

## Kontamination von pflanzlichen Lebensmitteln mit Perchlorat

Anne Wolheim, Diana Kolberg, Cristin Wildgrube, Ellen Scherbaum

Chemisches und Veterinäruntersuchungsamt Stuttgart

Von August 2012 bis Juni 2013 wurden 747 pflanzliche Lebensmittel mit einer am CVUA Stuttgart entwickelten Methode auf Perchlorat untersucht.

Etwa 70 % der bislang untersuchten pflanzlichen Proben wiesen keine Kontamination mit Perchlorat auf. Allerdings wurden bei der Analyse von konventionellen Lebensmitteln in 14 von 603 Proben (2,3 %) auffallend hohe Perchloratgehalte (größer 0,1 mg/kg) ermittelt. Bei Proben aus ökologischer Erzeugung wurden in 1,4 % der analysierten Proben Gehalte von 0,1 mg/kg und darüber gefunden. Am häufigsten waren Blattgemüse, wie Kräuter und Salate, Fruchtgemüse, wie Tomaten und Zucchini, sowie Zitrusfrüchte betroffen. Hier lagen die Gehalte vereinzelt so hoch, dass nach einer Empfehlung des Bundesinstitutes für Risikobewertung (BfR) besonders sensible Bevölkerungsgruppen, wie Kinder nicht mehr ausreichend geschützt werden, da es zu einer reversiblen Hemmung der Jodidaufnahme in die Schilddrüse kommen kann [1]. Unsere Untersuchungsergebnisse deuten darauf hin, dass eine Perchloratkontamination sowohl in der Frucht, als auch vorwiegend auf der Oberfläche vorliegen kann. Dies konnten wir in Verteilungsuntersuchungen am Beispiel von Melonen und einer Grapefruit nachweisen.

Lebensmitteln mit überhöhten Perchlorat-Gehalten sind wegen gesundheitlicher Risiken nicht verkehrsfähig. Unabhängig davon sind Erzeuger und Handel grundsätzlich gefordert entsprechend dem Minimierungsgebot für Fremdstoffe in Nahrungsmitteln die Ursachen zu ermitteln und abzustellen. Die Untersuchungen werden fortgeführt.

### Einführung

#### Substanz, Vorkommen und Anwendung

Perchlorate sind Salze der Perchlorsäure. Sie sind in Wasser meist leicht löslich und in der Umwelt persistent (dauerhaft verbleibend). In der Umwelt kommen diese sowohl anthropogen, d.h. durch den Menschen verursacht, als auch natürlich in Minerallagerstätten vor.

Perchlorat wird aber auch durch oxidative Vorgänge in der Atmosphäre gebildet und lagert sich mit dem Staub ab [2].

Die industrielle Verwendung der Perchlorate ist umfangreich und sehr vielfältig: Sie werden in der metallverarbeitenden Industrie, in der Papierveredelung, als Entwässerungsmittel, als Oxidationsmittel sowie als Spreng- und Treibstoffe eingesetzt.

Dieser weitverbreitete industrielle Einsatz von Perchloraten könnte ein Grund für die Kontamination von Lebensmitteln sein [2]. Eine weitere Eintragsmöglichkeit könnte die Verwendung von Chilesalpeter als Düngemittel sein. Hauptabbaugebiete des Düngers sind natürliche Vorkommen in der Atacama-Wüste. In solchen trockenen Gebieten reichert sich Perchlorat an, da es nicht durch Niederschläge in den Wasserkreislauf gelangen und somit nicht durch Mikroorganismen abgebaut werden kann [3].

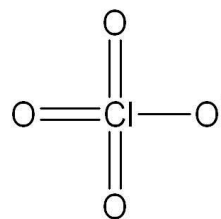


Abb 1: Strukturformel von Perchlorat

#### Rechtlicher Hintergrund

Perchlorate sind derzeit in der EU weder als Pflanzenschutzmittel, noch als Biozide zugelassen. Perchloratbefunde fallen deshalb unter die Regelungen der Kontaminantenverordnung, die zum vorbeugenden Schutz des Verbrauchers ein allgemeines Minimierungsgebot für Fremdstoffe in Lebensmitteln enthält. Gesetzliche Höchstgehalte für die Kontamination mit Perchlorat in Lebensmitteln gibt es derzeit noch nicht [1].

