# Pflanzenschutzmittel-Rückstände und persistente organische Kontaminanten

## Lebensmittel tierischer Herkunft und Humanmilch

*Insgesamt wurden 742 Proben Lebensmittel tierischer Herkunft einschließlich Honig und Misch- oder Fertigprodukte mit Anteilen tierischer Lebensmittel auf Rückstände von Pflanzenschutzmitteln und auf persistente organische Kontaminanten untersucht. 244 Proben wurden bei Erzeugern im Rahmen des Nationalen Rückstandskontrollplanes entnommen, 498 Proben stammten aus dem Lebensmittelhandel mit Schwerpunkt auf den Produktgruppen Fleisch, Milchprodukte, Eier, Fisch und Honig.*

### Gesamtergebnisse

Im Gegensatz zu den früher eingesetzten langlebigen Organochlorverbindungen sind die heute angewendeten Pflanzenschutzmittel leichter abbaubar und führen nicht zu einer Anreicherung in den Organismen von Nutztieren. Man findet daher nur sehr selten Rückstände von aktuell eingesetzten Pestiziden in Lebensmitteln tierischer Herkunft wie Fleisch, Fisch, Milch, Milchprodukten und Eiern. Nach wie vor Bedeutung hat jedoch die Hintergrundbelastung an Altlasten von Organochlorpestiziden sowie an chlor- und bromorganischen Kontaminanten. Diese persistenten, fettlöslichen Stoffe reichern sich über die Nahrungskette im Fettgewebe von Tieren an. Lebensmittel tierischer Herkunft stellen die Hauptquelle für die Aufnahme dieser Stoffe durch den Verbraucher dar. Das systematische Messen und Beobachten der Rückstandssituation nach Monitoring-Gesichtspunkten ist daher wichtig, um die Aufnahme dieser unerwünschten Stoffen durch Lebensmittel abschätzen zu können, eventuelle Gefährdungspotentiale frühzeitig zu erkennen und darüber hinaus die zeitliche Entwicklung aufzuzeigen. Während in früheren Jahren in nahezu allen Proben Rückstände feststellbar waren, hat sich dieser Anteil in den letzten Jahren auf etwa 75 % eingependelt.

Untersucht wurde auf chlor- und bromorganische Pestizide und Kontaminanten, auf Pestizide aus den Gruppen der Pyrethroide und Phosphorsäureester sowie auf Nitro- und polycyclische Moschusverbindungen (synthetische Duftstoffe). Als besonders relevant und repräsentativ für die Belastung mit Altpestizidrückständen und Kontaminanten sind die Stoffe Hexachlorbenzol (HCB), Lindan, Gesamt-DDT, PCB 153 (als Markersubstanz für die Stoffgruppe der polychlorierten Biphenyle), Dieldrin, Endosulfan, Moschusketon/ Moschusxylol sowie die polybromierten Diphenylether (PBDE, Summe aus BDE 28, 47, 99, 100, 153 und 154) anzusehen. Bei den Fischen sind noch zusätzlich einige spezielle Kontaminanten wie Nonachlor, Chlordan, Tribromanisol, Triclosan-methyl und Toxaphen (Summe der Parlar Kongeneren 26, 50, 62) von Bedeutung.

Höchstmengenüberschreitungen gab es bei zwei Proben Eiern aus heimischen Betrieben wegen überhöhter Gehalte an DDT bzw. Endrin.

