

## Gesundheitliche Bewertung von Perchloratfunden in Lebensmitteln

Stellungnahme Nr. 022/2013 des BfR vom 28. Juni 2013

Dem Bundesinstitut für Risikobewertung (BfR) liegen nicht repräsentative Untersuchungsergebnisse aus der amtlichen Überwachung sowie aus Eigenkontrollen der Wirtschaft zu Perchloratfunden aus vier unabhängigen Datenquellen vor. In 33 % der untersuchten Lebensmittelproben wurden Perchloratrückstände über 0,01 Milligramm pro Kilogramm gefunden, in 17 % der Proben lagen die Rückstände auch über 0,05 Milligramm pro Kilogramm.

Das BfR hat gesundheitliche Risiken durch diese Funde bewertet und mögliche Eintragspfade von Perchlorat in Lebensmittel diskutiert. Bei einer oder mehreren Proben von Zitrusfrüchten, exotischen Früchten, Wurzelgemüse, Fruchtgemüse, Kohlgemüse und Blattgemüse wurden Werte gemessen, bei denen unerwünschte Wirkungen möglich sind, wenn einmalig große Portionen verzehrt werden. Dies betrifft insbesondere die Hemmung der Jodid-Aufnahme in die Schilddrüse, die bei Personen mit Schilddrüsenerkrankungen, mit Jodmangel sowie Neugeborenen und Kindern möglicherweise zu Veränderungen der Schilddrüsenhormonspiegel führen kann. Eine chronische Beeinträchtigung der Gesundheit durch einen lebenslangen Verzehr mittlerer Portionen Obst oder Gemüse mit mittleren Perchloratgehalten ist dagegen unwahrscheinlich.

Die möglichen Eintragspfade von Perchlorat in Lebensmittel sind vielfältig. Perchlorat kann zum Beispiel aus Düngemitteln in Pflanzen und somit in pflanzliche Lebensmittel übergehen. Möglich ist auch ein Übergang aus kontaminiertem Beregnungs- oder Bewässerungswasser. Perchlorat könnte zum Beispiel mit industriellen Abwässern in das Wasser gelangen oder als Nebenprodukt bei der Chlorierung von Trinkwasser entstehen. Die Chlorierung von Trinkwasser und die Bewässerung mit Trinkwasser ist in Deutschland aber nicht üblich. Ein weiterer möglicher Eintragspfad für Perchlorat ist eine direkte Chlorierung von Lebensmitteln, zum Beispiel um eine Keimabtötung zu erreichen; diese Praxis ist in Europa jedoch verboten.

Vor diesem Hintergrund empfiehlt das BfR, Anstrengungen zu unternehmen, den Eintrag von Perchlorat in die Nahrungsmittelkette und damit die Belastung von Verbrauchern zu reduzieren. Da eine illegale Anwendung von Perchlorat, zum Beispiel zur Desinfektion von Lebensmitteln nicht ausgeschlossen werden kann, sollte dieser Eintragspfad auf nationaler aber auch europäischer Ebene überprüft und, falls erforderlich, durch geeignete Maßnahmen eingedämmt werden. Verbraucher sollten ihre Ernährungsgewohnheiten nicht grundsätzlich ändern, da der gesundheitliche Nutzen von Obst und Gemüse unumstritten bleibt.

### 1 Gegenstand der Bewertung

Das BfR hat seine bisherigen gesundheitlichen Bewertungen zu Perchlorat in einer Gesamtbewertung zusammengefasst und mögliche Eintragspfade von Perchlorat in Lebensmittel diskutiert. In die gesundheitliche Bewertung wurden die in den vergangenen Wochen übermittelten Perchloratfunde mit einbezogen. Bei der Prüfung möglicher Eintragspfade wurden die Erkenntnisse des Umweltbundesamts (UBA), des Bundesamts für Verbraucherschutz und Lebensmittelsicherheit (BVL) und der Bundesanstalt für Arbeitsschutz und Arbeitsmedizin (BAuA) einbezogen. Die EU-Kommission hat die Europäische Behörde für Lebensmittelsicherheit (EFSA) am 24. Juni 2013 beauftragt, eine umfassende Risikobewertung vorzunehmen.

 <b>BfR-Risikoprofil: Perchloratfunde in Lebensmitteln Stellungnahme 022/2013</b>	
<b>A</b> Betroffen sind	Allgemeinbevölkerung, Kinder, Personen mit Schilddrüsenerkrankungen oder Jodmangel 
<b>B</b> Wahrscheinlichkeit einer gesundheitlichen Beeinträchtigung bei einmaligem Verzehr großer Portionen von Produkten mit hohen Gehalten	Praktisch ausgeschlossen    Unwahrscheinlich <b>Möglich</b> Wahrscheinlich    Gesichert
<b>C</b> Schwere der gesundheitlichen Beeinträchtigung bei einmaligem Verzehr großer Portionen von Produkten mit hohen Gehalten	Keine Beeinträchtigung <b>Leichte Beeinträchtigung [reversibel]</b> Mittelschwere Beeinträchtigung [reversibel/irreversibel]    Schwere Beeinträchtigung [reversibel/irreversibel]
<b>D</b> Aussagekraft der vorliegenden Daten	Hoch: Die wichtigsten Daten liegen vor und sind widerspruchsfrei <b>Mittel: Einige wichtige Daten fehlen</b> Gering: Zahlreiche wichtige Daten fehlen oder sind widersprüchlich
<b>E</b> Kontrollierbarkeit durch Verbraucher [1]	Kontrolle nicht notwendig    Kontrollierbar durch Vorsichtsmaßnahmen    Kontrollierbar durch Verzicht <b>Nicht kontrollierbar</b>

Dunkelblau hinterlegte Felder kennzeichnen die Eigenschaften des in dieser Stellungnahme bewerteten Risikos (nähere Angaben dazu im Text der Stellungnahme Nr. 022/2013 des BfR vom 28. Juni 2013).

**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 E - Kontrollierbarkeit durch Verbraucher**

[1] – Es sind Anstrengungen auf allen Ebenen erforderlich, um den Eintrag von Perchlorat in die Nahrungsmittelkette und damit die Belastung von Verbrauchern zu reduzieren. Die Angaben in der Zeile „Kontrollierbarkeit durch Verbraucher“ sollen keine Empfehlung des BfR sein, sondern haben beschreibenden Charakter.

**2 Ergebnis**

Perchloratrückstände wurden in diversen Lebensmitteln aus mehr als 15 verschiedenen Herkunftsländern festgestellt. Die meisten Perchloratbefunde wurden für Zitrusfrüchte, Beerenobst, Wurzelgemüse, Fruchtgemüse, Blattgemüse und frische Kräuter berichtet.

