

Fundaufklärung Chlorat

Abschlussbericht



Baden-Württemberg

IMPRESSUM

Herausgeber:

Landwirtschaftliches Technologiezentrum
Augustenberg (LTZ)
Neßlerstraße 25
76227 Karlsruhe

Tel.: 0721 / 9468-0

Fax: 0721 / 9468-209

eMail: poststelle@ltz.bwl.de

Internet: www.ltz-augustenberg.de

Bearbeitung und Redaktion:

Dr. Mareile Zunker

Jana Reetz

Tilo Lehneis

Ref. 32 -

Integrierter und biologischer Pflanzenschutz
im Acker-, Gartenbau und Grünland,
Prognosemodelle

Dr. Thomas Nagel

Ref. 21 - Organische Analytik

Stand: September 2015

Inhaltsverzeichnis

IMPRESSUM	2
Tabellenverzeichnis.....	4
Abbildungsverzeichnis.....	5
1. Einleitung.....	6
1.1. Was sind Chlorate? Wie ist der chemische Prozess für ihre Entstehung?.....	6
1.2. Was sind Perchlorate? Wie ist der chemische Prozess für ihre Entstehung?	7
1.3. Mögliche Eintragspfade von Chlorat in Gemüseerzeugnisse während des Produktionsprozesses.....	8
2. Analysemethoden	9
3. Fundaufklärung in Gartenbaubetrieben und pflanzenbauliche Versuche im Gewächshaus	10
3.1. Fundaufklärung in Gartenbaubetrieben	10
3.1.1. Betrieb A	10
3.1.2. Betrieb B.....	11
3.1.3. Betrieb C.....	12
3.1.4. Betrieb D.....	14
3.1.5. Betrieb E	16
3.1.6. Betrieb F	17
3.2. Pflanzenbauliche Versuche im Gewächshaus am LTZ.....	19
3.2.1. Salat	19
3.2.2. Basilikum	23
4. Schlussfolgerungen und Ausblick.....	27
4.1 Mögliche Eintragspfade von Chlorat und Perchlorat.....	27
4.1.1. Perchlorat und Chlorat in Düngemitteln und Kultursubstraten	27
4.1.2. Chlorat im Bewässerungswasser	28
4.1.3. Chlordioxid-Anlage bei der Anzucht von Jungpflanzen.....	28
4.2. Ausschluss möglicher Ursachen	29
4.3. Aufnahme von Chlorat und Perchlorat in die Pflanze und Pflanzenphysiologische Grundlagen	29
4.4. Planung weiterer Versuche durch das LTZ Augustenberg	30
4.5 Bewertung von Chlorat auf EU-Ebene	31
5. Literaturverzeichnis.....	32

Tabellenverzeichnis

Tab. 1: Proben der Fundaufklärung Betrieb A.....	11
Tab. 2: Proben der Fundaufklärung Betrieb B.....	12
Tab. 3: Proben der Fundaufklärung Betrieb C.....	13
Tab. 4: Proben der Fundaufklärung Betrieb D, Standort 1	14
Tab. 5: Proben der Fundaufklärung Betrieb D, Standort 2	15
Tab. 6: Proben der Fundaufklärung Betrieb E.....	17
Tab. 7: Proben der Fundaufklärung Betrieb F	18
Tab. 8: Übersicht der im Versuch (Salat) verwendeten Chlorat-Lösungen	19
Tab. 9: Einzelanalyseergebnisse von Chlorat und Perchlorat bei Salat.....	20
Tab. 10: Durchschnittliche Chlorat-Gehalte im Pflanzengewebe bei Salat	21
Tab. 11: Übersicht der im Versuch (Basilikum) verwendeten Chlorat-Lösungen.....	23
Tab. 12: Einzelanalyseergebnisse von Chlorat und Perchlorat bei Basilikum	24
Tab. 13: Durchschnittliche Chlorat-Gehalte im Pflanzengewebe bei Basilikum.....	25