## Milchprodukte

*Mozzarella, Sahne und Butter: nur bei DDT deutliche Unterschiede*

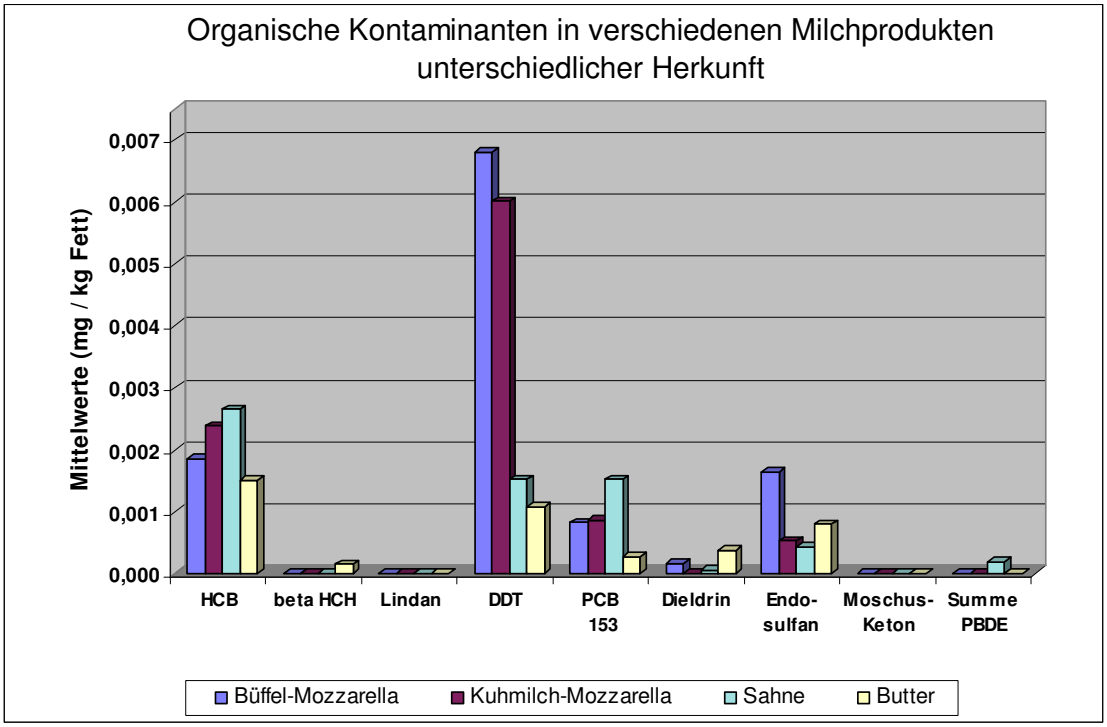
Nachdem die EU-Kommission im März 2008 die Mitgliedstaaten mit dem europäische Schnellwarnsystem über erhöhte Gehalte an Dioxinen und dioxinähnlichen PCB in Büffelmozzarella aus Italien informiert hatte, wurden im Jahr 2009 Nachproben auch auf Organochlorpestizide sowie chlor- und bromorganische Kontaminanten untersucht.

Neben 9 Proben Mozzarella aus Büffelmilch (hergestellt in Italien und Deutschland) kamen auch 9 Proben aus Kuhmilch zur Untersuchung. Zum Vergleich dienten ferner Butter- (Irland 8, Dänemark 4, Frankreich 2, Niederlande 1) und Sahneproben (Deutschland 45, Italien 3, Belgien 3) aus verschiedenen europäischen Mitgliedstaaten.

Die Betrachtung der Schadstoffbelastung nach Produkten und Herkunftsländern zeigt als einzigen Unterschied höhere DDT-Gehalte in Mozzarella.

Beim PCB 153 weist die Sahne mit Herkunft überwiegend aus Deutschland charakteristischerweise einen etwas höheren Gehalt auf als die Butter aus den Agrarländern Irland, Dänemark und Frankreich. Insgesamt liegt die Hintergrundbelastung der langlebigen Organochlorverbindungen in Milchprodukten inzwischen auf einem sehr niedrigen Niveau, d.h. < 0,01 mg/kg Fett.

In 2 Proben Mozzarella wurden außerdem Cypermethrin-Gehalte gefunden, die bis zu einem Fünftel der Höchstmenge betrugen.



## Eier

*Nur in Einzelfällen treten erhöhte Gehalte an Organochlor-Pestiziden oder PCBs auf*

Insgesamt wurden 68 Proben Hühnereier und Eiprodukte untersucht, die zu etwa gleichen Anteilen aus ökologischer und konventioneller Erzeugung stammten. Abgesehen von zwei Fällen mit deutlicher Kontamination zeigen sich dabei insgesamt recht geringe Gehalte. Für keinen der untersuchten Stoffe lag der Medianwert über alle Proben höher als 0,001 mg/kg Fett.

In zwei besondere Fällen mit auffällig hohen Gehalten an Organochlorpestiziden wurden Fehler in der Tierhaltung vermutet. In einem Fall wurden bei Eiern aus allen Herden eines Betriebes erhebliche Gehalte an **Endrin** festgestellt. Der Wirkstoff Endrin wurde früher in der Landwirtschaft als Insektizid und auch als Rodentizid zur Bekämpfung von Mäusen eingesetzt, die Anwendung ist heute jedoch nicht mehr zulässig.

In einer Probe wurde mit 0,015 mg/kg (bez. auf das Gesamtei) eine gesicherte Überschreitung der Höchstmenge von 0,005 mg/kg festgestellt, alle anderen Proben zeigten ebenfalls deutliche Gehalte an diesem Stoff, der heute in Eiern üblicherweise gar nicht mehr auftaucht. Bei der Ursachenermittlung wurde eine Kontamination des verwendeten Einstreumaterials mit Endrin festgestellt. Ob dies tatsächlich die Ursache für die Kontamination der Eier war, konnte noch nicht zweifelsfrei geklärt werden.

