) von 1,0 mg/kg [1]. Diese Referenzwerte wurden von keiner Probe überschritten, weshalb auch die nachgewiesenen Gehalte von Perchlorat zu keiner Beanstandung führten. Im März 2015 wurden die oben genannten Referenzwerte auf Grund neuer toxikologischer Daten gesenkt [5]. Danach wurde der Referenzwert für Gurken von 0,5 mg/kg auf 0,2 mg/kg (für *Curcubitaceae*) herabgesetzt. Selbst der höchste nachgewiesene Gehalt (0,190 mg/kg in gewaschenen Gurken) lag immer noch unter dem neuen Referenzwert. Für Salate aus Freilandanbau wurde der Referenzwert von 0,5 mg/kg auf 0,1 mg/kg gesenkt, während er für Salate aus Anbau unter Folie oder Glas bzw. aus Gewächshäusern mit 1,0 mg/kg gleich blieb. Unabhängig von der Anbauart lagen alle untersuchten Salatproben unter dem neuen Referenzwert für Freilandanbau, was auf eine sehr geringe Belastung schließen lässt. Für Zitrusfrüchte wurde der Referenzwert von 0,2 mg/kg auf 0,1 mg/kg halbiert. Selbst der höchste nachgewiesene Gehalt von 0,022 mg/kg in ungeschälten Clementinen unterschritt den neuen Referenzwert deutlich. Für Karotten wurde der Referenzwert ebenfalls von 0,2 mg/kg auf 0,1 mg/kg herabgesetzt. Wie in den vorherigen Lebensmittelproben wurde auch bei den Karotten der neue Referenzwert nie überschritten, sondern die Proben lagen mit 0,017 mg/kg (in ungeschälten Karotten) sogar im Höchstfall deutlich darunter. Auch bei Tafeltrauben wurde der Referenzwert von 0,2 mg/kg auf 0,1 mg/kg gesenkt. Nachdem nur in einer Probe gewaschener Trauben ein Gehalt von 0,012 mg/kg an Perchlorat nachgewiesen wurde, lagen alle Tafeltrauben unabhängig von der Vorbereitungsmethode deutlich unter dem neuen Referenzwert.

Da bei allen untersuchten Matrices selbst die neuen, niedrigeren Referenzwerte von keiner Probe überschritten worden wären, ist davon auszugehen, dass die Exposition

des Verbrauchers als sehr gering anzusehen ist. Insgesamt waren die untersuchten Lebensmittel sehr wenig mit Perchlorat belastet.

5 Schlussfolgerungen

Auf Grund der geringen Anzahl an Proben, in welchen Chlorat und/oder Perchlorat nachgewiesen wurden, lassen die vorliegenden Daten leider keinen Rückschluss auf einen möglichen Eintragsweg zu. Ebenso kann aufgrund der nicht signifikanten Unterschiede zwischen den beiden Vorbereitungsmöglichkeiten nicht auf die konkrete Verteilung der beiden Stoffe innerhalb der untersuchten Frucht geschlossen werden. Lediglich bei Zitrusfrüchten und Karotten kann vermutet werden, dass der Anteil an Perchlorat in der Schale etwas höher ist als im Fruchtfleisch.

Es zeigte sich im Projekt, dass sich die „haushaltsübliche Verarbeitung“ als Probenvorbereitung deutlich aufwändiger gestaltet als die Vorbereitung für die Untersuchung auf Pflanzenschutzmittel-Rückstände. Je nach Matrix ergab sich pro Probe ein erhöhter Zeitaufwand von ca. 15 Minuten (Gurke) bis hin zu ca. 45 Minuten (Salat). Der Vergleich der Perchloratgehalte zwischen beiden Vorbereitungsmöglichkeiten ergab jedoch keinen signifikanten Unterschied. Daher kann im Laboralltag auf die aufwändige Probenvorbereitung für Kontaminanten zu Screening-Zwecken verzichtet werden und die Bestimmung aus derselben Analysenprobe wie die Rückstandsuntersuchung erfolgen.