#### Toxikologischer Hintergrund

Die Aufnahme von Perchlorat führt zu einer reversiblen Hemmung der Jodidaufnahme in die Schilddrüse. Eine Hemmung der Jodidaufnahme kann längerfristig zu Veränderungen des Schilddrüsenhormonspiegels und

damit zu weitreichenden gesundheitlichen Beeinträchtigungen führen.

Das BfR hat auf Basis der derzeit verfügbaren Kenntnisse vorläufige Empfehlungen zur gesundheitlichen Bewertung von in Lebensmitteln gefundenen Perchloratgehalten zusammengestellt und empfiehlt, die für die Bewertung von Pflanzenschutzmittelrückständen üblichen Verfahren anzuwenden, solange die Auswertung der Eintragspfade noch nicht abgeschlossen ist.

Dies bedeutet, dass für jedes Lebensmittel bei der Bewertung der Befunde mehrere Faktoren wie z.B. die Verzehrsmenge zu berücksichtigen sind (EFSA-Modell PRIMo) [1, 4].

### Analytik

Eine Beschreibung der vom CVUA Stuttgart 2012 entwickelten Analysenmethode ist unter dem folgenden Link auf der Internetseite des Europäischen Referenzlabors für Einzelbestimmungsmethoden als Download verfügbar: [QuPPE Method](#)

Weiterführende Informationen zur Methode befinden sich auch in der 2. Ausgabe des E-Journals des CVUA Stuttgarts: "Analysis of Perchlorate in Food Samples of Plant Origin Applying the QuPPE-Method and LC-MS/MS", Mai 2013 (<http://ejournal.cvuas.de/>)

### Untersuchungsergebnisse von Proben aus dem Handel

Von August 2012 bis Juni 2013 wurden 747 Proben Obst, Gemüse und verarbeitete Erzeugnisse auf Perchlorat untersucht. Davon enthielten 183 Proben Perchlorat oberhalb der Bestimmungsgrenze von 0,002 mg/kg, darunter 16 mit Gehalten über 0,1 mg/kg (siehe Abbildung 2).

Am häufigsten waren in Blattgemüse, Fruchtgemüse und Zitrusfrüchten Perchloratbefunde nachweisbar. In 46 von 75 untersuchten Blattgemüsen (61 %) konnte eine Kontamination mit Perchlorat festgestellt werden. Fünf Proben Blattgemüse (2x Basilikum, Spinat, Salat und Bohnenkraut) wurden

aufgrund erhöhter Perchloratgehalte ( $\geq 0,1$  mg/kg) nach Kontaminanten-Verordnung beurteilt. Des Weiteren sind in 80 von 162 (49 %) untersuchten Fruchtgemüsen Perchloratbefunde nachgewiesen worden. Davon waren acht Proben (2x Tomaten, Gurke, Paprika, 2x Zucchini, 2x Melone) wegen erhöhter Gehalte aufgefallen.

Von allen untersuchten Obstproben waren in Zitrusfrüchten am häufigsten Perchloratbefunde ermittelt worden. In 28 von 100 (28 %) untersuchten Zitrusfrüchten konnte hier Perchlorat detektiert werden. Drei Proben (2x Mandarine, Grapefruit) wurden aufgrund erhöhter Perchloratkonzentrationen ( $\geq 0,1$  mg/kg) nach Kontaminanten-Verordnung beurteilt.

In 16 Lebensmitteln (konventionell und ökologisch), vor allem in frischem Gemüse (13 Proben, 4,6 % bezogen auf alle untersuchten Gemüseproben) sind Perchloratgehalte  $\geq 0,1$  mg/kg nachgewiesen worden. Lediglich 1,1 % der Obstproben wiesen Gehalte  $\geq 0,1$  mg/kg auf. Eine Auflistung aller Proben mit Gehalten  $\geq 0,1$  mg/kg ist in Tabelle 1 zu finden.