In einem anderen Fall wurde in einem Betrieb eine DDT-Belastung der Eier entdeckt. In einer Probe wurde mit 0,055 mg/kg DDT (bez. auf das Gesamtei) eine nominelle Überschreitung der Höchstmenge von 0,05 mg/kg festgestellt, die unter Berücksichtigung der analytischen Messunsicherheit jedoch noch keine Beanstandung nach sich zog. Hier konnte noch keine Ursache ermittelt werden.

| | **HCB** | **Lindan** | **DDT** | **PCB 153** | **Dieldrin** | **Endo-sulfan** | **Moschus xylol** | **Summe PBDE** |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | **Angben in mg/kg Fett** | | | | | | | |
| **Minimum** | n.n. | n.n. | n.n. | n.n. | n.n. | n.n. | n.n. | n.n. |
| **Maximum** | 0,003 | 0,004 | 0,79 | 0,23 | 0,003 | 0,003 | 0,019 | 0,052 |
| **Mittelwert** | 0,0008 | 0,0001 | 0,017 | 0,006 | 0,0001 | 0,0004 | 0,0005 | 0,001 |
| **Median** | 0,0007 | n.n. | 0,001 | n.n. | n.n. | n.n. | n.n. | n.n. |

Tabelle: Organische Kontaminanten in Eiern

## Fleisch

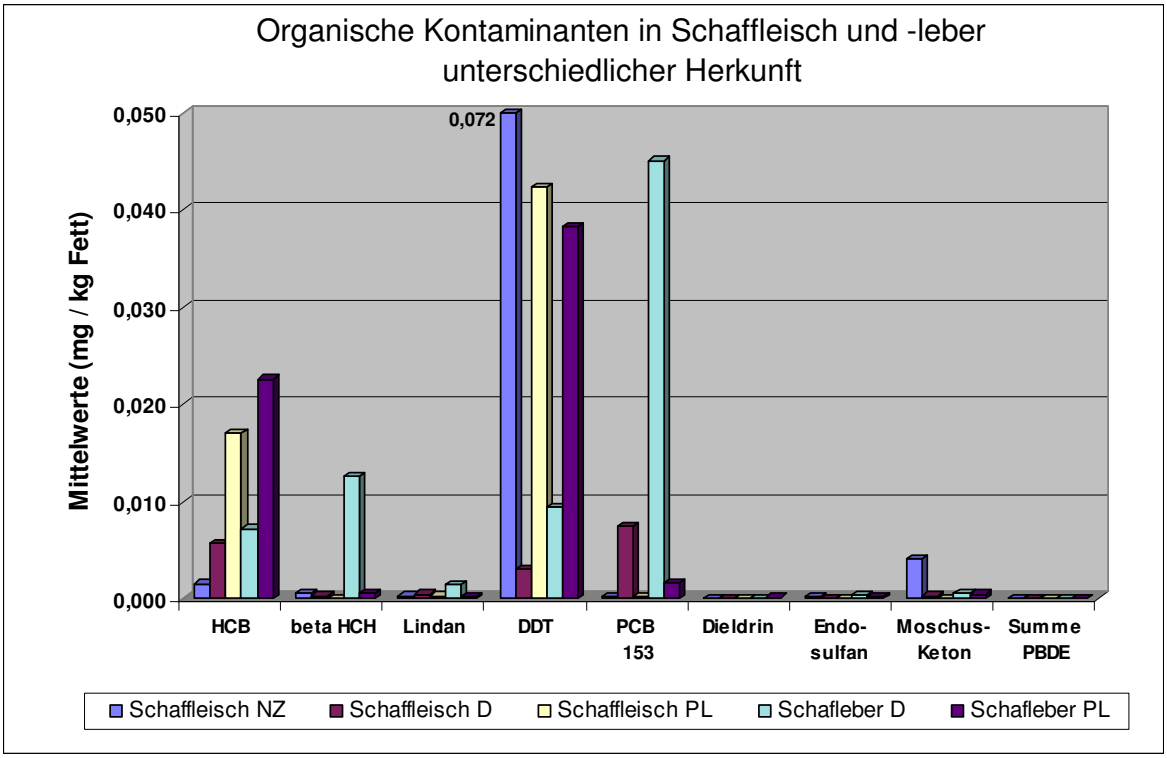
*Neue Erkenntnisse zur Rückstandsbelastung von Schafleber und -fleisch*

Im Rahmen eines bundesweiten Dioxin-Monitoringprogramms, das neue Erkenntnisse zu hohen Rückstandsgehalten auf eine breite Probenbasis stellen soll, wurden auch Pestizid-Untersuchungen bei 28 Proben Schafleber und 26 Proben Schaffleisch aus Baden-Württemberg (jeweils vom gleichen Tier) durchgeführt.

