

Gesundheitliche Bewertung der Rückstände von Didecyldimethylammoniumchlorid (DDAC) in Lebensmitteln

Stellungnahme Nr. 027/2012 des BfR vom 9. Juli 2012, ergänzt am 21. Januar 2013

Bei Eigenkontrollen der Wirtschaft und Kontrollen der amtlichen Lebensmittelüberwachung wurden Rückstände von Didecyldimethylammoniumchlorid (DDAC) in Lebensmitteln oberhalb des derzeit geltenden Rückstandshöchstgehaltes von 0,01 mg/kg gemessen. Bei seiner ersten Stellungnahme Nr.024/2012 vom 29. Juni 2012 lagen dem Bundesinstitut für Risikobewertung (BfR) nur wenige Einzeldaten für die Bewertung vor. Mittlerweile wurden dem BfR zahlreiche weitere Daten zur Verfügung gestellt. Auf dieser Basis hat das BfR erneut bewertet, ob durch die ermittelten Rückstandsmengen eine Gesundheitsgefährdung für Verbraucherinnen und Verbraucher besteht.

DDAC ist eine quartäre Ammoniumverbindung mit oberflächenaktiver Wirkung und gehört zur Gruppe der kationischen Tenside. Die Substanz wird in Desinfektions- und Reinigungsmitteln eingesetzt. DDAC ist sowohl ein Biozid- als auch ein Pflanzenschutzmittelwirkstoff und ist außerdem in Pflanzenstärkungsmitteln enthalten.

Aus den verfügbaren Rückstandsdaten ist ersichtlich, dass bei den meisten Lebensmitteln "Hintergrundkonzentrationen" von DDAC oberhalb des gegenwärtig geltenden Rückstandshöchstgehaltes auftreten. Die Ursache ist derzeit nicht immer eindeutig bestimmbar. Auffällig hohe Rückstände wurden bei Zitrusfrüchten und großen tropischen Früchten, wie zum Beispiel Banane und Mango, gelegentlich beobachtet. Möglicherweise wurden diese Früchte nach der Ernte einer gezielten Behandlung mit DDAC unterzogen. Bei frischen Kräutern wurden ebenfalls zum Teil sehr hohe DDAC-Rückstände gemessen. Die hohen Rückstände könnten in diesem Fall auch auf die Anwendung eines Pflanzenstärkungsmittels, das mittlerweile nicht mehr in den Verkehr gebracht werden darf, zurückzuführen sein. Möglicherweise spielt auch die Desinfektion von Pflanztöpfen oder Geräten eine Rolle. Die in Milch und Speiseeis gefundenen Rückstände könnten zum Beispiel über die Desinfektion von Melkeinrichtungen, Eismaschinen oder sonstigen Apparaturen in die Lebensmittel gelangt sein.

Das BfR hat auf Basis deutscher und weiterer europäischer Verzehrdaten die Aufnahme von DDAC-Rückständen in Lebensmitteln durch Verbraucherinnen und Verbraucher abgeschätzt. Die Rückstände überschreiten weder die akute Referenzdosis (ARfD) noch die akzeptable tägliche Aufnahmemenge (ADI). Die ARfD gibt die Menge eines Stoffes an, die bei einer Mahlzeit oder bei mehreren Mahlzeiten über einen Tag ohne erkennbares Gesundheitsrisiko mit der Nahrung aufgenommen werden kann. Der ADI-Wert gibt die Menge eines Stoffes an, die über die gesamte Lebenszeit täglich aufgenommen werden kann, ohne dass dadurch gesundheitliche Gefahren zu erwarten wären. Das BfR kommt daher zu dem Schluss, dass sowohl eine akute als auch eine chronische Gefährdung für Verbraucherinnen und Verbraucher unwahrscheinlich ist.

Das BfR hält es für vertretbar, die Rückstandshöchstgehalte in Lebensmitteln für DDAC zunächst in angemessenem Umfang anzuheben, wenn die Änderungen noch einmal überprüft werden, sobald ausreichende Informationen aus den nationalen Zulassungsverfahren für DDAC-haltige Biozidprodukte verfügbar sind. Weiterhin sollten klare Leitlinien zur Durchführung von Wasch- und Reinigungsprozeduren nach einer Gerätedesinfektion etabliert werden, sofern diese Geräte Kontakt zu Lebensmitteln haben.

		BfR-Risikoprofil: Rückstände von DDAC in Lebensmitteln (Stellungnahme Nr. 27/2012)			
A	Betroffen sind	Allgemeinbevölkerung 			
B	Wahrscheinlichkeit einer gesundheitlichen Beeinträchtigung bei Verzehr von Lebensmitteln, die höhere Gehalte von DDAC Rückständen enthalten	Das BfR ist der Ansicht, dass sowohl eine akute als auch eine chronische Gefährdung für Verbraucherinnen und Verbraucher unwahrscheinlich ist.			
C	Schwere der gesundheitlichen Beeinträchtigung bei Verzehr von Lebensmitteln, die höhere Gehalte von DDAC Rückständen enthalten [1]	Keine Beeinträchtigung	Leichte Beeinträchtigung	Mittelschwere Beeinträchtigung	Schwere Beeinträchtigung
D	Aussagekraft der vorliegenden Daten	Hoch: Die wichtigsten Daten liegen vor und sind widerspruchsfrei	Mittel: Einige wichtige Daten fehlen oder sind widersprüchlich	Gering: Zahlreiche wichtige Daten fehlen oder sind widersprüchlich	
E	Kontrollierbarkeit durch Verbraucher [2]	Kontrolle nicht notwendig	Kontrollierbar durch Vorsichtsmaßnahmen	Kontrollierbar durch Verzicht	Nicht kontrollierbar

Dunkelblau hinterlegte Felder kennzeichnen die Eigenschaften des in dieser Stellungnahme bewerteten Risikos (nähere Angaben dazu im Text der Stellungnahme Nr. 027/2012 des BfR vom 09.07.2012).

Erläuterungen

Das Risikoprofil soll das in der BfR-Stellungnahme beschriebene Risiko visualisieren. Es ist nicht dazu gedacht, Risikovergleiche anzustellen. Das Risikoprofil sollte nur im Zusammenhang mit der Stellungnahme gelesen werden.

