

# Pflanzenschutzmittel und Organische Kontaminanten in Lebensmitteln tierischer Herkunft

## Ergebnisse des Jahres 2013

Lebensmittel tierischer Herkunft werden am CVUA Freiburg seit 2001 zentral für Baden-Württemberg auf Rückstände von Pflanzenschutzmitteln und Kontaminanten, v.a. bestimmte langlebige organische Schadstoffe (engl. persistent organic pollutants, POP), untersucht. Neben den bekannten fettlöslichen Organochlor- und Organophosphorverbindungen sowie Pyrethroiden, die zum langjährigen Routineuntersuchungsprogramm gehören, umfasst das derzeitige Untersuchungsspektrum mittelpolare und polare Pestizide, ihre Metabolite, Kontaminanten und natürlich vorkommende Inhaltsstoffe wie z.B. Pyrrolizidinalkaloid in Honig.

Insgesamt wurden **1212 Proben tierischer Herkunft**, davon 195 Proben Honig, sowie Misch- oder Fertigprodukte mit Anteilen tierischer Lebensmittel untersucht. 323 Proben waren direkte Erzeugerproben im Rahmen des Nationalen Rückstandskontrollplanes, während 730 Proben im Lebensmittelhandel mit Schwerpunkt auf den Produktgruppen Fleisch, Fisch, Eier, Milch und Milchprodukte sowie Babynahrung erhoben wurden. Dazu kamen 6 Humanmilchproben aus Baden-Württemberg zur Untersuchung. Als Referenzlabor der Weltgesundheitsorganisation (WHO) und United Nations Environment Programme (UNEP) wurden 2 Humanmilchproben-Pools für die internationale WHO/UNEP-Studie auf Gehalte an alten und neuen POPs analysiert.

### Gesamtbild

Nach wie vor ist eine Hintergrundbelastung an Altlasten von Organochlorpestiziden sowie an chlor- und bromorganischen Kontaminanten messbar, die jedoch - wie schon in den letzten Jahrzehnten - ständig weiter abnimmt. Dennoch stellen Lebensmittel tierischer Herkunft weiterhin die Hauptquelle für die Aufnahme dieser Stoffe durch den Verbraucher dar. Das systematische Messen und Beobachten der Rückstandssituation nach Monitoring-Gesichtspunkten bleibt insofern weiter im Fokus, um die Aufnahme dieser unerwünschten Stoffe langfristig abzuschätzen, die zeitliche Entwicklung aufzuzeigen und eventuelle „Hot Spots“ zu erkennen.

### Neue Stoffe im Blickpunkt

Bei der Auswahl neuer Stoffe im Untersuchungsspektrum orientiert sich das Labor an internationalen Übereinkommen, wie die *Stockholmer Konvention*. Die Stockholmer Konvention ist eine Übereinkunft

über völkerrechtlich bindende Verbots- und Beschränkungsmaßnahmen für bestimmte POP. Die Konvention ist 2004 mit einer Liste von 12 Stoffen, bei denen es sich hauptsächlich um Organochlorpestizide handelt, in Kraft getreten. Es werden immer wieder neue Stoffe in die Liste aufgenommen.

2013 wurde die Liste um **Hexabromcyclododecan (HBCDD)**, ein bromiertes Flammschutzmittel, das z.B. den Kunststoffschäumen von Polstermöbeln zugesetzt wird, erweitert. HBCDD kann inzwischen in Luft, Wasser, Boden, Tieren und menschlichem Blut nachgewiesen werden. 17 Forellen wurden auf HBCDD untersucht (80 % aus Baden-Württemberg). Die Belastung lag zwischen 50 und 200 pg/g Fischfilet (6 Proben enthielten Rückstände). Hierbei handelt es sich um keine toxikologisch relevanten Konzentrationen. Beim Verzehr üblicher Mengen ist nach momentanem Wissensstand nicht von einer Beeinträchtigung auszugehen.