Zu Vergleichszwecken wurden 8 Tiere aus einem anderen EU-Mitgliedsstaat (Polen) untersucht und den jeweiligen mittleren Gehalten von Importproben neuseeländischen Lammfleisches gegenübergestellt.

Die höchsten DDT-Gehalte fanden sich im Schaffleisch aus Neuseeland sowie in den polnischen Schaffleisch- und -leberproben.

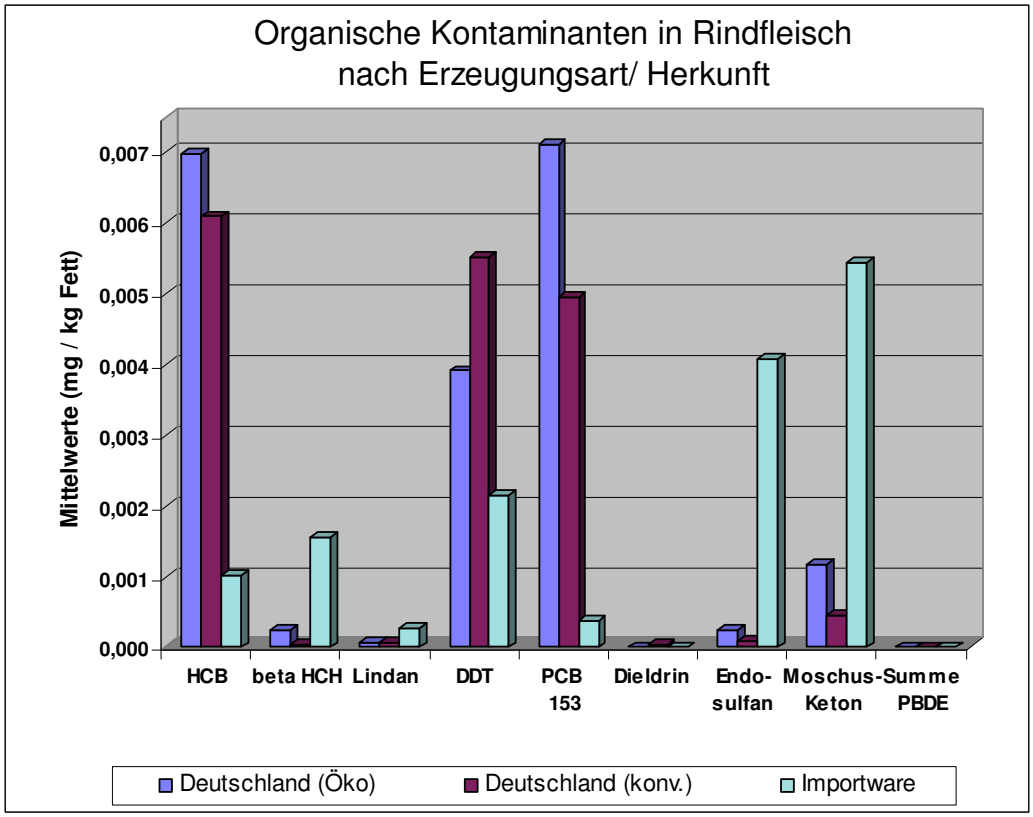
Höhere DDT-Konzentrationen in tierischen Lebensmitteln sind charakteristisch für landwirtschaftlich ausgerichtete Länder, während z.B. die PCB typische Kontaminanten der Industrieländer sind. So war auch das Marker PCB 153 in den deutschen Leberproben deutlich erhöht (siehe Kapitel Dioxine und dioxinähnliche PCB). Im Vergleich der mittleren Belastung von Leber zu Fleisch zeigt sich je nach Wirkstoff eine uneinheitliche Anreicherung. Während PCB 153 um den Faktor 6 - 9 in der Leber gegenüber Fleisch angereichert wird, ist bei HCB, Lindan, DDT und Moschusketon keine Anreicherung oder maximal der Faktor 3 erkennbar. Der relativ hohe mittlere beta-HCH-Gehalt in Schafleber aus Baden-Württemberg erklärt sich aus zwei signifikant erhöhten Gehalten mit 0,03 und 0,22 mg/kg Fett. In 3 deutschen Fleischproben wurde außerdem Deltamethrin in Konzentrationen von 0,002 - 0,02 mg/kg Fett sowie in einer polnischen Schafleber Permethrin mit 0,01 mg/kg Fett nachgewiesen.