Zeile C – Schwere der gesundheitlichen Beeinträchtigung

1 – basierend auf Daten der Lebensmittelüberwachung

Zeile E - Kontrollierbarkeit durch Verbraucher

2 – Die Angaben in der Zeile „Kontrollierbarkeit durch Verbraucher“ sollen keine Empfehlung des BfR sein, sondern haben beschreibenden Charakter. Das BfR hat in seiner Stellungnahme Handlungsempfehlungen abgegeben und empfohlen, Leitlinien zur Durchführung von Wasch- und Reinigungsprozeduren nach Desinfektion von Geräten, die Kontakt zu Lebensmittel haben, zu erstellen.

BUNDESINSTITUT FÜR RISIKOBEWERTUNG (BfR)

1 Gegenstand der Bewertung

Bei Eigenkontrollen der Wirtschaft und bei der amtlichen Lebensmittelüberwachung wurden Rückstände von Didecyldimethylammoniumchlorid (DDAC) oberhalb des derzeit geltenden Rückstandshöchstgehaltes (RHG) von 0,01 mg/kg in Lebensmitteln gefunden. Von der amerikanischen Umweltschutzbehörde (EPA, Environmental Protection Agency) und dem niederländischen CTGB (Board for the Authorisation of Plant Protection Products and Biocides) wurden unterschiedliche toxikologische Grenzwerte vorgeschlagen. Das BfR hat geprüft, welche Grenzwerte unterstützt werden und ob die gefundenen Rückstände zu einer gesundheitlichen Gefährdung von Verbraucherinnen und Verbrauchern führen können.

Bei seiner ersten Stellungnahme Nr.024/2012 vom 29. Juni 2012 lagen dem BfR nur wenige Einzeldaten für die Bewertung vor. Mittlerweile wurden dem BfR zahlreiche weitere Daten zur Verfügung gestellt. Die vorliegende, aktualisierte Bewertung berücksichtigt alle Daten, die bis zum 06. Juli 2012 beim BfR vorlagen.

2 Ergebnis

Das BfR unterstützt für DDAC den ADI-Wert von 0,1 mg/kg KG/Tag sowie die ARfD von 0,1 mg/kg KG (Körpergewicht).

Die bisher berichteten Rückstandsgehalte von DDAC in Lebensmitteln führen weder zu einem akuten noch zu einem chronischen Risiko für deutsche und europäische Verbraucherinnen und Verbraucher.

3 Begründung

DDAC ist ein Gemisch aus quartären Ammoniumsalzen mit typischen Alkylkettenlängen von C8, C10 und C12, wobei der Anteil an C10 mehr als 90 % beträgt. DDAC ist sowohl ein Biozid- als auch ein Pestizidwirkstoff.

DDAC hat als Pflanzenschutzmittel-Wirkstoff die EU-Wirkstoffprüfung durchlaufen und wurde im Rahmen der vierten Stufe des Altwirkstoffprogramms bewertet. Mit Richtlinie 2009/70/EG vom 25. Juni 2009 wurde DDAC in den Anhang I der Richtlinie 91/414/EWG aufgenommen, aber mit der folgenden Einschränkung: Nur Anwendungen in geschlossenen Räumen bei Zierpflanzen als Bakterizid, Fungizid, Herbizid und Algizid dürfen zugelassen werden. Die Entscheidung basierte auf der Bewertung von Tauchanwendungen zur Desinfektion von Gartenbaugefäßen und –geräten und Anwendungen zur Reinigung und Desinfektion von Oberflächen. In Deutschland sind seit 2002 keine DDAC-haltigen Pflanzenschutzmittel mehr zugelassen. In einigen EU-Mitgliedstaaten gibt es noch Zulassungen, aber vermutlich handelt es sich um nicht rückstandsrelevante Anwendungen. Weitere Informationen zu bestehenden Zulassungen liegen dem BfR nicht vor.

DDAC ist außerdem in Pflanzenstärkungsmitteln enthalten. In Deutschland sind zwei DDAC-haltige Stärkungsmittel zur professionellen Anwendung als Frischhaltemittel an Schnittblumen gelistet. Es ist nicht davon auszugehen, dass diese Anwendungen zur Exposition von Verbrauchern beitragen. In einem weiteren Stärkungsmittel, das offenbar insbesondere im Ökoanbau eingesetzt wurde, sind kürzlich erhebliche DDAC-Gehalte festgestellt worden. Zum gegenwärtigen Zeitpunkt ist noch unklar, woher diese Gehalte stammen. DDAC war jedenfalls nicht als Inhaltsstoff deklariert. Einige der DDAC-Befunde in pflanzlichen Lebensmitteln in Deutschland konnten direkt auf eine Behandlung mit diesem Stärkungsmittel zurückgeführt werden. Das Inverkehrbringen dieses Stärkungsmittels wurde darauf hin sofort untersagt und das Produkt aus der Liste der Pflanzenstärkungsmittel gestrichen.

Als weitere Expositionsquellen in der Landwirtschaft kommen DDAC-haltige Düngemittel oder solche Pflanzenschutzmittel in Betracht, die DDAC als Beistoff enthalten.

DDAC ist auch Gegenstand der EU-Wirkstoffprüfung für Biozide. Eine Entscheidung hinsichtlich der Aufnahme in den Anhang I der Richtlinie 98/8/EG (abgelöst durch Verordnung (EG) Nr. 528/2012) steht für alle betreffenden Produkttypen (PT) noch aus. Für PT 8 (Holzschutzmittel) wird die Entscheidung für September 2012 erwartet. Für PT 1-4 (Desinfektionsmittel) befindet sich der Bericht des bewertenden Mitgliedsstaats derzeit in der Kommentierung durch die anderen Mitgliedsstaaten. Die nationale Produktzulassung für DDAC-haltige Biozidprodukte beginnt erst nach der Anhang-I-Aufnahme für den entsprechenden Produkttyp. In Deutschland werden bereits jetzt zahlreiche DDAC-haltige Biozidprodukte zur Desinfektion eingesetzt. Diese Produkte sind bereits vor Einführung der Zulassungspflicht für

Biozide in Verkehr gebracht worden und dürfen noch immer legal angewendet werden. Es ist anzunehmen, dass einige dieser Anwendungen auch zu Rückständen in Lebensmitteln führen. Diese können aber derzeit nicht quantifiziert werden, da die konkreten Anwendungsbedingungen nicht verbindlich definiert und auch nicht mit geeigneten Rückstandsstudien unterlegt wurden. Entsprechende Informationen werden voraussichtlich erst im Rahmen der noch ausstehenden nationalen Produktzulassungsverfahren für PT 1-4 vorgelegt.