Zur Bewertung des akuten Risikos: Bei Zitrusfrüchten, exotischen Früchten, Wurzelgemüse, Fruchtgemüse, Kohlgemüse und Blattgemüse (inkl. frischen Kräutern) wurde Perchlorat in einer oder mehreren Proben in einer Höhe gefunden, bei der nach derzeitigem Kenntnisstand bei einer einmaligen Aufnahme von Perchlorat der von der JECFA (Gemeinsamer FAO/WHO-Sachverständigenausschuss für Lebensmittelzusatzstoffe, engl. Joint FAO/WHO Expert Committee on Food Additives) abgeleitete provisorische tolerierbare tägliche Aufnahmemenge (Provisional Maximum Tolerable Daily Intake, PMTDI) überschritten wird. Damit sind unerwünschte Wirkungen möglich, insbesondere eine Hemmung der Jodidaufnahme in die Schilddrüse, die bei Personen mit Schilddrüsenerkrankungen, mit Jodmangel sowie

Neugeborenen und Kindern möglicherweise zu Veränderungen der Schilddrüsenhormonspiegel führen kann.

Die Erkenntnisse über mögliche Eintragspfade von Perchlorat in Lebensmittel werden nach derzeitigem Kenntnisstand wie folgt zusammengefasst:

- Einträge über atmosphärische Ablagerungen können in Deutschland als vernachlässigbar angesehen werden.
- Perchlorat wird nicht in Pflanzen gebildet und kommt dort nicht natürlicherweise vor.
- Perchlorat kann aus Düngemitteln von Pflanzen aufgenommen werden und in pflanzliche Lebensmittel übergehen.
- Perchlorat kann aus kontaminiertem Beregnungs- oder Bewässerungswasser in pflanzliche Lebensmittel übergehen, wenn es hohe Perchloratkontaminationen enthält.
- In das Wasser könnte Perchlorat mit industriellen Abwässern gelangen (regionsbezogen) oder durch Chlorierung, falls für die Bewässerung chloriertes Trinkwasser verwendet wird (für Deutschland nicht zutreffend).
- Eine direkte Chlorierung von Lebensmitteln ist in Europa verboten. Es ist aber nicht völlig auszuschließen, dass solche Anwendungen dennoch stattgefunden haben, um z.B. eine Keimabtötung zu erreichen. Dies wäre dann ebenfalls ein möglicher Eintragspfad für Perchlorat in Lebensmittel.
- Ein direkter Eintrag von Perchlorat über zugelassene Anwendungen von Pflanzenschutzmitteln in Lebensmittel ist unwahrscheinlich.
- Ein Übergang von Perchlorat aus Verpackungsmaterialien auf Lebensmittel ist unwahrscheinlich.

Da eine illegale Anwendung von Perchlorat (z. B. zur Desinfektion von Lebensmitteln) nicht ausgeschlossen werden kann, sollte dieser Eintragspfad auf nationaler und europäischer Ebene überprüft und, falls erforderlich, durch geeignete Maßnahmen eingedämmt werden.

### **3 Begründung/Risikobewertung**

#### **3.1 Einleitung**

Perchlorate sind Salze der Perchlorsäure. Sie sind in der Regel gut wasserlöslich und bei Raumtemperatur stabil. Sie zerfallen erst bei hohen Temperaturen unter Sauerstoffabspaltung. Ihr Vorkommen in der Umwelt ist hauptsächlich anthropogenen Ursprungs, das heißt durch menschliche Aktivitäten bedingt, kann aber auch einen natürlichen Ursprung haben. Perchlorate werden in geringem Umfang durch oxidative Vorgänge in der Atmosphäre gebildet. Sie kommen in den Minerallagerstätten einiger Länder wie in der Atacama-Wüste in Chile natürlich vor. Der dort abgebaute sogenannte Chilesalpeter, der als Düngemittel Verwendung findet, enthält Perchlorat. Perchlorate sind derzeit weder als Pflanzenschutzmittel- noch als Biozid-Wirkstoffe zugelassen oder genehmigt. Sie können jedoch als Industriechemikalien und Arzneimittel verwendet und aus Raketentreibstoffen und Feuerwerkskörpern freigesetzt werden. Perchlorate können auch durch Disproportionierung aus Hypochloriten, Chloriten und Chloraten entstehen, die ihrerseits als Desinfektionsmittel Verwendung finden. Bei Eigenkontrollen der Wirtschaft und Kontrollen der amtlichen Lebensmittelüberwachung wurden in zahlreichen Obst- und Gemüseerzeugnissen Rückstände von Perchlorat nachgewiesen. Zum jetzigen Zeitpunkt ist noch nicht abschließend geklärt, wie Perchlorat in z.T. hohen Konzentrationen in Lebensmittel gelangt ist. Bei der Diskussion möglicher Eintragspfade wurden die Erkenntnisse des UBA, des BVL und der BAuA einbezogen.

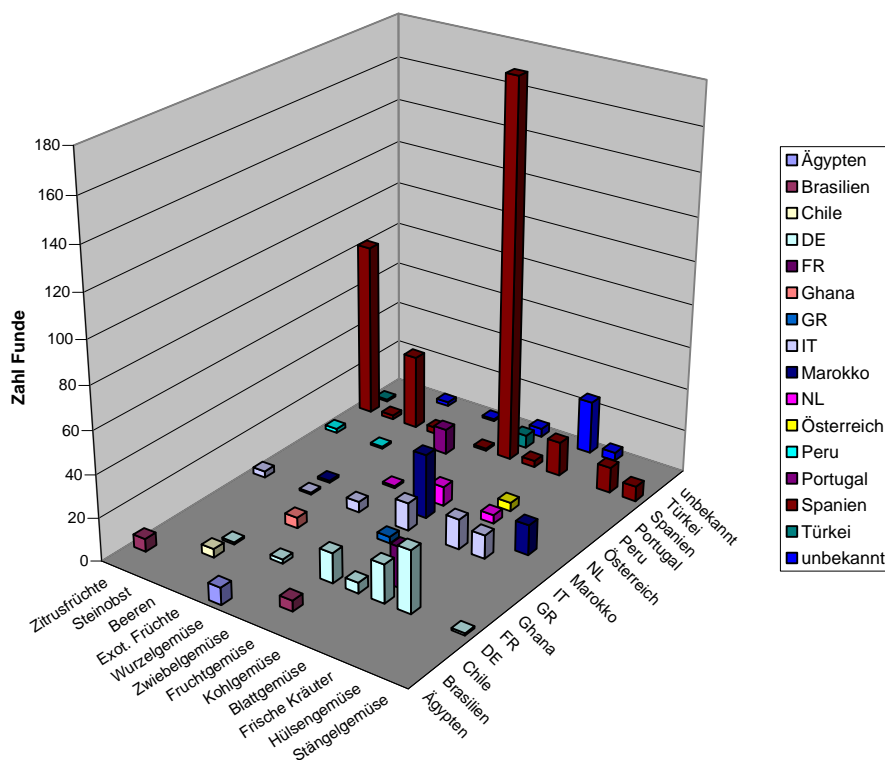
Wenn im Nachfolgenden von „Perchlorat“ die Rede ist, wird damit das Perchlorat-Anion (chem. Formel  $\text{ClO}_4^-$ ) gemeint, das Gegenstand der analytischen Nachweise in Lebensmitteln war. Welche Perchloratverbindungen in den Lebensmitteln enthalten waren, ist nicht bekannt.