*Rindfleisch aus Deutschland und aus Übersee: deutliche Unterschiede in der Belastung mit Kontaminanten*

Insgesamt 42 Proben Rindfleisch, davon 15 Proben aus konventioneller Erzeugung aus Deutschland, 9 Proben aus ökologischer Erzeugung aus Deutschland und 18 Proben Importware, hauptsächlich aus Südamerika (Argentinien, Brasilien), wurden auf die relevanten Stoffe untersucht. Während es zwischen Produkten aus ökologischer oder konventioneller Erzeugung aus Deutschland nur geringe Unterschiede in der Belastung mit Organochlor-Pestiziden und Kontaminanten gibt, zeigen sich deutlich andere Verhältnisse bei der Importware.

Hier fallen höhere Gehalte an Endosulfan auf, noch unter der Höchstmenge, und an Moschusketon, für das keine Höchstmenge festgesetzt ist. In Deutschland ist die Anwendung von Endosulfan seit langer Zeit nicht mehr zulässig, und die Belastung der Lebensmittel mit Moschusketon ist nach dem weitgehenden Verwendungsverzicht der kosmetischen Industrie in den letzten 15 Jahren erkennbar zurückgegangen. Hexachlorbenzol und PCB als typische Industriekontaminanten finden sich dagegen in der Importware in deutlich geringerer Konzentration. Ähnliche Ergebnisse aus dem Vergleich von Geflügelfleisch verschiedener Herkunft wurden im Bericht des vorherigen Jahres dargestellt.




## Schinken

*Kaum Rückstände bei luftgetrocknetem Schinken*

31 luftgetrocknete Schinken wurden auf Rückstände von Pflanzenschutzmitteln und Kontaminanten untersucht. Bekannte Vertreter dieser Art sind der Serranoschinken aus Spanien und der italienische Parmaschinken. Die gemessenen Gehalte waren in allen Fällen gering. In einer Probe wurde Chlordan mit 0,013 mg/kg Fett detektiert, für DDT betrug ein Wert 0,003 mg/kg Fett, wobei der Mittelwert bei 0,001 mg/kg Fett lag. Die geltenden EU-Höchstmengen liegen im Fall von Chlordan bei 0,05 mg/kg Fett und für DDT bei 1 mg/kg Fett.