Da DDAC als Pestizidwirkstoff bewertet worden ist, unterfällt es somit der Verordnung (EG) Nr. 396/2005. Solange keine expliziten Rückstandshöchstgehalte festgesetzt wurden, gilt für alle tierischen und pflanzlichen Lebensmittel der Auffangwert von 0,01 mg/kg.

3.1 Toxikologie des Wirkstoffs DDAC

Hinsichtlich einer detaillierteren Bewertung wird verwiesen auf:

- den Entwurf des Bewertungsbericht zur EU-Wirkstoffprüfung Pflanzenschutz (draft assessment report, DAR) (Niederlande, 2008)
- den Bericht der EFSA aus dem Pesticide Peer Review (Conclusion on pesticide peer review, EFSA Scientific report (2008) 214, 1-54, <http://www.efsa.europa.eu/en/efsajournal/doc/214r.pdf>)
- die Entwürfe der Berichte der zuständigen Behörden (Draft CA-Reports) im Rahmen der EU-Wirkstoffprüfung Biozide (Italien, 2012 (PT1-4) bzw. 2010 (PT8))
- die Bewertung der US-EPA "Reregistration Eligibility Decision for Aliphatic Alkyl Quaternaries (DDAC)" (Docket EPA-HQ-OPP-2006-0338 auf <http://www.regulations.gov>)
- den Bewertungsbericht zu einem Importtoleranzantrag in Zitrusfrüchten (Niederlande, 2012) „Setting of MRLs for didecyldimethylammonium chloride (DDAC) in citrus“ (EFSA question EFSA-Q-2012-004840).

Toxikologische Grenzwerte

Die folgende Tabelle fasst die von verschiedenen Institutionen bzw. in verschiedenen Verfahren für DDAC abgeleiteten toxikologischen Grenzwerte (soweit sie für die Risikobewertung für Verbraucher relevant sind) zusammen.

Tabelle 1: Toxikologische Grenzwerte für DDAC, abgeleitet von verschiedenen Institutionen

Bezeichnung	Institution	Wert	Studie/Tierart	Sicherheitsfaktor
ADI	BfR (DE), CTGB (NL)	0,1 mg/kg KG	1 Jahr / Hund	100
ARfD	BfR (DE)	0,1 mg/kg KG	1 Jahr / Hund	100
ARfD	CTGB (NL)	0,61 mg/kg KG	90 Tage / Ratte und 2-Generationen / Ratte	100
cPAD	EPA (US)	0,1 mg/kg KG	1 Jahr / Hund	100
aPAD (Frauen im gebärfähigen Alter)	EPA (US)	0,1 mg/kg KG	Entwicklungstoxizität / Ratte	100
aPAD (Allgemeinbevölkerung)	EPA (US)	Nicht notwendig		
AEL (Biozid, PT 1, 2, 3, 4)	IT	0,15 mg/kg KG <i>(vorgeschlagen, aber noch nicht harmonisiert, Kommentierungsphase noch nicht abgeschlossen)</i>	90 Tage / Hund	100
AEL (Biozid, PT 8)	IT	0,1 mg/kg KG <i>(vorgeschlagen, aber noch nicht harmonisiert, Verfahren noch nicht abgeschlossen)</i>	1 Jahr / Hund	100
ADI und ARfD (Biozid, PT 1, 2, 8)	IT	Nicht notwendig für diesen PT <i>(vorgeschlagen, aber noch nicht harmonisiert, Kommentierungsphase noch nicht abgeschlossen)</i>		
ADI (Biozid, PT 3, 4)	IT	0,15 mg/kg KG <i>(vorgeschlagen, aber noch nicht harmonisiert, Kommentierungsphase noch nicht abgeschlossen)</i>	90 Tage / Hund	100
ARfD (Biozid, PT 3, 4)	IT	0,45 mg/kg KG <i>(vorgeschlagen, aber noch nicht harmonisiert, Kommentierungsphase noch nicht abgeschlossen)</i>	90 Tage / Ratte	100

ADI: Acceptable Daily Intake (Akzeptable tägliche Aufnahmemenge)

ARfD: Acute Reference Dose (Akute Referenzdosis)

cPAD: Chronic Population Adjusted Dose

aPAD: Acute Population Adjusted Dose

AEL: Acceptable Exposure Level

Das BfR unterstützt den ADI-Wert von 0,1 mg/kg KG, der 2012 von den Niederlanden abgeleitet wurde.

Dem Bewertungsbericht der Niederlande (EFSA question EFSA-Q-2012-004840) ist zu entnehmen, dass die Ergebnisse aus Studien, bei denen die Verabreichung über eine Schlundsonde erfolgte, für die ARfD-Ableitung als weniger geeignet angesehen wurden, weil die Intestinkonzentrationen von DDAC nicht durch Futter verdünnt wurden und die beobachteten Effekte deshalb eher auf lokale Reizungen zurückzuführen seien. Das BfR teilt zwar die Auffassung, dass lokale Effekte nicht die Grundlage der ARfD-Ableitung bilden sollten. Allerdings sollten die in den Studien mit und ohne Schlundsonde beobachteten Effekte daraufhin analysiert werden, ob sie denn durch lokale Reizungen oder systemische Effekte verursacht wurden.

An den frühen Beobachtungsterminen in der 1-Jahres-Hundestudie wurde eine Körpergewichtsreduktion bei den Tieren beobachtet, denen eine Dosis von 30 mg/kg KG/Tag verabreicht wurde. Dies kann als akuter Effekt interpretiert werden. Die Testsubstanz wurde - verteilt auf zwei Portionen am Tag - in einem Wasser/Futter-Gemisch im Verhältnis von 9:1 verabreicht. Da die Testsubstanz zusammen mit Futter verabreicht wurde, wird die Studie als relevant für die Bewertung einer Kurzzeitexposition angesehen.