#### Konventionelle Lebensmittel

Von 747 untersuchten Proben stammten 603 Proben aus konventionellem Anbau. 28 % davon (167 Proben) wiesen Perchloratgehalte auf. In nachfolgender Tabelle 2 ist eine Übersicht der untersuchten konventionellen Proben auf Perchlorat dargestellt.

#### Lebensmittel aus ökologischer Erzeugung

Des Weiteren sind 144 Proben aus ökologischer Erzeugung auf Perchlorat analysiert worden. Die Untersuchungen ergaben bei 16 Proben (11 %) Befunde von Perchlorat, 2 davon mit Gehalten  $\geq 0,1$  mg/kg Perchlorat. Eine Übersicht zu Perchloratbefunden in ökologischen Lebensmitteln befindet sich in Tabelle 3.

#### Untersuchungen zur Verteilung der Perchloratkontamination in Lebensmitteln mit nicht-essbarer Schale

Daten zur weiteren Verfeinerung der Bewertung (Verarbeitungsfaktoren, Schälfaktoren, weitere toxikologische Informationen) liegen laut BfR zu Perchlorat derzeit nicht vor [1].

Deshalb wurden bei einigen positiven Proben mit nicht-essbarer Schale Untersuchungen zur Verteilung der Perchloratgehalte in der Frucht vorgenommen.

Bei den Melonen sind die Perchloratgehalte in der getrennt untersuchten Schale doppelt so hoch, wie die ermittelten Gehalte im Fruchtfleisch. In der einen Probe Grapefruit

wurde hauptsächlich in der Schale Perchlorat nachgewiesen. In Tabelle 4 sind die ermittelten Perchloratgehalte aus der Untersuchung zur Verteilung dargestellt.

Zur besseren Abschätzung der Aufnahmemenge wurden die ermittelten Perchloratgehalte auf den jeweiligen Gewichtsanteil des untersuchten Teilstückes (Schale, Fruchtfleisch) umgerechnet.

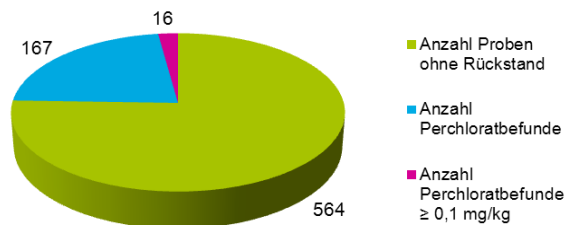


Abb. 2: Gesamtübersicht der Ergebnisse der seit August 2012 untersuchten Proben auf Perchlorat.

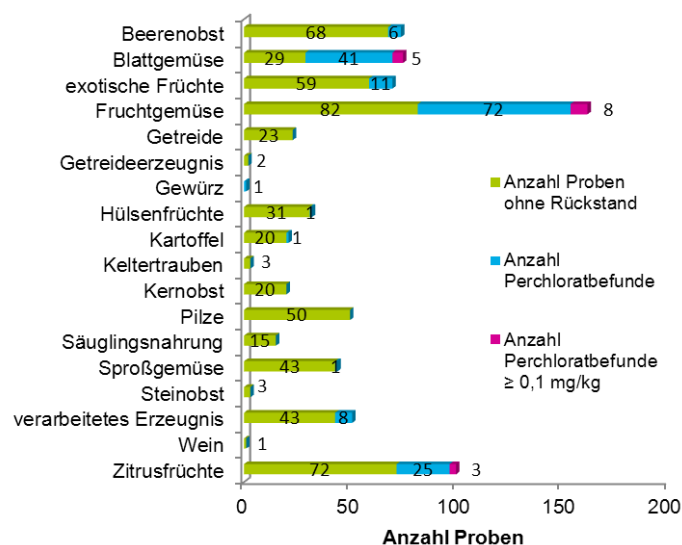


Abb. 3: Übersicht zu Perchloratbefunden aufgeschlüsselt nach der Erzeugnisobergruppe.