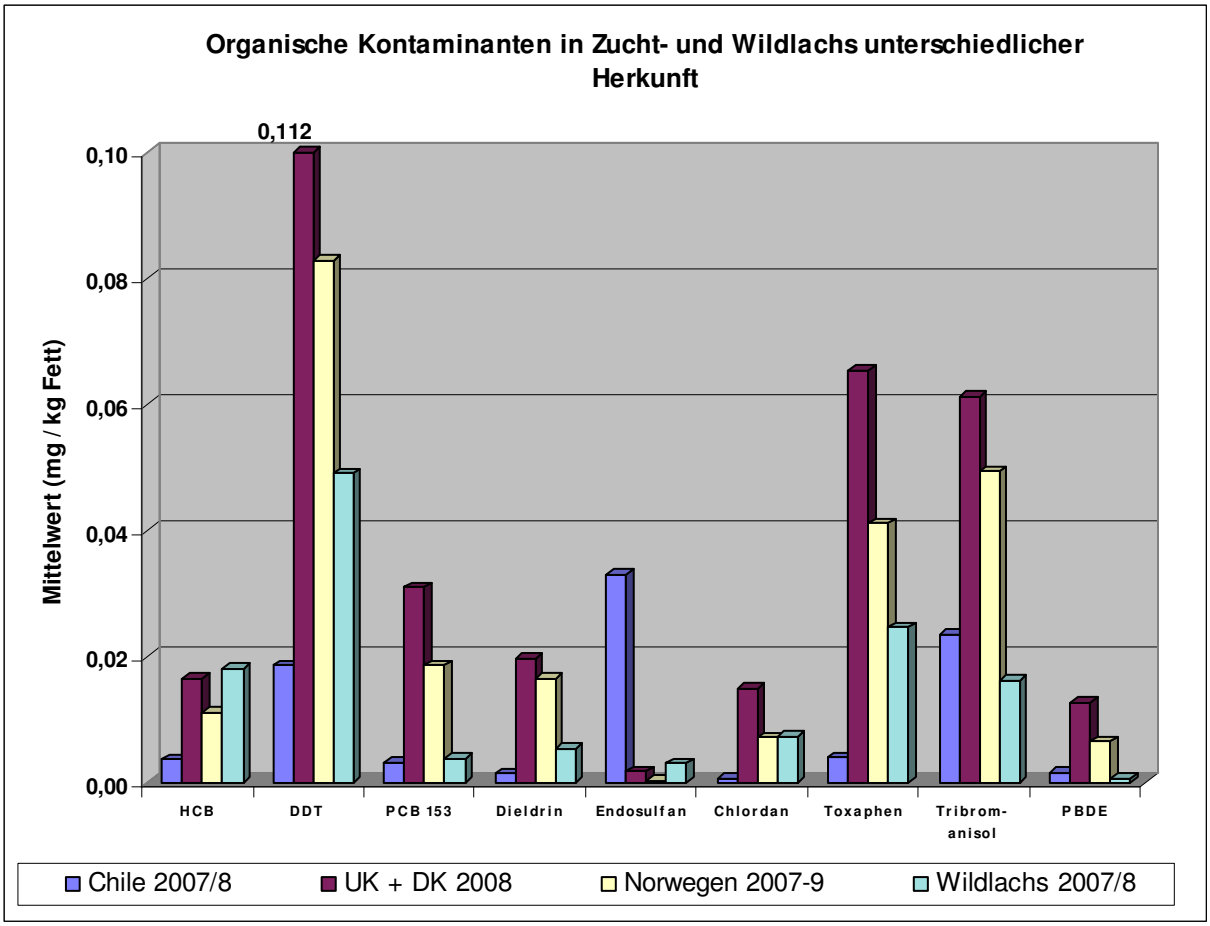
## Fische

*Lachs gilt als besonders gesunde Fischart*

Lachs gilt als besonders gesunde Fischart, vor allem aufgrund seines hohen Gehalts an Omega-3-Fettsäuren. Mehr als die Hälfte des weltweit verkauften Lachses stammt von Farmen. In den vergangenen zwei Jahrzehnten hat sich die weltweite Produktion von Zuchtlachsen um das 40fache erhöht. Mehr als eine Million Tonnen Fisch werden von den Farmen jedes Jahr an Restaurantküchen und Supermärkte geliefert. Für die Produktion von einem Kilo Zuchtlachs wird ein Kilo Fischmehl benötigt, das wiederum aus fünf Kilogramm Wildfisch erzeugt wird. 2007-2009 wurden 50 Proben Zuchtlachse jeweils etwa zur Hälfte aus Produktionsstätten in Nordeuropa (vor allem Norwegen, ferner Schottland, Irland und Dänemark) sowie aus Chile untersucht.

Als organische Kontaminanten wurden relevante Wirkstoffe ausgewählt, die häufig mit positiven Gehalten nachweisbar sind und z.T. typische Vertreter einer Wirkstoffgruppe sind. Die mittleren Gehalte aller Kontaminanten bewegen sich in der Größenordung von 0,001 bis 0,11 mg/kg Fett, während die Maximalwerte bei allen Fischen deutlich unterhalb der zulässigen Höchstmengen liegen. Die niedrigsten Rückstandsgehalte - ausgenommen Endosulfan - wurden in Zuchtlachs aus Chile nachgewiesen, der damit bei HCB, DDT und Toxaphen selbst noch unter den mittleren Gehalten von Wildlachs (7 von 13 Proben aus China) lag. Auf der anderen Seite der Skala wiesen die Zuchtlachse aus dem Vereinigten Königreich und Dänemark die höchsten Gehalte auf.

Untersuchungen von 12 Proben unterschiedlicher Fischarten aus Aquakultur auf Pyrethroide ergaben lediglich in einer Probe Pangasius einen Deltamethrin-Gehalt von 0,02 mg/kg Fett unter der Höchstmenge.



## Säuglings- und Kleinkindernahrungsmittel

*Säuglings- und Kleinkindernahrungsmittel mit sehr geringen Rückstandsbefunden*

Säuglings- und Kleinkindernahrungsmittel unterliegen aufgrund des öffentlichen Interesses besonderen Anforderungen bezüglich ihrer Gehalte an Pestizidrückständen und Kontaminanten. So gilt für diese Stoffe gemäß der Diätverordnung eine generelle Höchstmenge von 0,01 mg/kg (=10 µg/kg), bezogen auf das Lebensmittel in der Verzehrsform. Spezielle Wirkstoffe, z. B. Nitrofen und Hexachlorbenzol, sind mit einer noch niedrigeren Höchstmenge reguliert.