Im Biozidverfahren wurde eine akzeptable Expositionsgrenze (AEL, "acceptable exposure level") von 0,1 mg/kg KG/Tag für die akute, mittelfristige und chronische Exposition abgeleitet (basierend auf der 1-Jahres-Hundestudie, SF 100).

Das BfR schlägt daher basierend auf den Ergebnissen der 1-Jahres-Hundestudie und einem Sicherheitsfaktor von 100 eine ARfD von 0,1 mg/kg KG vor. Dies wäre auch im Sinne einer Harmonisierung verschiedener Bewertungsverfahren.

3.2 Abschätzung der Aufnahmemenge von DDAC durch Verbraucher

3.2.1 Informationen zu DDAC-Rückständen in Lebensmitteln

Seit kurzem stehen einfach anwendbare Analysemethoden für quartäre Ammoniumverbindungen wie DDAC zur Verfügung (siehe z.B. Veröffentlichung des Europäischen Referenzlabors für Pestizide¹). Damit setzte eine intensive Erhebung von Monitoring- und Überwachungsdaten zu DDAC in Lebensmitteln ein. Es ist allerdings anzumerken, dass bisher keine *repräsentativen* Monitoringdaten für DDAC in pflanzlichen und tierischen Lebensmitteln vorliegen.

Weiterhin ist anzumerken, dass nicht alle Rückstandsfunde als Ergebnis einer guten Anwendungspraxis und insofern als „unvermeidbar“ anzusehen sind. Dies wird im Folgenden noch vertieft diskutiert.

Dem BfR wurden zahlreiche Daten aus der staatlichen Lebensmittelüberwachung von den zuständigen Überwachungsbehörden der Länder sowie Ergebnisse aus Qualitätskontrollen der Lebensmittelwirtschaft zur Verfügung gestellt.

Pflanzliche Lebensmittel

Einige DDAC-Funde konnten direkt auf eine vorausgegangene Anwendung in der Landwirtschaft zurückgeführt werden: Nach mehreren Applikationen eines Pflanzenstärkungsmittels

¹ http://www.eurl-pesticides.eu/library/docs/srm/meth_QAC_ShortMethod_EurlSRM.PDF

traten in Petersilie Rückstände von 1 bis 3 mg DDAC/kg auf. Nach einmaliger Anwendung lagen sie bei 0,5-0,8 mg/kg. Die aus diesen Anwendungen resultierenden Rückstände sind jedoch nicht mehr von Relevanz, da das Inverkehrbringen dieses Pflanzenstärkungsmittels inzwischen untersagt wurde.

DDAC-haltige Produkte werden außerhalb der EU als Pestizide für eine Reihe von Vor-, hauptsächlich aber Nacherntebehandlungen in verschiedenen Kulturen eingesetzt.

Weitergehende Informationen zu DDAC und dessen Anwendung als Desinfektionsmittel für die Nacherntebehandlung von Zitrusfrüchten (Tauchverfahren) können einem Bewertungsbericht der Niederlande (vom 26. März 2012, die EFSA-Stellungnahme dazu steht noch aus) zu einem entsprechenden Antrag auf Importtoleranz entnommen werden. Metabolismusstudien mit [¹⁴C]-DDAC lagen demzufolge an Tomaten, Äpfeln und Zitronen vor. DDAC stellte in und auf Früchten den Hauptrückstand dar: 97-98 % des gesamten radioaktiven Rückstands (Total Radioactive Residue, TRR) bei Tomaten, 98-99 % TRR bei Äpfeln and 96-99 % TRR bei Zitronen. DDAC war in Orangen (Schale und Fruchtfleisch) während der Lagerung unter Tiefkühlbedingungen über mindestens 9 Monate stabil. Ein Abbau von DDAC ist weder in der Schale noch bei der Saffherstellung zu erwarten. Das durchschnittliche Verhältnis Fruchtfleisch/ganze Frucht beträgt 0,11. Dies entspricht dem mittleren Verarbeitungsfaktor für DDAC in geschälten Zitrusfrüchten. Für die Verarbeitung zu Saft wird ein Verarbeitungsfaktor von 0,28 angegeben (abgeleitet aus 3 Studien). Entsprechend der beabsichtigten Anwendung wurden Rückstandsversuche mit Orangen und Mandarinen vorgelegt. Im Fruchtfleisch wurden folgende Rückstände gemessen: 0,04; 2x0,09; 0,22; 0,27; 0,32; 0,5; 1,0 mg/kg. Die Bestimmungsgrenze (limit of quantitation, LOQ) lag nach Angaben der Bewertungsbehörde aber nur bei 0,1 mg/kg, so dass die berichteten Rückstände <0,1 mg/kg fragwürdig sind. Für die ganzen Früchte wurden aus den Rückständen in Schale bzw. Fruchtfleisch folgende Rückstände berechnet: 2x1,2; 1,6; 1,7; 1,8; 1,9; 2,0; 2,3; 4,1 mg/kg. Auf dieser Datenbasis wurde ein Rückstandshöchstgehalt von 6 mg/kg für Zitrusfrüchte vorgeschlagen, bislang aber noch nicht in EU-Recht umgesetzt.

In der folgenden Tabelle sind alle DDAC-Funde in pflanzlichen Lebensmitteln dargestellt, die dem BfR bis zum 06. Juli 2012 übermittelt wurden, ausgenommen solche Funde, die eindeutig auf eine Anwendung mit dem Pflanzenstärkungsmittel, das nicht mehr in den Verkehr gebracht werden darf, zurückgeführt wurden. Proben, zu denen keine Informationen über eine vorausgegangene Anwendung mit diesem Pflanzenstärkungsmittel vorlagen, wurden mit berücksichtigt. Die **fett** markierten Zahlenwerte wurden in der späteren Risikobewertung verwendet.