### 3.2 Überblick über die bisherigen Funde von Perchlorat in Lebensmitteln

Dem BfR liegen mittlerweile Untersuchungsergebnisse aus der amtlichen Überwachung sowie aus Eigenkontrollen der Wirtschaft vor (insgesamt vier verschiedene Datenquellen, anonymisiert, Stand 3. Juni 2013). Diese Daten sind nicht repräsentativ erhoben worden.

Nachfolgend wird ein kurzer Überblick über den Datenbestand gegeben. Die Lebensmittel mit messbaren Perchloratrückständen stammten aus mehr als 15 verschiedenen Herkunftsländern. Einige der Proben mit Perchloratrückständen waren auch als Bioware gekennzeichnet. Relativ viele Positivbefunde wurden bei spanischer Ware berichtet, insbesondere in Zitrusfrüchten, Beerenobst und Fruchtgemüse. Allerdings wurden bei diesen Produktgruppen im Untersuchungszeitraum auch besonders viele spanische Waren eingeführt (und auf Perchlorat untersucht). Auch deutsche Ware wurde positiv auf Perchlorat getestet. Hier waren es vor allem Blattgemüse, insbesondere frische Kräuter, und Fruchtgemüse. Unauffällig blieben bislang Getreide, Hülsenfrüchte, Kernobst, Ölsaaten, Pilze und Nüsse, auch in Steinobst und Zwiebelgemüse wurden nur sehr vereinzelt Perchloratrückstände bestimmt.

Abbildung 1: Perchloratfunde > 0,01 mg/kg in Abhängigkeit vom Herkunftsland\*



\*nur Länder mit insgesamt mehr als zwei Proben > 0,01 mg/kg berücksichtigt

Abbildung 2: Rückstandskonzentrationen von Perchlorat in untersuchten Lebensmitteln

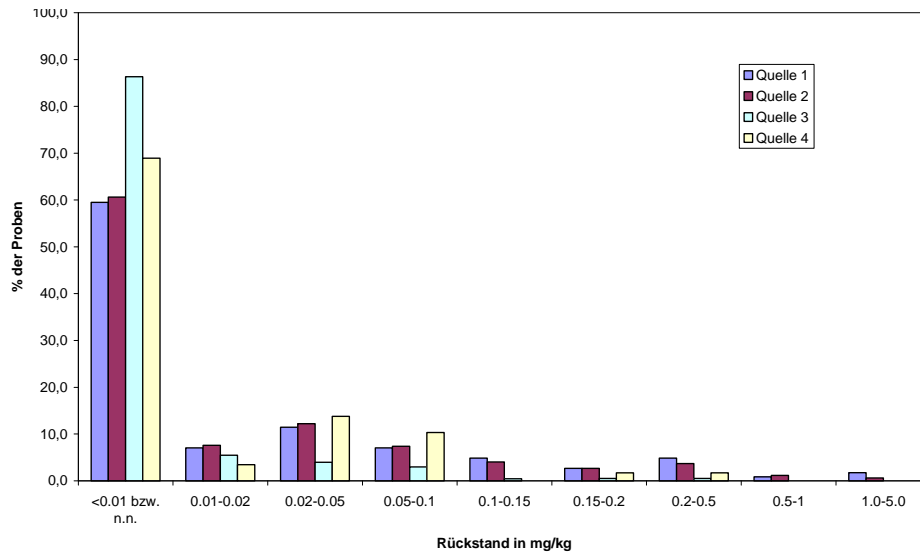
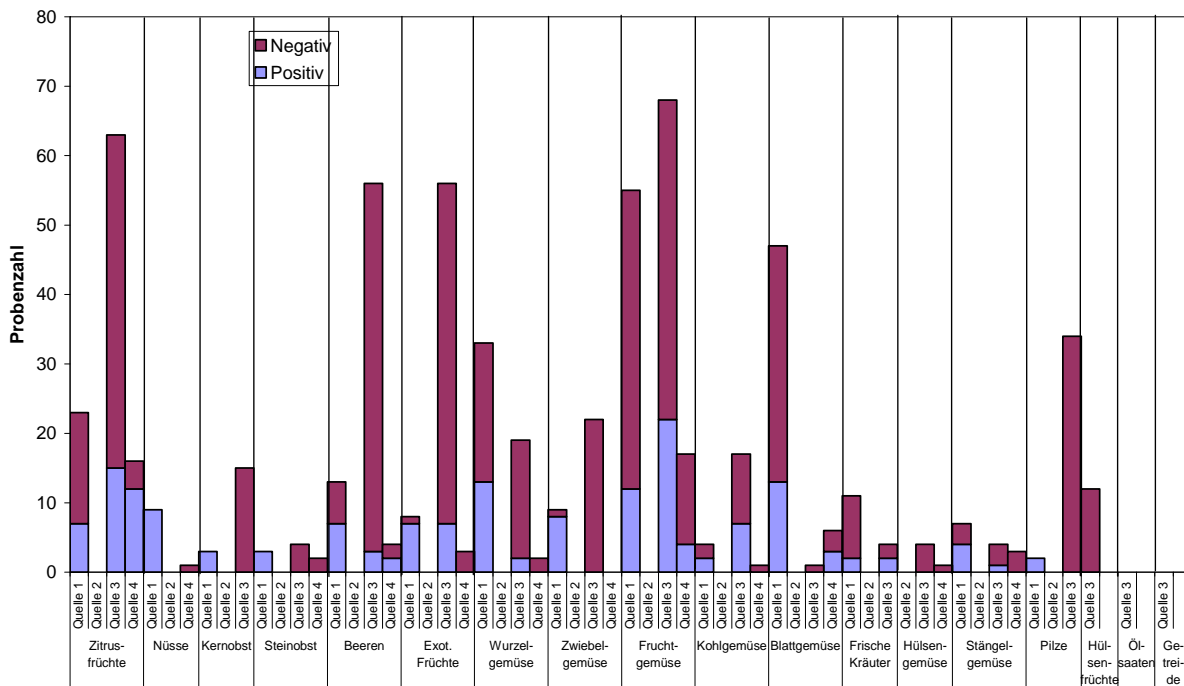


Abbildung 3: Perchloratfunde in Abhängigkeit vom Lebensmittel\*



\*Quelle 1, 2 und 4: Bestimmungsgrenze 0,01 mg/kg; Quelle 3: Bestimmungsgrenze 0,005 mg/kg

In 33 % der untersuchten Lebensmittelproben wurden Perchloratrückstände > 0,01 mg/kg gefunden, in 17 % lagen die Rückstände auch über 0,05 mg/kg.