Als weitere Stoffe der Stockholmer Konvention wurden die **perfluorierten Kohlenwasserstoffe (PFC)** schwerpunktmäßig in das Untersuchungsspektrum aufgenommen, insbesondere Perfluorooctansulfonat (PFOS) und Perfluorooctansäure (PFOA), die zwei wichtigsten Vertreter dieser Stoffklasse. Es handelt sich um sehr persistente Substanzen, die mittlerweile in fast allen biotischen und abiotischen Umweltbereichen bis zum Menschen nachgewiesen werden können. Insgesamt 203 tierische und pflanzliche Lebensmittelproben (Milch, Schweineleber, Lammfleisch, Wildschweinefleisch und Leber, Dorschleber, Zwiebeln, Tomaten, Erdbeeren und Äpfel) wurden untersucht. Ausschließlich in Leber (Schwein, Wildschwein, Dorsch) und Wildschweinefleisch wurden positive Befunde erhalten; 14 Proben (= 7 %) wiesen Rückstände auf. Mit Ausnahme einer Probe lagen alle Werte zwischen 1 und 12 µg/kg. Eine Probe Wildschweinleber wies einen Wert von 450 µg PFOS/kg auf. Die Bewertung von PFOS erfolgt über den TDI (*tolerable daily intake*, täglich tolerierbare Aufnahmemenge), der eine Stoffmenge beschreibt, die bei einer lebenslangen täglichen Aufnahme als toxikologisch unbedenklich angesehen wird (der TDI beschreibt *keine* akute Toxizität).

## TCMP in Wildschweinen

*Erstes Monitoringprogramm in Baden-Württemberg für halogenierten, langlebigen Naturstoff durchgeführt*

Aufgrund einer Veröffentlichung über den Nachweis einer natürlich vorkommenden halogenierten Substanz –TCMP (Tetrachlor-p-methoxyphenol) in Wildschweinen aus dem Süden Deutschlands [1] und vergleichbaren Befunden aus Hessen untersuchte das CVUA Freiburg im Jahr 2013 ebenfalls Wildfleisch auf die Gehalte an TCMP.

Das BfR stellte in seiner Stellungnahme vom 2. Juli 2012 fest, dass nach derzeitigem Kenntnisstand die humane Exposition gegenüber TCMP nur über den oralen Expositionsweg erfolge und ausschließlich über ein einziges Lebensmittel (Wildschweinfleisch), das zudem in Deutschland selten verzehrt werde. Nach Auffassung des BfR sei die Wahrscheinlichkeit als gering anzusehen, dass toxische Effekte durch Exposition gegenüber TCMP bei Aufnahmemengen auftreten können, die deutlich niedriger sind als der toxikologische Grenzwert der U.S. Environmental Protection Agency (EPA) für Aufnahmemengen von der strukturell eng verwandten Verbindung Pentachlorophenol (PCP). Ein mögliches kanzerogenes Potential von TCMP bleibe hierbei aufgrund der Definition der für PCP abgeleiteten toxikologischen Grenzwerte unberücksichtigt.

Mit dem Monitoringprogramm wollte das CVUA überprüfen, ob sich die TCMP-Belastung tatsächlich auf Wildschweinfleisch beschränkt und wie die Situation in Baden-Württemberg aussieht.

Wildschweine finden auf ihren ausgedehnten Streifzügen nicht nur Leckerbissen auf den Feldern, sondern auch in den Wäldern. Auch Lignin-abbauende Ständerpilze (Basidiomyceten) stehen auf ihrem Speiseplan. Dies, erschließt sich interessanterweise über einen halogenierten Naturstoff, das **Tetrachlor-p-methoxyphenol (TCMP)** - auch unter der Bezeichnung **Drosophilin A** bekannt - das von den Basidiomyceten als Abbauprodukt gebildet wird [2]. TCMP wurde - als erste natürlich vorkommende halogenierte Substanz in Landtieren - erstmals in Wildschweinen aus Süddeutschland nachgewiesen [1]. Aufgrund der gleichen Eigenschaft wie die anthropogenen (durch den Menschen verursachten) Organochlorverbindungen, nämlich sich im Fettgewebe anzureichern, wurde es in den Wildschweinen z.T. in höheren Konzentrationen (3 Proben über 300 µg/kg Fett) gefunden.