Tabelle 2: Verfügbare Überwachungsdaten zu DDAC-Rückständen in pflanzlichen Lebensmitteln

Code-Nr.*	Lebensmittelgruppe	Anzahl der Proben Rückstand (mg/kg)		
0110000	Zitrusfrüchte	N	>LOQ	28
			<LOQ	78
		Mittelwert		0,258
		Median		0,185
		Maximum		0,98
		Ergebnis OECD-Calculator		1,5
verarbeitet	Saft (Orange)	N	>LOQ	0
			<LOQ	19
		Ergebnis OECD-Calculator		-
0130000	Kernobst	N	>LOQ	5
			<LOQ	75
		Mittelwert		0,061
		Median		0,02
		Maximum		0,13
		Ergebnis OECD-Calculator		0,3
0140000	Steinobst	N	>LOQ	8
			<LOQ	39
		Mittelwert		0,016
		Median		0,01
		Maximum		0,044
		Ergebnis OECD-Calculator		0,07
0150000	Beeren und Kleinobst	N	>LOQ	7
			<LOQ	147
		Mittelwert		0,163
		Median		0,063
		Maximum		0,83
		Ergebnis OECD-Calculator		1,5
0161000	Tropische Früchte mit essbarer Schale (alle berichteten Daten beziehen sich auf Sharon/Kaki)	N	>LOQ	6
			<LOQ	3
		Mittelwert		0,016
		Median		0,016
		Maximum		0,022
		Ergebnis OECD-Calculator		0,05

Code-Nr.*	Lebensmittelgruppe	Anzahl der Proben Rückstand (mg/kg)		
		N	>LOQ	<LOQ
0162000	Tropische Früchte (klein) mit ungenießbarer Schale, z.B. Kiwi	N	>LOQ	3
			<LOQ	10
		Mittelwert		0,047
		Median		0,03
		Maximum		0,08
		Ergebnis OECD-Calculator		0,2
0163000	Tropische Früchte (groß) mit ungenießbarer Schale, z.B. Banane, Mango, Avocado	N	>LOQ	63
			<LOQ	55
		Mittelwert		0,189
		Median		0,15
		Maximum		0,88
		Ergebnis OECD-Calculator		0,9
0210000	Wurzel- und Knollengemüse	N	>LOQ	0
			<LOQ	29
		Ergebnis OECD-Calculator		-
0231000	Solanaceen	N	>LOQ	4
			<LOQ	234
		Mittelwert		0,113
		Median		0,046
		Maximum		0,33
		Ergebnis OECD-Calculator		0,7
0232000 0233000	Cucurbitaceen	N	>LOQ	1
			<LOQ	63
		Maximum		0,22
		Ergebnis OECD-Calculator		-
0240000	Kohlgemüse	N	>LOQ	1
			<LOQ	37
		Maximum		0,011
		Ergebnis OECD-Calculator		-
0251000-0255000	Blattgemüse außer frische Kräuter	N	>LOQ	1
			<LOQ	113
		Maximum		0,041
		Ergebnis OECD-Calculator		-
0256000	Frische Kräuter	N	>LOQ	113
			<LOQ	197
		Mittelwert		0,356
		Median		0,05
		Maximum		3,63
		Ergebnis OECD-Calculator		4

Code-Nr.*	Lebensmittelgruppe	Anzahl der Proben Rückstand (mg/kg)		
0260000	Hülsengemüse (frisch)	N	>LOQ	14
			<LOQ	48
		Mittelwert		0,052
		Median		0,03
		Maximum		0,22
		Ergebnis OECD-Calculator		0,3
0270000	Stängelgemüse	N	>LOQ	1
			<LOQ	37
		Maximum		0,029
		Ergebnis OECD-Calculator		-
0280000	Pilze	N	>LOQ	1
			<LOQ	8
		Maximum		0,03
		Ergebnis OECD-Calculator		-
0402000	Ölfrüchte (Olivenöl)	N	>LOQ	0
			<LOQ	20
		Ergebnis OECD-Calculator		-
0500000	Getreide	N	>LOQ	0
			<LOQ	20
		Ergebnis OECD-Calculator		-

* entsprechend dem Anhang I der Verordnung (EG) Nr. 396/2005

N: Anzahl der Proben

Tierische Lebensmittel

In einer Veröffentlichung des Bayerischen Landesamtes für Gesundheit und Lebensmittelsicherheit² wurde über DDAC-Rückstände in Speiseeis berichtet. Die Reinigung im Nachgang zur eigentlichen Desinfektion der Apparaturen beeinflusste die Höhe der Rückstände deutlich. Wurde nach der Desinfektion mit heißem Wasser nachgespült, ließen sich Rückstände von 1 mg/kg und mehr in Speiseeis auf unter 0,1 mg/kg senken. Sie lagen offenbar aber nicht immer unter 0,01 mg/kg.

Einem Poster beim 9. EPRW (European Pesticide Residue Workshop, Wien, 25.-28. Juni 2012)³ war die folgende Information zu entnehmen: 322 Milchprodukte wurden auf QAV (quartäre Ammoniumverbindungen, einschließlich Benzalkoniumchlorid (BAC) und DDAC) untersucht. In 78 % der Fälle (258 Proben) war der Nachweis positiv. Während (Roh-) Milchproben Rückstände von durchschnittlich 0,20 mg/kg enthielten, reichten sie in Joghurt, Tsatsiki und Frischkäse von 0,01 mg/kg bis 17,9 mg/kg. Das Rückstandsniveau variierte sehr stark, selbst in den Proben zu nur einem Lebensmittel.

² H. Knapp, P. Fecher, K. Werkmeister, Bayerisches Landesamt für Gesundheit und Lebensmittelsicherheit, Erlangen, „Desinfektionsmittelrückstände in Lebensmitteln“, Lebensmittelchemie 65, 1-16 (2011)

³ A. Friedle, A. Nitsopoulos, G. Lach and S. Bruns, “Determination of Quaternary Ammonium Compounds (QAC) in Food Products”, 9. EPRW, Wien, 2012

Die zuständigen Überwachungsbehörden der Länder haben dem BfR Daten aus der staatlichen Lebensmittelüberwachung zur Verfügung gestellt. In der folgenden Tabelle sind alle DDAC-Funde in Milch und Milchprodukten dargestellt, die dem BfR bis zum 06. Juli 2012 übermittelt wurden.