Auf Basis des Gesamtdatenpools, der dem BfR derzeit zu Perchloratrückständen zur Verfügung steht, wurden für die einzelnen Produktgruppen einige statistische Kenngrößen abgeleitet (alle Rückstandswerte in mg/kg):

**Tabelle 1: Auswertung der Funde nach Produktgruppen**

Produktgruppe	Zahl Positivbefunde*	Zahl Werte gesamt	Median	Mittelwert	90. Perz.	95. Perz.	Max
Zitrusfrüchte	115 (50 %)	240	0,0100	0,0335	0,069	0,150	1,100
Nüsse	0	19	0,0100	0,0100	0,010	0,010	0,010
Kernobst	0	50	0,0100	0,0085	0,010	0,010	0,010
Steinobst	2 (4 %)	49	0,0100	0,0099	0,010	0,010	0,018
Beeren	56 (27 %)	211	0,0100	0,0142	0,024	0,049	0,111
Exot. Früchte	31 (20 %)	158	0,0100	0,0203	0,034	0,075	0,450
Wurzelgemüse	60 (51 %)	118	0,0100	0,0394	0,120	0,163	1,160
Zwiebelgemüse	2 (4 %)	54	0,0100	0,0083	0,010	0,010	0,030
Fruchtgemüse	306 (59 %)	522	0,0110	0,0519	0,140	0,200	0,813
Kohlgemüse	13 (25 %)	53	0,0100	0,0147	0,021	0,028	0,190
Blattgemüse	133 (63 %)	212	0,0100	0,1102	0,128	0,224	4,228
Frische Kräuter	52 (76 %)	68	0,2020	0,8269	0,904	1,410	26,000
Hülsengemüse	29 (67 %)	43	0,0560	0,1079	0,278	0,307	0,670
Stängelgemüse	11 (21 %)	52	0,0100	0,0177	0,031	0,054	0,120
Pilze	0	42	0,0050	0,0098	0,010	0,050	0,050
Hülsenfrüchte	0	12	0,0050	0,0050	0,005	0,005	0,005
Ölsaaten	0	1	0,0050	0,0050	0,005	0,005	0,005
Getreide	0	24	0,0050	0,0050	0,005	0,005	0,005

\* unterschiedliche LOQs

Die von den Labors erreichten Bestimmungsgrenzen (Limits of Quantification, LOQs) waren unterschiedlich und in einigen Fällen wurden real gemessene Rückstände ermittelt, die gleichzeitig aber unter der LOQ der anderen Datenquellen lagen. Für die Bewertung möglicher chronischer Effekte werden die Mittelwerte der Rückstände je Produktgruppe verwendet. Für die vorläufig durchgeführte Bewertung möglicher akuter Effekte wird eine Rechnung auf Basis des 95. Perzentils der Messdaten und eine Rechnung auf Basis des höchsten je Produktgruppe ermittelten Werts durchgeführt. Für alle zu einer Produktgruppe gehörenden Lebensmittel wird derselbe Rückstandswert verwendet (Ausnahme: frische Kräuter, die zu Blattgemüse gehören).

### 3.3 Bewertung des akuten Risikos für Verbraucher

Das BfR hat im Juni 2013 bereits eine vorläufige Empfehlung zur gesundheitlichen Bewertung von Perchloratrückständen auf seiner Homepage veröffentlicht und darin die Hintergründe der Bewertung ausführlich erläutert (BfR, 2013). Diese Empfehlung wird gegebenenfalls nach Vorliegen weiterer Daten zu den toxikologischen Eigenschaften von Perchlorat und weiterer Analyseergebnisse aktualisiert.

Das BfR konnte bislang keine Originalstudien auswerten und empfiehlt auf Basis von zusammengefassten Daten und Einschätzungen anderer Gremien (EPA, JECFA) bei der gesundheitlichen Risikobewertung die Verwendung des von der JECFA abgeleiteten PMTDI-Wertes (provisional maximum tolerable daily intake) von 0,01 mg/kg Körpergewicht (JECFA, 2010). In Ermangelung eines europäisch harmonisierten Kurzzeitgrenzwertes wurde dieser

für die Langzeitaufnahme abgeleitete Grenzwert auch für die Bewertung akuter Effekte verwendet.

Die Abschätzung der Kurzeitaufnahmemenge (International Estimated Short-term Intake, IESTI) über den Verzehr belasteter Lebensmittel und die Bewertung des akuten Risikos erfolgt entsprechend den Empfehlungen des BfR mit dem Pesticide Residue Intake Modell (PRIMo) der Europäischen Behörde für Lebensmittelsicherheit (EFSA), das Verzehrdaten für Kinder und Erwachsene aus diversen EU-Mitgliedsstaaten enthält, einschließlich der Verzehrdaten für Kinder in Deutschland (EFSA, 2008). Bis zum Vorliegen von Daten, die eine Abschätzung der tatsächlichen Variabilität erlauben, sollten für die Berechnung die im EFSA-Modell PRIMo rev. 2\_0 bereits implementierten Variabilitätsfaktoren verwendet werden. Lediglich bei Kopfkohl und Kopfsalat wird in Einklang mit der Vorgehensweise bei Pflanzenschutzmittelrückständen statt des voreingestellten Faktors 5 der Variabilitätsfaktor 3 verwendet (BfR, 2010).

Da für Perchlorat noch keine repräsentativen Monitoringdaten zur Verfügung stehen und auch noch Unklarheiten bezüglich der Eintragspfade bestehen, ist nicht klar, welcher Ausschnitt der Gesamtverteilung von Perchloratrückständen bisher erfasst wurde. Sicherheits halber wird deshalb der worst case-Ansatz gewählt, bei dem die Daten zu Einzellebensmitteln in Produktgruppen zusammengefasst werden (in Anlehnung an die Produktgruppen, die im Anhang I der Verordnung (EG) Nr. 396/2005 festgelegt sind). Der für die Produktgruppe abgeleitete Rückstandswert wird bei der Bewertung auf alle Lebensmittel dieser Gruppe übertragen.