Bild: Baumpilze

Quelle Christian Neßlinger/pixelio.de

Der Metabolit TCMP wird insbesondere von 5 Ständerpilzstämmen produziert, darunter die Gattungen Angebrannter Rauchporling (*Bjerkandera adusta*), Zystidenrindenpilze (*Peniophora*) und Feuerschwämme (*Phellinus*). Der Angebrannte Rauchporling kommt vorwiegend auf Laub-, seltener auf Nadelholz vor. In allen heimischen Wald- und Forstgesellschaften findet man ihn insbesondere in Rotbuchen- und den entsprechenden Hainbuchen-Eichenwäldern, aber auch in Auwäldern und an Moor- und Waldrändern. Die Zystidenrindenpilze (*Peniophora*) sind eine Gattung von flächig wachsenden Holzpilzen. Sie leben als Holzzersetzer und erzeugen eine Weißfäule, d.h. sie können gleichzeitig Lignin und Zellulose abbauen. Die Feuerschwämme sind parasitische, häufig sehr wirtsspezifische Holzbewohner, die im befallenen Holz eine Weißfäule erzeugen. Es ist denkbar, dass die Wildschweine die Pilze - außer als Nahrungsquelle - auch aufgrund der antibiotischen Wirkung von TCMP (antibakteriell, antimykotisch) zur Gesunderhaltung verspeisen.

Nachdem an der Universität Hohenheim (Lehrstuhl Prof. Walter Vetter) das TCMP als Reinsubstanz synthetisiert war, erhielt das CVUA Freiburg dankenswerterweise Vergleichssubstanz für eine Monitoring-Studie.

Von 2011 bis 2013 wurden 44 Proben Schwarzwild (Wildschwein) und jeweils 7 Proben Rot- und Damwild zum Vergleich auf TCMP und alle relevanten POPs untersucht. Die meisten Proben stammten aus baden-württembergischer Jagd.

Während in Rot- und Damwild kein TCMP nachweisbar war, **enthielten 38 von 44 Wildschweinproben (= 86 %) TCMP-Gehalte zwischen 2,8 und 635 µg/kg Fett.**

Diese Gehalte stimmen mit Analysen aus Bayern überein, wo 2009 und 2010 TCMP-Gehalte in Wildschweinen von 8–960 µg/kg Fett ermittelt wurden [1]. Auch die TCMP-Befunde aus Hessen (15–1122 µg TCMP/kg Fett) bestätigten 2011 das ausschließliche Vorkommen dieser natürlichen Organochlorverbindung in 10 Wildschweinproben.

Der Mittelwert liegt mit 51 µg/kg Fett 3-fach höher als der Median mit 18 µg/kg Fett, da 3 Proben deutlich höhere Gehalte aufwiesen (331, 344 und 635 µg/kg Fett) als die anderen mit TCMP-Gehalten unter 100 µg/kg Fett. Diese Spannweite weist auf eine individuell sehr unterschiedliche Pilz-Aufnahme der Wildschweine hin. Es ergaben sich keine Korrelationen zwischen der Höhe der TCMP- und der anthropogenen POP-Befunde, was die Herkunft aus unterschiedlichen Quellen anzeigt. Diese Unterschiede hatten auch schon Hiebl et. al. [1] aufgezeigt.

In der Graphik werden die TCMP Mittelwerte relevanten POPs gegenübergestellt.