Tabelle 3: Verfügbare Überwachungsdaten zu DDAC-Rückständen in Milch und Milchprodukten

Code-Nr.*	Lebensmittelgruppe	Anzahl der Proben			
		Rückstand (mg/kg)			
1020000	Milch	N	>LOQ	1	
			<LOQ	37	
		Maximum			0,15
		Ergebnis OECD-Calculator			-
verarbeitet	Milchprodukte (Käse, einschließlich Frischkäse)	N	>LOQ	4	
			<LOQ	44	
		Mittelwert			0,333
		Median			0,235
		Maximum			0,66
		Ergebnis OECD-Calculator			1,5
verarbeitet	Milchprodukte (Joghurt)	N	>LOQ	0	
			<LOQ	10	
		Ergebnis OECD-Calculator			-
verarbeitet	Milchprodukte (Sahne)	N	>LOQ	6	
			<LOQ	29	
		Mittelwert			1,383
		Median			0,345
		Maximum			6,72
		Ergebnis OECD-Calculator			15
verarbeitet	Milchprodukte (Speiseeis)	N	>LOQ	18	
			<LOQ	104	
		Mittelwert			2,182
		Median			0,605
		Maximum			19,1
		Ergebnis OECD-Calculator			20

* entsprechend dem Anhang I der Verordnung (EG) Nr. 396/2005

N: Anzahl der Proben

3.2.2 Abschätzung des chronischen Risikos für Verbraucherinnen und Verbraucher

Obwohl die gegenwärtig verfügbaren Überwachungsdaten zu DDAC nicht im Rahmen eines repräsentativen Monitorings erhoben wurden, decken sie inzwischen die meisten Lebensmittelgruppen ab und wurden für die Bewertung des chronischen Risikos herangezogen.

Berechnungen wurden mit dem deutschen Modell der Nationalen Verzehrsstudie II (NVS II-Modell⁴ (DE, 2011)) sowie mit dem EFSA-Modell zur Risikobewertung von Pestiziden PRI-Mo⁵ (rev. 2_0, EFSA, 2008), das zahlreiche Verzehrsdaten aus EU-Mitgliedsstaaten und WHO-Regionen für Kinder und Erwachsene enthält, durchgeführt. In der Bewertung wurde ein ADI-Wert von 0,1 mg/kg KG/Tag verwendet.

Um eine ausreichend konservative Abschätzung gewährleisten zu können, wurde wie folgt vorgegangen:

- Es wurde angenommen, dass alle Lebensmittel DDAC-Rückstände enthalten.
- Bestimmungsgrenzen (LOQs) waren in Abhängigkeit vom Untersuchungslabor unterschiedlich und waren auch nicht immer konkret angegeben. Zur Berechnung der chronischen Aufnahme wurde daher für jede Lebensmittelgruppe der Median der Positivbefunde verwendet und die Proben <LOQ wurden nicht berücksichtigt.
- Lagen alle Befunde einer Lebensmittelgruppe unter der LOQ oder wurden zu einer Lebensmittelgruppe gar keine Proben berichtet, wurde für alle Lebensmittel dieser Gruppe pauschal ein DDAC-Rückstand von 0,1 mg/kg angenommen.
- Lag nur ein Befund in einer Lebensmittelgruppe oberhalb der LOQ und außerdem im Bereich zwischen 0,01 und 0,1 mg/kg, wurde für alle Lebensmittel dieser Gruppe pauschal ein DDAC-Rückstand von 0,1 mg/kg angenommen (lag der Wert höher als 0,1 mg/kg, wurde er unverändert übernommen).
- Bei Milch und Milchprodukten wurde der höchste Medianwert (0,605 mg/kg), der für eine Gruppe von Milchprodukten ermittelt wurde, für Milch und alle übrigen Milchprodukte verwendet. Diese Annahme ist sehr konservativ, da die DDAC-Rückstände hauptsächlich in Sahne- und Speiseeisautomaten und nicht in Trinkmilch auftraten.

Die theoretische maximale tägliche Aufnahme (TMDI, theoretical maximum daily intake, (PRIMo rev. 2_0)) basierend auf den o. g. Annahmen/Regeln beträgt 27 % des ADI-Wertes (0,1 mg/kg KG). Als kritischste europäische Verzehrerguppe haben sich französische Kleinkinder erwiesen. Den bei weitem höchsten Beitrag zur Gesamtexposition lieferten Milch und Milchprodukte (unter der konservativen Annahme, dass sie durchweg DDAC-Rückstände in Höhe von 0,605 mg/kg enthalten). Bei schwedischen Erwachsenen, die sich unter den erwachsenen Bevölkerungsgruppen als kritischste in Europa erwiesen haben, wurde der ADI-Wert zu 10 % ausgeschöpft.

Die nationale theoretische maximale tägliche Aufnahme (NTMDI, NVS II-Modell) basierend auf den o. g. Annahmen/Regeln beträgt 17 % des ADI-Wertes (0,1 mg/kg KG) für 2-4-jährige deutsche Kinder und 10 % für deutsche Erwachsene im Alter von 14-80 Jahren.

⁴ <http://www.bfr.bund.de/cm/343/bfr-berechnungsmodell-zur-aufnahme-von-pflanzenschutzmittel-rueckstaenden-nvs2.zip>

⁵ http://www.efsa.europa.eu/en/mrls/docs/calculationacutechronic_2.xls

Da die berechnete chronische Aufnahme für alle europäischen Verbrauchergruppen (Kinder und Erwachsene), für die Verzehrdaten verfügbar sind, unterhalb des ADI-Wertes liegt, ist ein chronisches Risiko für Verbraucher durch DDAC-Rückstände unwahrscheinlich.

3.2.3 Abschätzung des akuten Risikos für Verbraucherinnen und Verbraucher (IESTI)

Berechnungen wurden für Kinder und Erwachsene mit dem deutschen NVS II-Modell (Modell der Nationalen Verzehrsstudie II) sowie mit dem EFSA PRIMo (Pesticide Residue Intake Model, Modell zur Risikobewertung von Pestiziden), das zahlreiche Verzehrdaten aus EU-Mitgliedsstaaten und WHO-Regionen enthält, durchgeführt. Vom BfR und dem niederländischen CTGB (Board for the Authorisation of Plant Protection Products and Biocides) wurden unterschiedliche ARfD-Werte abgeleitet: 0,1 bzw. 0,61 mg/kg KG. Da auf europäischer Ebene hierzu noch keine abschließende Entscheidung getroffen wurde, wurden beide vorgeschlagenen ARfD-Werte parallel in der akuten Risikobewertung berücksichtigt.