Chlorat wurde in nur sehr wenigen Proben (7 %) in sehr geringen Konzentrationen (durchschnittlicher Gehalt von 0,016 mg/kg) nachgewiesen. Im Zeitraum von Mitte 2013 bis Anfang 2014 wurde vom Chemischen und Veterinäruntersuchungsamt Stuttgart (CVUA-S) in etwa 24 % der untersuchten Proben Chloratrückstände nachgewiesen. Daraus lässt sich schließen, dass der Anteil an Proben, welche Chlorat enthalten, deutlich gesunken ist, wie auch eine weiterführende Untersuchung des CVUA-S bestätigte [11, 12]. Dies lässt sich möglicherweise durch die von deutschen und europäischen Lebensmittelüberwachungsbehörden geleistete Aufklärungsarbeit erklären.

Abschließend lässt sich feststellen, dass die Exposition des Verbrauchers durch Chlorat und Perchlorat in Lebensmittelproben aus dem bayerischen Handel als sehr niedrig einzustufen ist.

6 Literatur und Datenquellen

[1] Statement as regards the presence of perchlorate in food agreed by the Standing Committee of the Food Chain and Animal Health on 16 July 2013.

[2] Statement as regards the presence of chlorate in food and feed, SANCO-2014-11180-Rev1 (Entwurf), agreed by the Standing Committee of the Food Chain and Animal Health on 12-13 June 2014.

[3] Verordnung (EWG) Nr. 315/93 des Rates vom 8. Februar 1993 zur Festlegung von gemeinschaftlichen Verfahren zur Kontrolle von Kontaminanten in Lebensmitteln (ABl. Nr. L 37 S. 1), zuletzt geändert durch Anh. Nr. 5.1 ÄndVO (EG) 596/2009 vom 18. 6. 2009 (ABl. Nr. L 188 S. 14)

[4] Bundesinstitut für Risikobewertung, „Gesundheitliche Bewertung von Perchloratfunden in Lebensmitteln“, Stellungnahme Nr. 022/2013 des BfR vom 28. Juni 2013

[5] Statement as regards the presence of perchlorate in food endorsed by the Standing Committee on Plants, Animals, Food and Feed on 10 March 2015.

[6] Verordnung (EG) Nr. 396/2005 des Europäischen Parlaments und des Rates vom 23. Februar 2005 über Höchstgehalte an Pestizidrückständen in oder auf Lebens- und Futtermitteln pflanzlichen und tierischen Ursprungs und zur Änderung der Richtlinie 91/414/EWG des Rates (ABl. Nr. L 70 S. 1), in der jeweils aktuellen Fassung.

[7] Summary report of the Standing Committee on plants, animals, food, and feed held in Brussels on 22 september 2014 – 23 september 2014, (SANCO G g.dir(2014)3666995).

[8] QuPPE-Methode (Quick Polar Pesticides Method) des CVUA Stuttgart (EURL for Single Residue Methods): Quick Method for the Analysis of Residues of numerous Highly Polar Pesticides in Foods of Plant Origin involving Simultaneous Extraction with Methanol and LC-MS/MS Determination (QuPPE-Method) - Version 7.1, LC Method 1.3.

http://www.crl-pesticides.eu/library/docs/srm/meth_QuPPE.pdf

[9] Amtliche Sammlung von Untersuchungsverfahren nach § 64 LFGB: Untersuchung von Lebensmitteln: Multimethode zur Bestimmung von Pflanzenschutzmittelrückständen in pflanzlichen Lebensmitteln mittels GC-MS(/MS) oder LC-MS/MS nach

Acetonitril-Extraktion/Verteilung und Aufreinigung mittels dispersiver SPE (QuE-ChERS), L 00.00-115, Beuth-Verlag, Dezember 2007.

[10] Bundesamt für Verbraucherschutz und Lebensmittelsicherheit, Referat 103 „Strategie und Koordination in der Kontrolle“, Handbuch Monitoring 2014.