Die Untersuchungsergebnisse von 49 Proben Säuglings- und Kleinkindernahrungsmittel mit Milch-, Fleisch- oder Fischanteil zeigen, dass diese Lebensmittel mit Rückständen von persistenten Organochlor-

Pestiziden und Umweltkontaminanten sowie Nitromoschusverbindungen sehr gering, d.h. deutlich unterhalb von 10 µg/kg belastet sind. In einer Probe wurde ein Gehalt von 2,6 µg/kg an Moschus-Keton festgestellt. Diese Verbindung ist ein synthetischer Duftstoff, der in geringen Konzentrationen auch in verarbeiteten fetthaltigen Produkten vorkommt. Außerdem wurden in einer Probe Permethrin mit einem Gehalt von maximal 0,84 µg/kg und in einer anderen Probe maximal 1 µg/kg DDT analysiert. Diese Werte schöpfen die geltende Höchstmenge zu weniger als einem Zehntel aus. Der höchste Gesamtmittelwert aus allen Proben ergibt sich für DDT mit 0,06 µg/kg, ein Wert, der um mehr als den Faktor 150 unter der Höchstmenge liegt und der sich vom Vorjahreswert nicht unterscheidet. Zudem zeigt sich kein wesentlicher Unterschied in den gemessenen Rückstandsgehalten zwischen Produkten aus ökologischer Erzeugung (24) oder konventioneller Produktion (25).

## Honig

*Rückstandssituation bei Honig erneut unauffällig*

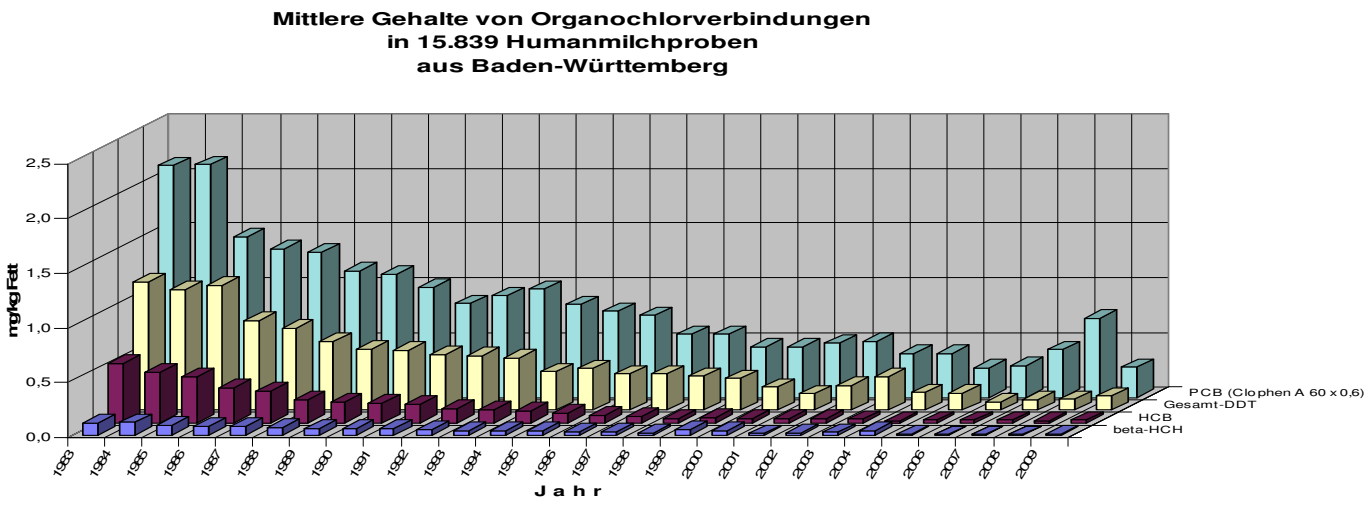
Insgesamt 61 Proben Honig wurden im Rahmen des Lebensmittel-Monitorings und des Nationalen Rückstandskontrollplans auf Organochlor- und Organophosphorverbindungen, Pyrethroide und weitere akarizid wirksame Stoffe untersucht. Wie auch in den Vorjahren fand sich erneut Coumaphos als einziger Stoff in der Mehrzahl der Proben (48 %), wobei der Medianwert lediglich 0,001 mg/kg Honig betrug. Coumaphos ist ein Akarizid, das im Bienenstock zur Bekämpfung von Parasiten/Ektoparasiten, vor allem der Varroa-Milbe, eingesetzt wird. Die Höchstmenge in Honig ist mit 0,1 mg/kg festgelegt. Weiterhin wurden vereinzelt Spuren (meist 0,001 mg/kg) an DEET (Diethyltoluamid), Chinomethionat, Brompropylat und DDT nachgewiesen. Die Schadstoffgehalte sind auch in diesem Jahr wieder erfreulich gering. Erstmals wurden auch Honige im Rahmen der Methodenentwicklung für das EURL auf polare Wirkstoffe untersucht.