**Tabelle 2: Ergebnisse der Bewertung des akuten Risikos für Verbraucher (auf Basis des EFSA-PRIMo)**

Produktgruppe	Höchster Rückstand (mg/kg)	Ausschöpfung PMTDI*	95. Perzentil der Rückstände (mg/kg)	Ausschöpfung PMTDI*	Schwellenkonzentration (mg/kg)**	Befunde über Schwellenkonzentration
Zitrusfrüchte	1,100	<b>1459 %</b>	0,150	<b>199 %</b>	0,075	22 (9 %)
Nüsse	0,010	0,4 %	0,010	0,4 %		
Kernobst	0,010	9,8 %	0,010	9,8 %		
Steinobst	0,018	11 %	0,010	5,9 %		
Beeren	0,111	73 %	0,049	32 %		
Exot. Früchte	0,450	<b>455 %</b>	0,075	76 %	0,099	6 (4 %)
Wurzelgemüse	1,160	<b>1784 %</b>	0,163	<b>251 %</b>	0,065	19 (16 %)
Zwiebelgemüse	0,030	12 %	0,010	4,0 %		
Fruchtgemüse	0,813	<b>1233 %</b>	0,200	<b>303 %</b>	0,066	121 (23 %)
Kohlgemüse	0,190	<b>126 %</b>	0,028	19 %	0,151	1 (2 %)
Blattgemüse	4,228	<b>3696 %</b>	0,224	<b>196 %</b>	0,114	23 (11 %)
Frische Kräuter	26,000	<b>1491 %</b>	1,410	81 %	1,743	2 (3 %)
Hülsengemüse	0,670	76 %	0,307	35 %		
Stängelgemüse	0,120	55 %	0,054	32 %		
Pilze	0,050	6,3 %	0,050	6,3 %		
Hülsenfrüchte	0,005	0,9 %	0,005	0,9 %		
Ölsaaten	0,005	0,3 %	0,005	0,3 %		
Getreide	0,005	0,7 %	0,005	0,7 %		

\* basierend auf der am höchsten exponierten Verbrauchergruppe für das am meisten verzehrte Lebensmittel innerhalb der Gruppe

\*\* führt bei allen Lebensmitteln dieser Gruppe und für alle Verbrauchergruppen zu 100 % ARfD-Ausschöpfung, d.h. gerade zu keiner Überschreitung.

Bei Zitrusfrüchten, exotischen Früchten, Wurzelgemüse, Fruchtgemüse, Kohlgemüse und Blattgemüse (inkl. frischen Kräutern) wurde Perchlorat in einer oder mehreren Proben in einer Höhe gefunden, die zu einer kurzzeitigen Aufnahme von mehr als 0,01 mg/kg Körpergewicht führt. Nach derzeitigem Kenntnisstand sind unter Zugrundelegen des beschriebenen Vorsorgeansatzes bei einer einmaligen Aufnahme von Perchlorat in dieser Höhe unerwünschte Effekte möglich. Dies betrifft insbesondere die Hemmung der Jodid-Aufnahme in die Schilddrüse, die bei Personen mit Schilddrüsenerkrankungen, mit Jodmangel sowie Neugeborenen und Kindern möglicherweise zu Veränderungen der Schilddrüsenhormonspiegel führen kann (BfR, 2013).

Hinsichtlich eines für Verbraucher vertretbaren Rückstandsniveaus können folgende generellen Aussagen getroffen werden:

- Eine gesundheitliche Beeinträchtigung von europäischen Verbrauchergruppen durch einmaligen Verzehr einer großen Portion Obst oder Gemüse mit Perchloratrückständen von bis zu 0,05 mg/kg ist unwahrscheinlich. Für keine Konsumentengruppe wird der PMTDI in diesem Fall überschritten.
- In den vorliegenden Analysenergebnissen sind allerdings Proben enthalten, die höhere Rückstandsgehalte aufwiesen. In solchen Fällen ist nach den Empfehlungen des BfR eine Risikobewertung vorzunehmen.

### 3.4 Bewertung des chronischen Risikos für Verbraucher

Für die Bewertung des chronischen Risikos wird, wie von der JECFA empfohlen, ebenfalls der PMTDI-Wert herangezogen. Es wird bei Betrachtung eines lebenslangen Verzehrs angenommen, dass Lebensmittel nur einen mittleren Perchloratrückstand enthalten. Für alle Produktgruppen wird daher der Mittelwert der berichteten Rückstände verwendet (s.o.). Weiterhin sind mittlere Verzehrsmengen berücksichtigt (im Gegensatz zu den hohen Verzehrsmengen bei einmaligem Verzehr, die für die akute Risikobewertung verwendet werden). Die Berechnung wird mit dem EFSA-Modell PRIMo rev. 2\_0 durchgeführt. Für keine der europäischen Verbrauchergruppen, deren Verzehrverhalten in EFSA PRIMo repräsentiert ist, liegt die errechnete chronische Aufnahme von Perchlorat über Lebensmittel über dem PMTDI-Wert von 0,01 mg/kg Körpergewicht: Er wird nur zu etwa 8 % erreicht. Die höchste Aufnahme relativ zum Körpergewicht wird für niederländische, französische und deutsche Kinder errechnet.

Eine gesundheitliche Beeinträchtigung europäischer Verbrauchergruppen durch einen lebenslangen Verzehr mittlerer Portionen Obst oder Gemüse mit mittleren Perchloratgehalten ist unwahrscheinlich.

### 3.5 Mögliche Eintragspfade von Perchlorat in Lebensmittel

#### 3.5.1 Eintrag über die Atmosphäre

Perchlorat ist in den USA auch in Regionen gefunden worden, in denen anthropogene Einträge als unwahrscheinlich angesehen wurden. Es wird angenommen, dass geringe Perchloratmengen sich auch in der Atmosphäre aus marinen (Chlorid)-Aerosolen z. B. durch elektrische Entladungen bilden können und mit Regen/Schnee oder über Staubaablagerungen auf die Erdoberfläche gelangen (Dasgupta, 2005). Von hier könnten sie von Pflanzen aufgenommen werden. Allerdings wären über diesen Weg nur geringe Hintergrundkonzentrationen



zu erklären, nicht die zum Teil recht hohen Rückstände, die in Lebensmitteln beobachtet wurden.

### 3.5.2 Bildung von Perchlorat in Pflanzen

Bisher liegen dem BfR keine Hinweise darauf vor, dass Perchlorat in Pflanzen aus Vorläufer-substanzen gebildet werden kann, auch natürliche Gehalte von Perchlorat in Pflanzen sind nicht bekannt.