Bei der akuten Risikobewertung wurde wie folgt vorgegangen:

- Lagen alle Befunde einer Lebensmittelgruppe unter der Bestimmungsgrenze (limit of quantification, LOQ) oder wurden zu einer Lebensmittelgruppe gar keine Proben berichtet, wurde für alle Lebensmittel dieser Gruppe pauschal ein DDAC-Rückstand von 0,1 mg/kg angenommen.
- Lag nur ein Befund in einer Lebensmittelgruppe oberhalb der LOQ und außerdem im Bereich zwischen 0,01 und 0,1 mg/kg, wurde für alle Lebensmittel dieser Gruppe pauschal ein DDAC-Rückstand von 0,1 mg/kg angenommen (lag der Wert höher als 0,1 mg/kg, wurde er unverändert übernommen).
- Ansonsten wurde der höchste Rückstand je Lebensmittelgruppe zur Bewertung aller Lebensmittel in dieser Gruppe verwendet.
- Der höchste Rückstand in Zitrusfrüchten (0,98 mg/kg, bezogen auf die ganze Frucht inkl. Schale) wurde mit dem Faktor 0,11 multipliziert; dies entspricht dem mittleren Verarbeitungsfaktor für DDAC in geschälten Zitrusfrüchten, der von den Niederlanden abgeleitet wurde.
- Bei Milch und Milchprodukten wurde von den jeweils höchsten Rückständen in Milch bzw. Käse der höhere genommen und auf die ganze Gruppe der Milchprodukte übertragen (0,66 mg/kg). Die höchsten berichteten Rückstände in Speiseeis und Sahne wurden nicht in der Bewertung verwendet. Sie werden als unrealistisch gerade in Hinblick auf eventuelle Rückstände in Trinkmilch angesehen (die im Vergleich zu verarbeiteten Milchprodukten den größten Anteil am Gesamtmilchverzehr ausmacht).

Die internationale geschätzte kurzfristige Aufnahme mit der Nahrung (International Estimate of Short Term Intake, IESTI, (PRIMo rev. 2_0)) führt zu einer Ausschöpfung von weniger als 100 % der ARfD für alle Europäischen Verzehrgruppen (Kinder und Erwachsene) und für alle Lebensmittel. Die höchste ARfD-Ausschöpfung wurde für große tropische Früchte mit ungenießbarer Schale (z. B. Ananas, Banane, Mango; Höchster Rückstand (HR) 0,88 mg/kg) und für Milch/Milchprodukte (HR 0,66 mg/kg) errechnet:

- Ananas: 89 % der ARfD von 0,1 mg/kg KG bzw. 15 % der ARfD von 0,61 mg/kg KG für Kinder aus dem Vereinigten Königreich (20,5 kg Körpergewicht), die sich als die kritischste Verzehrgruppe erwiesen haben.
- Milch/Milchprodukte: 82 % der ARfD von 0,1 mg/kg KG bzw. 13 % der ARfD von 0,61 mg/kg KG für Kleinkinder aus dem Vereinigten Königreich (8,7 kg Körpergewicht), die sich als die kritischste Verzehrgruppe erwiesen haben.

- Banane: 74 % der ARfD von 0,1 mg/kg KG bzw. 12 % der ARfD von 0,61 mg/kg KG für Kleinkinder aus dem Vereinigten Königreich (8,7 kg Körpergewicht), die sich als die kritischste Verzehrerguppe erwiesen haben.

Für alle anderen Lebensmittel und Verzehrerguppen (einschließlich der Erwachsenen) wurden geringere ARfD-Ausschöpfungen berechnet.

Die nationale geschätzte kurzfristige Aufnahme mit der Nahrung (National Estimated Short Term Intake, NESTI) führt zu einer Ausschöpfung von weniger als 100 % der ARfD für deutsche Verzehrerguppen (Kinder und Erwachsene) und für alle Lebensmittel (NVS II-Modell). Die höchste ARfD-Ausschöpfung wurde für große tropische Früchte mit ungenießbarer Schale (z. B. Ananas, Banane, Mango, Avocado; HR 0,88 mg/kg), für Weintrauben (HR 0,83 mg/kg) und für Milch/Milchprodukte (HR 0,66 mg/kg) errechnet:

- Banane: 60 % der ARfD von 0,1 mg/kg KG bzw. 10 % der ARfD von 0,61 mg/kg KG für deutsche Kinder (2-4 Jahre), die sich als die kritischste Verzehrerguppe erwiesen haben.
- Weintrauben: 59 % der ARfD von 0,1 mg/kg KG bzw. 10 % der ARfD von 0,61 mg/kg KG für deutsche Kinder (2-4 Jahre), die sich als die kritischste Verzehrerguppe erwiesen haben.
- Milch/Milchprodukte: 31 % der ARfD von 0,1 mg/kg KG bzw. 5 % der ARfD von 0,61 mg/kg KG für deutsche Kinder (2-4 Jahre), die sich als die kritischste Verzehrerguppe erwiesen haben.

Für alle anderen Lebensmittel und für erwachsene Verzehrer wurden geringere ARfD-Ausschöpfungen berechnet.

Da die berechnete akute Aufnahme für alle europäischen Verbrauchergruppen (Kinder und Erwachsene), für die Verzehrdaten verfügbar sind, und für alle Lebensmittel unterhalb der ARfD liegt, ist ein akutes Risiko für Verbraucher durch DDAC-Rückstände unwahrscheinlich.