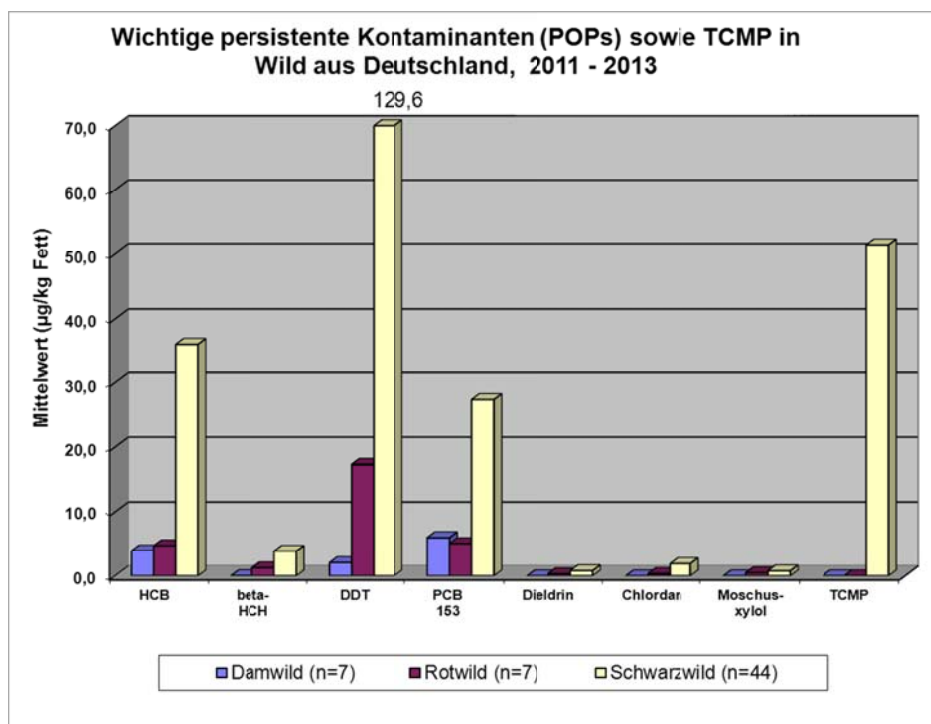
**Fazit:**

Das landesweite Monitoringprogramm hat gezeigt, dass auch in Baden-Württemberg eine TCMP-Belastung nur punktuell und ausschließlich bei Wildschweinen vorkommt. Für den gesundheitlichen Verbraucherschutz im Rahmen der amtlichen Lebensmittelüberwachung ergibt sich damit kein weiterer Handlungsbedarf.

Literatur:

[1] Hiebl, J.; Lehnert, K.; Vetter, W. Identification of a Fungi-Derived Terrestrial Halogenated Natural Product in Wild Boar. *J. Agric. Food Chem.* **2011**, 59, 6188 - 6192.

[2] Teunissen P.J.M.; Swarts H.J.; Field J.A. The de novo production of drosophilin A (tetrachloro-4-methoxyphenol) and drosophilin A methyl ether (tetrachloro-1,4-dimethoxybenzene) by ligninolytic basidiomycetes. *Appl Microbiol Biotechnol.* **1997**, 47, 695 – 700.



## Quaternäre Ammoniumverbindungen

### Quaternäre Ammoniumverbindungen - Reinigungsmittelrückstände in Lebensmitteln

Die Problematik der Rückstände von Desinfektionsmitteln auf der Basis von Quaternären Ammoniumverbindungen (QAV) wurde auch 2013 weiter verfolgt.

Die **QAV** werden als Desinfektionsmittel eingesetzt. Wichtige Vertreter dieser Stoffklasse sind **Benzalkoniumchlorid (BAC)** und **Didecyldimethylammoniumchlorid (DDAC)**. BAC und DDAC werden als Bestandteile von Desinfektionsmitteln in der Lebensmittelproduktion angewandt. Ist die anschließende Nachreinigung der Maschinen und Arbeitsoberflächen nicht vollständig, kann es zu erhöhten Konzentrationen im fertigen Lebensmittel kommen. Das BfR sieht eine Konzentration von **bis zu 0,5 mg QAV/kg** Lebensmittel für alle Verbrauchergruppen als unbedenklich an. Bei höheren Gehalten könnte es, vor allen bei Kindern, zu Durchfällen kommen. Die Zulassung von BAC und DDAC zur Desinfizierung erfolgte ohne Festlegung eines zulässigen Höchstgehalts, weil im Lebensmittel keine Rückstände erwartet wurden. Dennoch finden wir immer wieder erhöhte Konzentrationen von QAV in verarbeiteten Lebensmitteln, wie z.B. Käse.

2013 wurden am CVUA Freiburg 200 Proben verschieden stark verarbeiteter Lebensmittel tierischer Herkunft auf QAV untersucht. Während der Verarbeitung der Lebensmittel können QAV sowohl angereichert, als auch durch weitere Desinfektionsschritte hinzugefügt werden. Daher stand die Kontamination durch den Verarbeitungsprozess, wie z.B. der Unterschied zwischen Milch und Käse, im Vordergrund der Untersuchung. Untersucht wurden Milch, Käse/Frischkäse, Eier/Flüssigeier, Geflügel, Speiseeis und Babynahrung.

Insgesamt war eine rückläufige Tendenz bei der Belastung von Lebensmitteln durch Rückstände von QAV festzustellen.

Nachweisbar waren QAV in 53 von 200 Proben (= 27 %). Auffällig hohe Konzentrationen wurden aber nur bei wenigen verarbeiteten Produkten festgestellt: So ergaben sich für Käse und Flüssigeier Befunde bis zu 4,7 mg/kg BAC (Käse) und 2,3 mg/kg DDAC (Flüssigeier). Dagegen wurden in den Milchproben (untersucht wurde sowohl abgepackte Trinkmilch aus dem Handel als auch Sammelmilch direkt vom Erzeuger) lediglich Gehalte bis max. 0,2 mg/kg BAC nachgewiesen (s. auch Tabelle 1).