[11] Dr. Ingrid Kaufmann-Horlacher, Ellen Scherbaum, Dr. Diana Stroher-Kolberg, Cristin Wildgrube (CVUAS), Herkunft unbekannt: Rückstände von Chlorat in pflanzlichen Lebensmitteln.

http://www.cvuas.de/pub/beitrag.asp?subid=1&Thema_ID=5&ID=1852&Pdf=No&lang=DE

[12] Dr. Ingrid Kaufmann-Horlacher (CVUAS), Chloratrückstände in pflanzlichen Lebensmitteln – ein Update.

http://www.cvuas.de/pub/beitrag.asp?subid=1&Thema_ID=5&ID=2008

7 Anhang

Tabelle 6: Chloratgehalt in den einzelnen Gurkenproben je nach Vorbereitungsmethode.

Matrix	Probenvorbereitung für die Pflanzenschutzmittel-Untersuchung	„haushaltsübliche Verarbeitung“
Gurke 1	0,030 mg/kg	0,014 mg/kg
Gurke 2	< BG*	0,010 mg/kg
Gurke 3	0,013 mg/kg	< BG
Gurke 4	0,013 mg/kg	< NWG*
Durchschnitt	0,019 mg/kg	0,012 mg/kg

* NWG = Nachweisgrenze von 0,005 mg/kg, BG = Bestimmungsgrenze von 0,010 mg/kg

Tabelle 7: Chloratgehalt in den einzelnen Salatproben je nach Vorbereitungsmethode.

Matrix	Probenvorbereitung für die Pflanzenschutzmittel-Untersuchung	„haushaltsübliche Verarbeitung“
Salat 1 (Eichblatt-Salat)	0,010 mg/kg	< NWG*
Salat 2 (Kopfsalat)	< BG*	0,022 mg/kg
Salat 3 (Kopfsalat)	0,013 mg/kg	< NWG
Durchschnitt	0,012 mg/kg	0,022 mg/kg

* NWG = Nachweisgrenze von 0,005 mg/kg, BG = Bestimmungsgrenze von 0,010 mg/kg

Tabelle 8: Perchloratgehalt in den einzelnen Gurkenproben je nach Vorbereitungsmethode.

Matrix	Probenvorbereitung für die Pflanzenschutzmittel-Untersuchung	„haushaltsübliche Verarbeitung“
Gurke 1	0,036 mg/kg	0,041 mg/kg
Gurke 2	0,017 mg/kg	0,012 mg/kg
Gurke 3	0,044 mg/kg	0,041 mg/kg
Gurke 4	0,059 mg/kg	0,090 mg/kg
Gurke 5	0,034 mg/kg	0,036 mg/kg
Gurke 6	< NWG*	0,010 mg/kg
Gurke 7	0,031 mg/kg	0,041 mg/kg
Gurke 8	0,045 mg/kg	0,051 mg/kg
Gurke 9	0,017 mg/kg	0,030 mg/kg
Gurke 10	0,126 mg/kg	0,125 mg/kg
Gurke 11	0,034 mg/kg	0,028 mg/kg
Gurke 12	0,026 mg/kg	0,011 mg/kg
Gurke 13	0,018 mg/kg	0,022 mg/kg
Gurke 14	0,016 mg/kg	0,015 mg/kg
Gurke 15	0,173 mg/kg	0,190 mg/kg
Gurke 16	0,107 mg/kg	0,099 mg/kg
Durchschnitt	0,052 mg/kg	0,053 mg/kg

* NWG = Nachweisgrenze von 0,005 mg/kg

Tabelle 9: Perchloratgehalt in den einzelnen Salatproben je nach Vorbereitungsmethode.

Matrix	Probenvorbereitung für die Pflanzenschutzmittel-Untersuchung	„haushaltsübliche Verarbeitung“
Salat 1 (Kopfsalat)	0,013 mg/kg	0,013 mg/kg
Salat 2 (Eichblatt-Salat)	0,048 mg/kg	< NWG*
Salat 3 (Kopfsalat)	0,042 mg/kg	0,036 mg/kg
Salat 4 (Kopfsalat)	0,029 mg/kg	0,025 mg/kg
Salat 5 (Kopfsalat)	0,021 mg/kg	0,016 mg/kg
Durchschnitt	0,031 mg/kg	0,023 mg/kg

* NWG = Nachweisgrenze von 0,005 mg/kg

Tabelle 10: Perchloratgehalt in den einzelnen Zitrusfrüchtproben je nach Vorbereitungsmethode.