Tab. 1: Übersicht Proben aus konventioneller und ökologischer Erzeugung mit erhöhten Perchloratgehalten ( $\geq 0,1$  mg/kg)\*

Matrixobergruppe	Matrix	Herkunftsland	Perchlorat (mg/kg)	Ausschöpfung vorl. BfR-Richtwert (EFSA Primo Modell) (%), [3]
Blattgemüse	Basilikum <sup>1</sup>	Deutschland	0,32	2
	Bio-Bohnenkraut	Deutschland	0,10	0,1
	Spinat	Italien	0,21	48
	Basilikum	Deutschland	0,12	0,7
	Ackersalat	Deutschland	0,88	25
Fruchtgemüse	Tomate	Spanien	0,40	233
	Tomate	Spanien	0,31	180
	Melone	Costa Rica	0,16	243
	Zucchini	Spanien	0,32	149
	Paprika	Türkei	0,12	76
	Bio-Gurke <sup>1</sup>	Niederlande	0,33	193
	Zucchini	Spanien	0,12	56
	Galiamelone	Spanien	0,19	288
Zitrusfrüchte	Mandarinen	Spanien	0,20	111
	Grapefruit	Spanien	0,18	161
	Mandarine	Chile	0,20	111

\* nach Artikel 2 Abs. 2 der VO (EG) Nr. 315/93 beurteilt

<sup>1</sup> Für diese Proben war es bereits möglich die Ursache der erhöhten Perchloratgehalte auf Düngemittel zurückzuführen

Die ermittelten absoluten Perchloratgehalte in den Melonen zeigen, dass diese sowohl im Fruchtfleisch als auch in der Schale ähnlich hoch sind (z. B. Honigmelone: Schale 0,067 mg; Fruchtfleisch 0,056 mg, siehe Tabelle 5). Dagegen wurde im Fruchtfleisch der Grapefruit lediglich 0,003 mg Perchlorat ermittelt, auf der Schale deutlich mehr (0,012 mg Perchlorat) (siehe Tabelle 5). Die Untersuchungsergebnisse der Grapefruit deuten deshalb darauf hin, dass eine äußere Anwendung stattgefunden haben könnte. Hier müssen jedoch noch weitere Untersuchungen folgen.

Die Ergebnisse der untersuchten Melonen zeigen, dass eine äußere Kontamination mit Perchlorat nicht ausschließlich die Ursache für die Befunde sein kann. Ein Eintrag von Perchlorat über die Wurzel in die Pflanze ist eine Möglichkeit, die in Betracht gezogen werden muss.

Im Einzelfall konnte bereits nachgewiesen werden, dass die Ursache für einen hohen Perchloratgehalt auf die Anwendung eines Düngers zurückzuführen war.

Die Untersuchungen werden fortgesetzt.

### Literatur:

[1] Empfehlung des BfR zur gesundheitlichen Bewertung von Perchlorat-Rückständen in Lebensmitteln, Stellungnahme Nr. 015/2013 des BfR vom 06. Juni 2013

[2] Bericht des Umweltbundesamtes vom 18.09.2012 über das Vorkommen und die Verwendung von Perchloraten sowie deren wesentliche Eintragspfade in Lebensmittel

[3] Wikipedia zum Stichwort „Perchlorat“

[4] EFSA-Modell PRIMo, 19.06.2013

Tab. 2: Übersicht der Perchloratbefunde in konventionellen Lebensmitteln nach Warengruppen ausgewertet