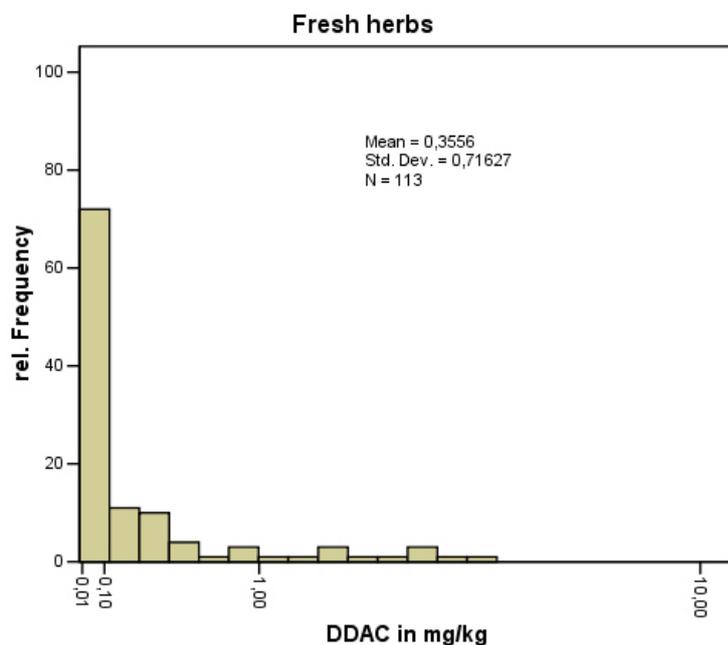
3.2.4 Diskussion

Aus den verfügbaren Rückstandsdaten ist ersichtlich, dass bei den meisten Lebensmitteln "Hintergrundkonzentrationen" von DDAC oberhalb des gegenwärtig geltenden Rückstandshöchstgehalts (RHG) von 0,01 mg/kg auftreten.

Auffällig hohe Rückstände wurden bei Zitrusfrüchten und bei großen tropischen Früchten mit ungenießbarer Schale (Banane, Mango) beobachtet: der höchste Rückstand lag in diesen Gruppen bei 0,98 bzw. 0,88 mg/kg und war damit höher als in den meisten anderen pflanzlichen Lebensmitteln. Wahrscheinlich wurden diese Früchte nach der Ernte einer gezielten Behandlung mit DDAC unterzogen, was außerhalb der EU durchaus üblich ist. Ein Importtoleranzantrag wurde bisher nur für DDAC-Anwendungen in Zitrusfrüchten gestellt (Bewertung auf EU-Ebene noch nicht abgeschlossen), nicht aber für andere Früchte.

Ein weiterer "Hot Spot" war die Gruppe der frischen Kräuter, wo zum Teil sehr hohe DDAC-Rückstände beobachtet wurden (bis zu 3,63 mg/kg), selbst wenn man solche Befunde unberücksichtigt lässt, die nachweislich auf eine Anwendung mit einem Pflanzenstärkungsmittel, das mittlerweile nicht mehr in den Verkehr gebracht werden darf, zurückgingen.

Grafik 1: DDAC-Gehalte von frischen Kräutern und ihre relative Häufigkeit



In ca. 70 % der Fälle waren die Rückstände kleiner als 0,1 mg/kg. Die hohen Rückstände könnten auf (bisher noch nicht bekannte) Applikationen mit dem Pflanzenstärkungsmittel, das nicht mehr in den Verkehr gebracht werden darf, zurückzuführen sein. Auch die Desinfektion von Pflanztöpfen oder Geräten könnte ursächlich für die beobachteten DDAC-Rückstände gewesen sein. Da nicht klar ist, woher die DDAC-Rückstände stammen, kann auch nicht beurteilt werden, welches Rückstandsniveau bei Befolgung einer guten Anwendungspraxis als „unvermeidbar“ anzusehen ist und die Grundlage einer Festsetzung eines Rückstandshöchstgehalts (RHG) bilden sollte. Ein RHG von 0,1 mg/kg wäre möglicherweise nicht ausreichend, um die auftretenden Rückstände in frischen Kräutern abzudecken und müsste eher in Höhe von 1 mg/kg festgesetzt werden. Gesundheitliche Bedenken für Verbraucher würden sich aus DDAC-Rückständen in dieser Höhe nicht ergeben.

Lässt man einige Einzelbefunde > 0,1 mg/kg außer Betracht, würden die in den übrigen pflanzlichen Lebensmitteln auftretenden DDAC-Rückstände durch eine RHG-Anhebung von 0,01 mg/kg auf 0,1 mg/kg abgedeckt sein. Gesundheitliche Bedenken für Verbraucher würden sich aus DDAC-Rückständen in dieser Höhe nicht ergeben.

Rückstandsdaten zu DDAC in Fleisch und Fleischprodukten liegen dem BfR nicht vor, während für Milch und Milchprodukte etliche Befunde berichtet wurden. In Milch waren die Rückstände unter und in einem Fall in Höhe der LOQ von 0,15 mg/kg. Offensichtlich lässt der gegenwärtig geltende RHG von 0,01 mg/kg sich nicht adäquat überwachen. DDAC-Rückstände könnten z. B. über die Desinfektion von Melkeinrichtungen oder sonstigen Apparaturen zur Milchverarbeitung in die Milch gelangt sein. Aus den verfügbaren Daten lässt sich jedoch nicht ableiten, welches Rückstandsniveau bei Befolgung einer guten Anwendungspraxis bei solchen Biozidanwendungen als „unvermeidbar“ anzusehen ist und die Grundlage einer RHG-Festsetzung bilden sollte. Noch schwieriger wird die Beurteilung der Rückstandsbefunde in verarbeiteten Milchprodukten, insbesondere Speiseeis und Sahne. Proben dieser Produkte wurden hauptsächlich in entsprechenden Geräten (Softeismaschine, Sahnespender) genommen, bei denen eine regelmäßige Desinfektion üblich bzw. schon in die Geräte

integriert ist. Die DDAC-Rückstände schwankten stark und ihre Höhe schien in erster Linie von den Wasch- und Reinigungsprozeduren nach der eigentlichen Desinfektion abzuhängen. Soweit zu diesem Punkt Informationen vorlagen, scheint es technisch machbar zu sein, Rückstände in Speiseeis auf 0,1 mg/kg zu begrenzen. Es wird empfohlen, klare Leitlinien zur Durchführung solcher Wasch- und Reinigungsprozeduren zu etablieren. Ob eine Anhebung des RHG für Milch und Milchprodukte auf 0,1 mg/kg ausreichend wäre, um Rückstände aus Desinfektionsanwendungen abzudecken, ist noch zu diskutieren. Alle Entscheidungen zu RHG-Anhebungen für DDAC, die jetzt getroffen werden, müssen ohnehin noch einmal überprüft werden, sobald mehr Informationen aus den nationalen Zulassungsverfahren für DDAC-haltige Biozidprodukte verfügbar sind.