Bildquelle: Ute Pelz / pixelio.de

Tabelle 1: Rückstände von BAC und DDAC in Lebensmitteln

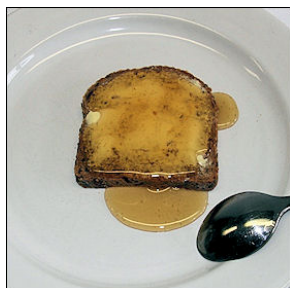
Matrix	Probenzahl	positive Befunde	festgestellte Gehalte an BAC [mg/kg]	festgestellte Gehalte an DDAC [mg/kg]
Milch	47	7	0,01-0,20	0,03
Käse	20	11	0,20- <b>4,70</b>	0,02-0,57
Frischkäse	25	5	0,01-0,03	
Eier	15	2	0,02	0,02- <b>2,30</b>
Geflügel	38	4	0,01	0,01-0,05
Speiseeis	25	13	0,01	0,01- <b>0,89</b>
Babynahrung	25	9	0,01-0,19	0,01-0,17

## Pyrrrolizidinalkaloide in Honig

### Toxische Naturstoffe im Honig

Honig ist für viele Menschen ein reines und hochwertiges Naturprodukt. Giftstoffe passen da nur schwer ins Bild. **Pyrrrolizidinalkaloide (PA)** sind chronisch toxisch, kommen natürlich in bestimmten Pflanzen vor und werden durch die Bienen in den Honig eingetragen. Unter der Bezeichnung PA fällt eine große Stoffgruppe von mehr als 500 Einzelverbindungen. Sie kommen natürlich in mehr als 6000 Pflanzenarten vor, vorwiegend in drei Familien (Korbblütler (Asteraceae), Hülsenfrüchtlern (Fabaceae oder Leguminosae) und Rauhbblatt- oder Borretschgewächse (Boraginaceae)). Sie dienen den Pflanzen hauptsächlich als Fraßschutz. In den meisten Fällen enthalten alle Pflanzenteile PA, vielfach jedoch liegen sie gerade in den Blüten angereichert vor.

Für die Untersuchung am CVUA Freiburg wurde eine Gruppe von Einzelkomponenten ausgewählt, von denen kommerziell erhältliche Standards verfügbar sind. Diese Verbindungen (Echimidin, Heliotrin, Lasiocarpin, Lycopsamin, Monocrotalin, Retrorsin, Senecionin, Seneciphyllin und Senkirkin) wurden mittels LC-MS/MS untersucht. Es werden somit zwar nicht alle PA erfasst, jedoch geben diese Substanzen als Leitsubstanzen einen guten Überblick über die Belastungssituation im Honig.



Im Berichtsjahr 2013 wurden 191 Honige unterschiedlicher Herkunft auf PA untersucht. Dabei wurden in 52 Proben (27 %) Gehalte an PA nachgewiesen. Die übrigen 139 Honige (73 %) wiesen keine PA-Gehalte oberhalb der Bestimmungsgrenze (1 µg/kg) auf. Insgesamt gab es nur wenige Proben mit vergleichsweise hohen Gehalten an PA (siehe Tabelle 3). Der überwiegende Anteil der Befunde (70 %) lag unterhalb 5 µg/kg Honig, 20 % der untersuchten Honige wiesen Gehalte zwischen 5 und 10 µg/kg Honig auf. Gehalte unterhalb von 20 µg/kg stellen für den normalen Honigverzehrer (ca. 20 g pro Tag) kein Problem dar.

Die Anzahl an Honigen mit hohen Gehalten (>20 µg/kg) ist gegenüber den vorherigen Jahren ([s. unseren ausführlichen Bericht](#)) deutlich gesunken. Hier scheinen Maßnahmen der Honigproduzenten erste positive Auswirkungen zu zeigen.

Es gibt einen Zusammenhang zwischen den gefundenen PA und den **Herkunftsländern** der Honige (s. Tabellen 2+3 sowie Grafik auf nachfolgender Seite):

Nur in 6% der Honige mit deutscher Herkunft konnten PA nachgewiesen werden. Bei den 58 Honigen ausländischer Herkunft wurden in 75% der Proben Gehalte an PA gefunden (Tabelle 2). In Honigen aus Baden-Württemberg sind in der Regel überhaupt keine PAs nachweisbar.