Matrix	Probenvorbereitung für die Pflanzenschutzmittel-Untersuchung	„haushaltsübliche Verarbeitung“
Zitrusfrucht 1 (Clementine)	0,011 mg/kg	< NWG*
Zitrusfrucht 2 (Zitrone)	0,010 mg/kg	< NWG
Zitrusfrucht 3 (Zitrone)	0,010 mg/kg	< NWG
Zitrusfrucht 4 (Clementine)	0,022 mg/kg	< NWG
Durchschnitt	0,013 mg/kg	< NWG

* NWG = Nachweisgrenze von 0,005 mg/kg

Tabelle 11: Perchloratgehalt in den einzelnen Karottenproben je nach Vorbereitungsmethode.

Matrix	Probenvorbereitung für die Pflanzenschutzmittel-Untersuchung	„haushaltsübliche Verarbeitung“
Karotte 1	0,011mg/kg	< BG*
Karotte 2	0,017 mg/kg	0,013 mg/kg
Durchschnitt	0,014 mg/kg	0,013 mg/kg

* BG = Bestimmungsgrenze von 0,010 mg/kg

Tabelle 12: Perchloratgehalt in den einzelnen Traubenproben je nach Vorbereitungsmethode.

Matrix	Probenvorbereitung für die Pflanzenschutzmittel-Untersuchung	„haushaltsübliche Verarbeitung“
Traube 1	< BG*	0,012 mg/kg
Durchschnitt	< BG	0,012 mg/kg

* BG = Bestimmungsgrenze von 0,010 mg/kg

Schriftenreihe Lebensmittelsicherheit in Bayern:

Erstmals im Jahr 2007 hat das Bayerische Landesamt für Gesundheit und Lebensmittelsicherheit (LGL) die Schriftenreihe Lebensmittelsicherheit in Bayern herausgegeben.

Die Veröffentlichungen in dieser Schriftenreihe dienen der allgemeinen Information und im Besonderen der Fachinformation der bayerischen Behörden aus den Bereichen Lebensmittelsicherheit und Veterinärwesen.

Bisher sind in dieser Schriftenreihen folgende Bände erschienen:

- Band 1 Rückstandskontrolle von Pflanzenschutzmitteln in Obst und Gemüse des bayerischen Marktes (Juni 2007)
- Band 2 Handbuch für die Durchführung des Nationalen Rückstandskontrollplans (NRKP) in Bayern, Version 3 (3. Auflage, inhaltlich überarbeitete und aktualisierte Auflage im März 2012 der Version 2 vom März 2009)
- Band 3 Untersuchung von Lebensmitteln pflanzlicher und tierischer Herkunft aus dem ökologischen Anbau (August 2012)
- Band 4 Erfassung von Antibiotikarückständen in ausgewählten Lebensmitteln tierischer Herkunft (März 2013)
- Band 5 Pflanzenschutzmittelrückstände und deren Metabolite in Trinkwasser (Juli 2015)

sowie der vorliegende Band

- Band 6 Perchlorat / Chlorat – Rückstand und / oder Kontaminante (September 2015)

**Bayerisches Landesamt für
Gesundheit und Lebensmittelsicherheit (LGL)**

Telefon: 09131 6808-0
Telefax: 09131 6808-2102
E-Mail: poststelle@lgl.bayern.de
Internet: www.lgl.bayern.de

91058 Erlangen
Eggenreuther Weg 43

85764 Oberschleißheim
Veterinärstraße 2

80538 München
Pfarrstraße 3

97082 Würzburg
Luitpoldstraße 1

91126 Schwabach
Rathausgasse 4

90441 Nürnberg
Schweinauer Hauptstraße 80