Konventionell	Anzahl Proben	Anzahl Befunde	Anteil in %	Herkunftsland	Beanstandungen#	erhöhte Gehalte (mg/kg)
Beerenobst	52	6	12	Argentinien (1), Deutschland (1), Italien (1), Peru (1), Spanien (2),		
Blattgemüse	61	38	62	Belgien (2), Deutschland (24), Israel (3), Italien (5), Kenia (1), ohne Angabe (3)	4	0,12; 0,21; 0,32; 0,88
exotische Früchte	69	10	14	Brasilien (1), Costa Rica (3), Ghana (5), Italien (1)		
Fruchtgemüse	144	76	53	Belgien (1), Brasilien (9), Costa Rica (12), Deutschland (3), Honduras (1), Indien (1), Italien (1), Marokko (5), Niederlande (1), Portugal (1), Spanien (24), Türkei (15), Uganda (1), ohne Angabe (1)	7	0,12 (3x); 0,16; 0,19; 0,21; 0,31; 0,32; 0,40; 0,88
Getreide	14					
Getreideerzeugnis	1					
Hülsenfrüchte	12					
Kartoffel	18	1	6	Italien		
Kernobst	17					
Pilze	48					
Säuglingsnahrung	2					
Sprossgemüse	42	1	2	Spanien		
Steinobst	2					
verarbeitetes Erzeugnis	40	8	20	Belgien (2), Deutschland (1), Niederlande (1), Türkei (3), ohne Angabe (1)		
Zitrusfrüchte	81	27	33	Chile (1), China (1), Italien (1), Peru (2), Spanien (20), Türkei (2)	3	0,18; 0,20 (2x)
Gesamtergebnis	603	167	28		14	

# Beurteilt nach Artikel 2 Abs. 2 der VO (EG) Nr. 315/93, Minimierungsgebot

Tab. 3: Übersicht der **Perchloratbefunde in ökologischen Lebensmitteln** nach Warengruppen ausgewertet

Bio	Anzahl Proben	Anzahl Befunde	Anteil in %	Herkunftsland	Beanstandungen <sup>#</sup>	erhöhte Gehalte (mg/kg)
Beerenobst	22					
Blattgemüse	14	8	57	Deutschland (5), Frankreich (1), Italien (2)	1	0,1
exotische Früchte	1	1	*	Costa Rica (1)		
Fruchtgemüse	18	4	22	Italien (1), Niederlande (1), Spanien (2)	1	0,33
Getreide	9					
Getreideerzeugnis	1					
Gewürz	1	1	*	Deutschland		
Hülsenfrüchte	20	1	5	Deutschland		
Kartoffel	3					
Keltertrauben	3					
Kernobst	3					
Pilze	2					
Säuglingsnahrung	13					
Sprossgemüse	2					
Steinobst	1					
verarbeitetes Erzeugnis	11					
Wein	1					
Zitrusfrüchte	19	1	5	Spanien		
Gesamtergebnis	144	16	11		2	

<sup>#</sup> Beurteilt nach Artikel 2 Abs. 2 der VO (EG) Nr. 315/93, Minimierungsgebot

\*Anzahl der Versuche für statistische Auswertung zu gering

Tab. 4: Untersuchungen zur Verteilung der Befunde an Perchlorat zwischen Schale und Fruchtfleisch

Probenart	Perchloratgehalt in mg/kg		
	Ganze Frucht	Schale	Fruchtfleisch
Honigmelone	0,081	0,160	0,052
Galiamelone	0,042	0,089	0,024
Galiamelone	0,047	0,093	0,029
Galiamelone	0,043	0,10	0,033
Cantaloupe Melone	0,076	0,16	0,036
Cantaloupe Melone	0,086	0,21	0,064
Grapefruit	0,021	0,043	0,005

Tab. 5: Darstellung der gefundenen Perchloratgehalte bezogen auf die absolute Verteilung in der Frucht.

Probenart	Perchloratgehalt in mg/kg		
	Gesamt Frucht	Schale	Fruchtfleisch
Honigmelone	0,122	0,067	0,056
Galiamelone	0,047	0,020	0,026
Galiamelone	0,053	0,019	0,023
Galiamelone	0,048	0,021	0,028
Cantaloupe Melone	0,092	0,046	0,033
Cantaloupe Melone	0,104	0,044	0,065
Grapefruit	0,020	0,012	0,003