In Tabelle 3 sind außerdem Befunde mit festgestellten Gehalten ab 10 µg/kg in Honig dargestellt. Ab 10 µg/kg wird die Verknüpfung zwischen PA und Herkunft der Honige deutlich. Entsprechend der Herkunftsländer und der damit von den Bienen angeflogenen Pflanzenarten erscheinen in unseren Analyseergebnissen andere PA-Muster.

Unterschiede zwischen Honigen aus biologischer Erzeugung und konventioneller Produktion wurden erneut nicht festgestellt.

Tabelle 2: Nachweisbare PA in Honigproben (Gehalte oberhalb der Bestimmungsgrenze (1 µg/kg), sortiert nach Herkunft der untersuchten Honige

Länder	Probenzahl	Positive Gehalte Anzahl (Anteil in %)
<b>Deutschland</b>	133	8 (6 %)
<b>Mischung von Honig aus EG-Ländern und Nicht-EG-Ländern</b>	38	32 (84 %)
<b>Honige aus einem/zwei EG-Ländern und Nicht EG-Ländern *</b>	20	11 (55 %)

\*Australien, Brasilien, Bulgarien, Chile, Frankreich, Italien, Mexico, Neuseeland, Rumänien, Spanien, Türkei und Ungarn

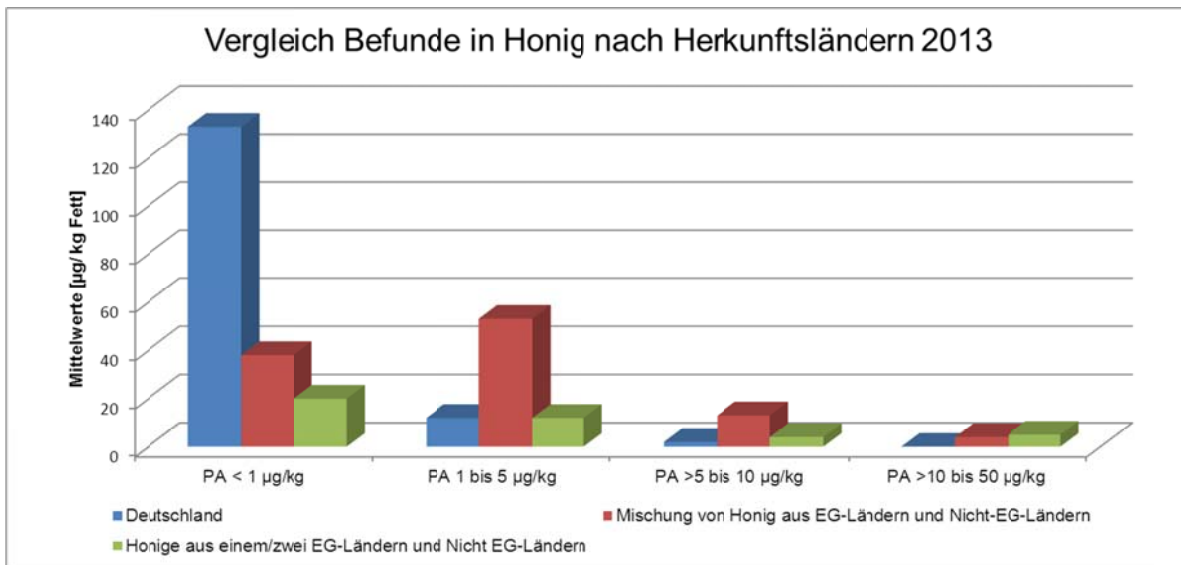


Tabelle 3: PA-Befunde mit festgestellten Gehalten ab 10 µg/kg in Honigen mit unterschiedlicher Herkunft (n.n. Gehalte < 1 µg/kg)

Herkunftsland	Pyrrolizidinalkaloide mit Gehalten ab 10 µg/kg			
	Echimidin	Lycopsamin	Senecionin	Seneci-phyllin
Brasilien	n.n.	10	n.n.	n.n.
Chile	n.n.	n.n.	27	21
Mischung von Honig aus EG-Ländern und Nicht-EG-Ländern	n.n.	20 - 41 (4 Befunde)	n.n.	n.n.
Neuseeland	34	24	n.n.	n.n.

**Autorinnen:**

Dr. Karin Kypke, Dr. Tanja Radykewicz,  
 (CVUA Freiburg)