### 3.5.3 Eintrag über Dünger, Beregnungswasser oder Böden in Pflanzen

Ein hoher Perchloratgehalt ist für Chilesalpeter bekannt, der in Düngern Verwendung findet. Die Perchloratgehalte liegen zwischen 0,5 und 2 g/kg (Urbansky, 2001). In Tabakpflanzen, die zuvor mit Chilesalpeter (max. 64 kg/ha) gedüngt worden waren, ist Perchlorat nachgewiesen worden (Ellington, 2001).

Im Rahmen der Ursachenaufklärung einiger Perchloratfunde in Lebensmitteln in Deutschland wurde auch Perchlorat in den bei der Produktion verwendeten Düngemitteln festgestellt, u.a. in flüssigen und festen NPK- und Monokaliumdüngern, auch in Vinasse-Dünger. Als NPK-Dünger werden Dünger bezeichnet, die Stickstoff (N), Phosphat (P) und Kalium (K) enthalten. Zudem wurde Perchlorat in Boden- und Wasserproben sowie in aufgedüngtem Substrat nachgewiesen. Die Perchloratkonzentrationen in den untersuchten Düngern reichten von 0,035 bis 408 mg/kg, wobei insbesondere bei den hoch belasteten Düngern deren Identität nicht immer bekannt war, weil ihr Vertrieb und ihre Anwendung nicht in Deutschland erfolgten. In einigen Fällen handelte es sich um Dünger auf Basis von Chilesalpeter.

Dem BfR liegen außerdem Informationen vor, die einen Zusammenhang zwischen der Perchloratkonzentration im Boden (eingestellt über die Menge des zugesetzten Düngers) und der Perchloratkonzentration im darin kultivierten Salat belegen.

Auch die französische Behörde für Lebensmittelsicherheit, Umwelt- und Arbeitsschutz (ANSES) berichtet von Kontaminationen des Trinkwassers mit Perchlorat durch industrielle Einträge in bestimmten Regionen Frankreichs.

Perchlorate werden in Deutschland auch als Industriechemikalien und Arzneimittel verwendet und aus Raketentreibstoffen und Feuerwerkskörpern freigesetzt. Entsprechende Perchlorateinträge aus industriellen Punktquellen in Klärschlämme, Grund- und Oberflächenwasser sind aus anderen Teilen der Welt (USA, China) berichtet worden (Sanchez, 2005a; Cai, 2007), während entsprechende Informationen für Deutschland/Europa nicht vorliegen. Regionsbezogen ist ein Eintrag über industrielle Abwässer oder Klärschlämme denkbar.

Perchlorate wurden im Rahmen des Altwirkstoff-Programms der EU nicht als Biozidwirkstoffe in der Verordnung (EG) Nr. 1451/2007 identifiziert bzw. notifiziert. Da Perchlorate auch nicht als Neuwirkstoff genehmigt wurden, ist somit die Vermarktung von Biozidprodukten, die Perchlorate als Wirkstoff enthalten, in der EU nicht zulässig. In Deutschland ist nach Biozid-Meldeverordnung kein perchlorathaltiges Biozidprodukt registriert. Perchlorat kann unter bestimmten Umständen als technisches Nebenprodukt aus Hypochloritlösungen entstehen, die als Biozidprodukte zur Desinfektion eingesetzt werden. In welchem Maße diese Bildung erfolgt, ist in erster Linie abhängig von der Konzentration, der Lagerdauer, der Temperatur und dem pH-Wert. Hohe Konzentrationen, hohe Temperaturen und lange Lagerungszeiten begünstigen die Perchloratbildung, pH-Werte unter 11 und über 13 ebenfalls (Stanford, 2011). Perchlorate können auch als Nebenprodukte bei der Chlorelektrolyse entstehen: Aus Natri-

umchloridlösungen werden mittels Elektrolyse hypochlorige Säure bzw. Natriumhypochlorit und weitere reaktive chlorhaltige Substanzen erzeugt, die keimhemmende Wirkung haben. In den hohen Verdünnungen, in denen Hypochlorit in Biozidprodukten zur Desinfektion eingesetzt wird (üblicherweise 0,05 %-0,2 %), erscheint es unwahrscheinlich, dass diese Anwendungen über den Pfad Abwasser – Wasseraufbereitung – Beregnung zu nennenswerten Perchloratrückständen auf Lebensmitteln führen können. Generell könnten chlorhaltige Substanzen im Abwasser auch bei einer Ozonbehandlung während der Aufbereitung in geringen Mengen Perchlorat bilden. Selbst wenn dieses Wasser zur Beregnung verwendet werden würde, ist es unwahrscheinlich, dass nennenswerte Perchloratrückstände dabei auf Lebensmittel gelangen. Beregnung ist in der deutschen Landwirtschaft größtenteils unüblich und überwiegend für Gewächshausanwendungen relevant.

In anderen europäischen Ländern ist ein weiterer denkbarer Eintragungspfad die Chlorierung von Trinkwasser und anschließende (direkte) Verwendung dieses Trinkwassers für die Beregnung von Kulturpflanzen. In Deutschland wird Trinkwasser normalerweise nicht gechlort und auch nicht zur Beregnung verwendet. In einigen EU-Mitgliedsstaaten ist aber sowohl die Chlorierung des Trinkwassers als auch die Verwendung von Trinkwasser zur Bewässerung üblich. Da bei der Chlorierung – wie im vorigen Abschnitt beschrieben – als Nebenprodukt Perchlorat entstehen kann, könnte über diesen Weg eine Exposition von Kulturpflanzen mit Perchlorat erfolgen.

Zu Gehalten von Perchlorat in Böden, Oberflächen- Trink- und Grundwasser in Deutschland liegen dem BfR derzeit keine Daten vor. Nach Auskunft des UBA ist Perchlorat nicht Bestandteil der Ländermessprogramme in Deutschland, und Umweltqualitätsnormen für Perchlorat sind bisher in Deutschland nicht festgesetzt, auch in der Klärschlammverordnung ist Perchlorat nicht geregelt.