## Humanmilch

*Langzeit-Verlaufsstudie seit 1983*

Im Jahr 2009 wurden wie in den vorigen Jahren nur wenige Humanmilchproben (8 Proben) für Mütter aus Baden-Württemberg untersucht. Die Langzeit-Verlaufsstudie von 1983-2009 wird an der Grafik veranschaulicht. Der mittlere PCB-Gehalt von 2009 (berechnet als Clophen A60) hat sich mit 0,28 mg/kg Fett wieder dem Wert von 2006 angenähert (in 2008: 0,73 mg/kg Fett). Bedingt durch die in den letzten Jahren sehr niedrige Probenzahl kommen die individuellen Schwankungen bei den Müttern stark zum tragen und lassen eine statistisch saubere Aussage nur eingeschränkt zu. Der Trend zu weiter fallenden Gehalten ist dennoch zu erkennen.

Untersuchungen auf polybromierte Diphenylether (PBDE) ergaben bei 5 von 8 Proben nachweisbare Gehalte im Spurenbereich von 0,001 - 0,004 mg/kg Fett (Summe aus BDE 28, 47, 99, 100, 153, 154) und bestätigten damit - wie in den vergangenen Jahren - das sehr niedrige Niveau bei dieser Kontaminantengruppe.



## European Union (vormals: Community) Reference Laboratory for Pesticides

*Aufgaben des CVUA Freiburg als Gemeinschaftsreferenzlabor der Europäischen Union für Pestizide in Lebensmitteln tierischer Herkunft und Waren mit hohem Fettanteil*

Das CVUA Freiburg ist seit Juli 2006 Referenzlabor der Europäischen Union für Pestizide in Lebensmitteln tierischer Herkunft und Waren mit hohem Fettanteil. Seit Inkrafttreten des Lissabonner Vertrages im Dezember 2009 werden die Referenzlaboratorien als EU-RLs bezeichnet und somit wird das Wort „Community“ durch „European Union“ ersetzt.

Im Jahr 2009 wurde die vierte Laborvergleichsuntersuchung (PT CRL-AO) mit Pflanzenschutzmitteln aus den Gruppen der Organochlor- und Organophosphorverbindungen sowie Pyrethroiden durchgeführt, diesmal in der Matrix Butterfett. Die Teilnahme an den vom EU-RL durchgeführten Laborvergleichsuntersuchungen ist für NRLs verpflichtend, und seit 2009 müssen auch amtliche Laboratorien teilnehmen, wenn diese Rückstandsuntersuchungen im Rahmen des EU-weiten Monitoring-Programms durchführen. Norwegen und die Schweiz nahmen freiwillig an der Untersuchung teil. Insgesamt beteiligten sich 85 Laboratorien an diesem Leistungstest, was eine deutliche Steigerung gegenüber dem Vorjahr bedeutet (2008: 52 Teilnehmer). Die Resultate wurden in einem turnusmäßig alle zwei Jahre stattfindenden Joint-Workshop in Kopenhagen vorgestellt. Weitere Themen dieses Workshops waren die Überarbeitung der „Method Validation and Quality Control Procedures“ sowie die Vorstellung von Screening-Methoden. Insgesamt nahmen an diesem Workshop 138 Vertreter aus 29 Ländern teil.

Ein weiterer Schwerpunkt der Tätigkeiten war die Validierung einer Analysenmethode für Honig. Hier wurden ausgewählte Wirkstoffe erfolgreich validiert und anschließend 65 Honige auf diese Analyten hin getestet. Dabei wurden Thiacloprid, Carbendazim, Boscalid und Dimoxystrobin in Konzentrationen von bis zu 170 µg/kg (Thiacloprid) quantifiziert. In allen untersuchten Honigen wurden jedoch die gesetzlich festgelegten EU-Höchstmengen nicht überschritten.

Außerdem wurden bestehende analytische Methoden erweitert und neue Wirkstoffe in das Untersuchungsspektrum aufgenommen. Das EU-RL stand erneut für zahlreiche Anfragen der Mitgliedsländer zur Verfügung. Die Tätigkeiten des EU-RL werden mit den Ergebnissen in einem jährlichen technischen Report der Europäischen Kommission mitgeteilt.

EURL
European Union Reference Laboratory
Pesticides in Food of Animal Origin
and Commodities with High Fat Content