Grund- und Oberflächenwasser in den Vereinigten Staaten enthält vielerorts Perchloratrückstände, meist aus industriellen Quellen. In mehreren Arbeiten wurde untersucht, ob Pflanzen, die mit perchlorathaltigem Wasser bewässert wurden (zum Beispiel im Einzugsbereich des Colorado River), Perchlorat akkumulieren (Jackson, 2005; Sanchez, 2005a; Sanchez, 2005b; Sanchez, 2006). Eine Akkumulation wurde vor allem in Blättern beobachtet. Zitrusbäume akkumulieren etwa zehnmal höhere Perchloratrückstände in den Blättern als in den Früchten. Bei Perchloratkonzentrationen von 4-9 µg/L im Beregnungswasser wurden Rückstände in Zitronenblättern von ca. 1,8 mg/kg Trockenmasse und in Zitronen von ca. 0,13 mg/kg Trockenmasse berichtet (Sanchez, 2006). In Blattgemüsen wie Salaten findet man höhere Rückstände in offenen als in geschlossenen Formen, und bei letzteren höhere Rückstände in den äußeren Blättern als in den inneren (Sanchez, 2005a). Dies deutet auf eine Verlagerung mit dem Transpirationsstrom innerhalb der Pflanzen hin, die zu einer Anreicherung an den Orten der intensivsten Wasserabgabe innerhalb der Pflanze führt. Blattgemüse aus organischem Anbau waren in einer amerikanischen Studie etwa doppelt so hoch mit Perchlorat belastet wie Blattgemüse aus konventionellem Anbau (Sanchez, 2005b). Eventuell besteht ein Zusammenhang damit, dass zum Zeitpunkt der Erhebung im Ökoanbau in den USA bis zu 20 % des Stickstoffs über Chilesalpeter zugeführt werden durften. Perchlorat könnte aber auch über andere, besonders im Ökoanbau genutzte Düngemittel eingetragen worden sein, wie z.B. über Tang- oder Fischmehlprodukte.

In einem Versuch in den USA mit Tomaten, Sojabohnen und Luzerne, die auf Sand im Gewächshaus gezogen und mit einer flüssigdüngerhaltigen Lösung bewässert wurden, die 50 µg/L Perchlorat enthielt, wurden folgende durchschnittliche Perchloratgehalte gefunden (Jackson, 2005): 31 mg/kg in Sojablättern, 0,6 mg/kg in Sojabohnen, 11 mg/kg in Tomatenblättern, 0,18 mg/kg in Tomaten und 8,7 mg/kg in Luzernen (alle Angaben bezogen auf

Frischmasse). In Böden wird Perchlorat überwiegend mit dem Wasserstrom transportiert und wird weder physikalisch noch chemisch von Bodenpartikeln in nennenswertem Umfang gebunden.

Fazit: Perchlorat kann aus Düngemitteln und auskontaminiertem Beregnungswasser in pflanzliche Lebensmittel übergehen. Während es in Deutschland unwahrscheinlich ist, dass Beregnungswasser – sofern es überhaupt genutzt wird – nennenswerte Perchloratgehalte aufweist (außer im Falle einer Verunreinigung über industrielle Punktquellen), kann dies bei Direktverwendung von chloriertem Trinkwasser zur Bewässerung in anderen Ländern nicht ausgeschlossen werden. Diese Annahmen können derzeit jedoch nicht überprüft werden, da Informationen zu Perchloratgehalten von Wasserproben in Deutschland und anderen europäischen Ländern nicht vorliegen.

### 3.5.4 Eintrag aus einer direkten Behandlung von Pflanzen/Lebensmitteln

Perchlorate selbst sind keine Pflanzenschutzmittelwirkstoffe. Kaliumperchlorat war in der Vergangenheit als Verunreinigung in einem technischen Wirkstoff (Natriumchlorat) mit einem Maximalgehalt von 0,2 g/kg spezifiziert. Das betreffende Pflanzenschutzmittel ist jedoch seit 20 Jahren in Deutschland nicht mehr zugelassen. In der EU wurde die Nichtaufnahme des Herbizids Chlorat in den Anhang I beschlossen, so dass entsprechende Anwendungen auch in der EU heute nicht mehr zulässig sind (EU, 2008). Kaliumchlorat (100 % Reinheit, kein Perchlorat) und Perchlorsäure wurden bis 2005 bzw. 2002 in zugelassenen Pflanzenschutzmitteln als Beistoff eingesetzt, heute aber nicht mehr. Zum heutigen Zeitpunkt können relevante Perchloratrückstände, die auf Verunreinigungen in Pflanzenschutzmittelwirkstoffen, Beistoffen oder Fremdstoffen in Pflanzenschutzmitteln bzw. Pflanzenstärkungsmitteln zurückzuführen sind und von einer legalen Anwendung in Deutschland herrühren, praktisch ausgeschlossen werden. Ein direkter Eintrag über Pflanzenschutzmittelanwendungen ist somit unwahrscheinlich.

Eine direkte Chlorierung von Lebensmitteln ist in Europa verboten, während sie z.B. in den USA zulässig ist. Es ist aber nicht völlig auszuschließen, dass solche oder ähnliche Anwendungen in Europa dennoch (illegal) an Lebensmitteln durchgeführt werden, um eine Keimabtötung zu erreichen. Ein denkbarer Weg hierfür wäre die Chlorelektrolyse, bei der aus Natriumchloridlösungen elektrochemisch *in situ* Chlor und Chlorverbindungen erzeugt werden, die ihrerseits keimtötend wirken können. Hierbei ist auch die Entstehung von Perchlorat als Nebenprodukt denkbar. Dem BfR liegen bisher keine Informationen vor, dass derartige Behandlungen tatsächlich stattgefunden haben. Sollten sie aber stattgefunden haben, könnten sie einen möglichen Eintragspfad für Perchlorat in Lebensmittel darstellen. Bisher ist dem BfR auch nicht bekannt, ob in Analysenproben gleichzeitig Perchlorat und weitere Chlorverbindungen wie Chlorat und Hypochlorit gefunden wurden, was ein Indiz für eine entsprechende Behandlung darstellen würde.

Fazit: Relevante Perchloratrückstände sind bei der legalen Anwendung von zugelassenen bzw. genehmigten Pflanzenschutzmitteln, Pflanzenstärkungsmitteln oder Biozidprodukten nicht zu erwarten. Eine illegale Anwendung von perchloratbildenden Substanzen zur Desinfektion von Lebensmitteln kann jedoch nicht ausgeschlossen werden.

### 3.5.5 Eintrag aus Lebensmittelverpackungen

Perchlorate können als Hitzestabilisatoren in PVC verwendet werden. Entsprechend der Verordnung (EU) 10/2011 sind Perchlorate als Additive zur Herstellung von Kunststoffen für den Lebensmittelkontakt zugelassen. Für ihre Verwendung ist ein spezifischer Migrations

grenzwert von 0,05 mg/kg Lebensmittel festgelegt. Der Aufnahme in die EU-Positivliste liegt eine Bewertung durch das Scientific Committee on Food der EU-Kommission aus dem Jahr 2002 zugrunde (SCF, 2002). Unter Berücksichtigung der Kontaktbedingungen bei Transport und Lagerung von Obst und Gemüse sowie des Migrationsverhaltens ionischer Spezies in Kunststoffen (Hampe, 1998) ist ein Übergang von Perchlorat aus PVC-Verpackungsmaterialien allerdings nicht zu erwarten.

Darüber hinaus sind Papierverpackungen als mögliche Quelle für eine Perchloratbelastung zu diskutieren. Bei der Papierherstellung können Chlordioxid oder Hypochlorit zum Bleichen von Zellstoff sowie als Schleimverhinderungsmittel eingesetzt werden, eine Bildung von Perchlorat bzw. die Verunreinigung von Hypochloritformulierungen mit Perchlorat ist nicht vollständig auszuschließen. Messergebnisse zu Perchlorat in Papieren liegen nicht vor. Wegen der guten Wasserlöslichkeit von Perchloraten kann jedoch davon ausgegangen werden, dass ggf. vorhandene Anteile im Prozess der Papierherstellung weitestgehend ausgetragen werden und dass die fertigen Papiere nur mit geringen Spuren von Perchlorat belastet sind. Ein Übergang auf Lebensmittel wäre – wenn überhaupt – nur unter Extraktionsbedingungen denkbar, die bei der Verwendung als Verpackungsmaterial für Obst und Gemüse nicht bestehen.

Fazit: Relevante Perchloratrückstände durch den Übergang von Perchlorat aus Lebensmittelverpackungen sind nicht zu erwarten.

#### 4 Referenzen

BfR, 2010: Variabilitätsfaktoren für die Abschätzung der Kurzzeitexposition von Verbrauchern gegenüber Pflanzenschutzmittelrückständen, Information Nr. 014/2010 des BfR vom 5. März 2010,

[http://www.bfr.bund.de/cm/343/variabilitaetsfaktoren\\_fuer\\_die\\_abschaetzung\\_der\\_kurzzeitexposition\\_von\\_verbrauchern\\_gegenueber\\_pflanzenschutzmittelrueckstaenden.pdf](http://www.bfr.bund.de/cm/343/variabilitaetsfaktoren_fuer_die_abschaetzung_der_kurzzeitexposition_von_verbrauchern_gegenueber_pflanzenschutzmittelrueckstaenden.pdf)

BfR, 2013: Empfehlung des BfR zur gesundheitlichen Bewertung von Perchlorat-Rückständen in Lebensmitteln, Stellungnahme Nr. 015/2013 des BfR vom 06. Juni 2013, <http://www.bfr.bund.de/cm/343/empfehlung-des-bfr-zur-gesundheitlichen-bewertung-von-perchlorat-rueckstaenden-in-lebensmitteln.pdf>

Cai, 2007: Yali Shi, Ping Zhang, Yawei Wang, Jianbo Shi, Yaqi Cai, Shinfen Mou, Guibin Jiang, Perchlorate in sewage sludge, rice, bottled water and milk collected from different areas in China, *Environ Int.* 2007 Oct, 33(7),955-62

Dasgupta, 2005: Purnendu K. Dasgupta, P. Kalyani Martinelango, W. Andrew Jackson, Todd A. Anderson, Kang Tian, Richard W. Tock and Srinath Rajagopalan, The Origin of Naturally Occurring Perchlorate: The Role of Atmospheric Processes, *Environ. Sci. Technol.*, 2005, 39 (6), 1569-1575

EFSA, 2008: PRIMo rev. 2\_0, [http://www.efsa.europa.eu/en/mrls/docs/calculationacutechronic\\_2.xls](http://www.efsa.europa.eu/en/mrls/docs/calculationacutechronic_2.xls)

Ellington, 2001: J. J. Ellington, N. L. Wolfe, A. W. Garrison, J. J. Evans, J. K. Avants, Q. Teng, Determination of Perchlorate in Tobacco Plants and Tobacco Products. *Environ. Sci. Technol.*, 2001, 35, 3213-3218.

EU, 2008: COMMISSION DECISION of 10 November 2008 concerning the non-inclusion of

chlorate in Annex I to Council Directive 91/414/EEC and the withdrawal of authorisations for plant protection products containing that substance (2008/865/EC), Official Journal of the European Union, L 307/7, 18.11.2008

Hampe, 1998: D. Hampe, O. Piringer, Studies on the permeation of inorganic salts through plastic films, Food Additives and Contaminants 15, No. 2, 209-216, 1998

Jackson, 2005: W. Andrew Jackson, Preethi Joseph, Patil Laxman, Kui Tan, Philip N. Smith, Lu Yu and Todd A. Anderson, Perchlorate Accumulation in Forage and Edible Vegetation, J. Agric. Food Chem. 2005,53, 369-373

JECFA, 2010: Safety evaluation of certain contaminants in food, prepared by the Seventy-second meeting of the Joint FAO/WHO Expert Committee on Food Additives (JECFA), WHO food additives series; 63. FAO JECFA monographs; 8. FAO & WHO, 685-762, 2011

Sanchez, 2005a: C. A. Sanchez, R. I. Krieger, N. Khandaker, R. C. Moore, K. C. Holts and L. L. Neidel, Accumulation and Perchlorate Exposure Potential of Lettuce Produced in the Lower Colorado River Region, J. Agric. Food Chem. 2005,53, 5479-5486

Sanchez, 2005b: C. A. Sanchez, K. S. Crump, R. I. Krieger, N. R. Khandaker and J. P. Gibbs, Perchlorate and Nitrate in Leafy Vegetables of North America, *Environ. Sci. Technol.*, 2005, 39 (24), 9391-9397

Sanchez, 2006: C. A. Sanchez, R. I. Krieger, N. R. Khandaker, L. Valentin-Blasini, B. C. Blount, Potential perchlorate exposure from *Citrus sp.* irrigated with contaminated water, *Analytica Chimica Acta* 567 (2006) 33-38

SCF, 2002: Opinion of the Scientific Committee on Food on the 20th additional list of monomers and additives for food contact materials, expressed on 25 September 2002, [http://ec.europa.eu/food/fs/sc/scf/out142\\_en.pdf](http://ec.europa.eu/food/fs/sc/scf/out142_en.pdf)

Stanford, 2011: Benjamin D. Stanford, Aleksey N. Pisarenko, Shane A. Snyder and Gilbert Gordon, Perchlorate, bromate, and chlorate in hypochlorite solutions: Guidelines for utilities, *Journal American Water Works Association (AWWA)*, 103:6, 1-13, June 2011

Urbansky, 2001: E. T. Urbansky, S. K. Brown, M. L. Magnuson, C. A. Kelty, Perchlorate levels in samples of sodium nitrate fertilizer derived from Chilean caliche. *Environ. Pollut.* 2001, 112, 299-302