Abbildungsverzeichnis

Abb. 1: Verlagerung von Chlorat aus dem Gießwasser (Input) in das Pflanzengewebe (Output) bei Salat in Abhängigkeit der Chlorat-Konzentration des Gießwassers (0,01 - 0,1 - 0,5 mg/l)	21
Abb. 2: Chlorosen bei Salat in Variante 4 (0,5 mg/l Chlorat) nach neun Tagen	22
Abb. 3 a - c: Neun Tage nach Beginn des Versuches und nach fünf Gießgängen: Kontrolle, Variante 3 (0,1 mg/l Chlorat), Variante 4 (0,5 mg/l Chlorat)	22
Abb. 4: Verlagerung von Chlorat aus dem Gießwasser (Input) in das Pflanzengewebe (Output) bei Basilikum in Abhängigkeit der Chlorat-Konzentration des Gießwassers (0,01 - 0,1 - 0,5 mg/l)	25
Abb. 5: Chlorosen bei Basilikum in Variante 4 (0,5 mg/l Chlorat) nach neun Tagen	26
Abb. 6 a - c: Neun Tage nach Beginn des Versuches und nach fünf Gießgängen: Kontrolle, Variante 3 (0,1 mg/l Chlorat), Variante 4 (0,5 mg/l Chlorat)	26

1. Einleitung

Aufgrund von zahlreichen positiven Untersuchungsergebnissen aus den USA und Europa, vor allem aus Frankreich, über Belastungen von pflanzlichen Lebensmitteln, insbesondere Blattsalaten, mit Perchlorat und Chlorat wurden von der amtlichen Lebensmittelüberwachung in Baden-Württemberg seit 2012 die verschiedensten pflanzlichen Lebensmittel in- und ausländischer Herkunft analysiert. In ca. 30 % der untersuchten Proben wurden Perchlorat-Gehalte und in ca. 25 % der Proben Chlorat-Gehalte gefunden.

Natrium- und Kaliumchlorat wurden in der Vergangenheit als Totalherbizid zur Unkrautbekämpfung eingesetzt. Seit 2008 ist in der Europäischen Union die Anwendung von Chloraten in Pflanzenschutzmitteln oder Biozidprodukten nicht mehr zulässig. Da Natriumchlorat lebensmittelrechtlich als „Pflanzenschutzmittelwirkstoff“ eingestuft wird, der keine Zulassung mehr hat, gilt der allgemeine Pflanzenschutzmittel-Rückstands-Standardgrenzwert von 0,01 mg/kg für die Erzeugnisse des Anhangs I der Verordnung (EG) Nr. 396/2005 [1].

Lebensmittel, deren Chlorat-Gehalt über dieser Höchstmenge liegt, dürfen nach dem deutschen Lebensmittelgesetz nicht in den Verkehr gebracht werden. Moderne Analysegeräte sind inzwischen in der Lage, solche geringen Rückstandsmengen problemlos nachzuweisen: 0,01 mg/kg entspricht einem Stück Würfelzucker, das in einem Schwimmbecken von 20 m Länge, 10 m Breite und 1,50 m Tiefe aufgelöst wird. Nehmen wir statt des Zuckers einen gleichgroßen Chlorat-Tropfen, wäre das Wasser im Schwimmbecken kontaminiert. [2]. Da Chlorat-Befunde in allen Mitgliedsländern auftreten, ist eine gemeinschaftseinheitliche Lösung durch Anpassung der Grenzwerte an die praxisnahen Gegebenheiten dringend erforderlich, weil es sich hierbei nach allgemeiner Kenntnis nicht um eine illegale Anwendung von Pflanzenschutzmitteln handelt.

Wegen den von der amtlichen Lebensmittelüberwachung in Baden-Württemberg festgestellten gehäufteten Höchstgehaltsüberschreitungen von Chlorat in pflanzlichen Lebensmitteln, besonders in Blattsalaten, wurde das Landwirtschaftliche Technologiezentrum Augustenberg (LTZ) Abt. 3, Referat 32 (Integrierter und biologischer Pflanzenschutz im Ackerbau-, Gartenbau und Grünland, Prognosemodelle) mit Erlass vom 13.5.2014 vom Ministerium für Ländlichen Raum und Verbraucherschutz Baden-Württemberg (MLR) beauftragt, durch eigene Untersuchungen und Vor-Ort-Fundaufklärungen mögliche Ursachen und Eintrittswege aufzuzeigen.

Doch wie gelangt das Chlorat in Böden, Wasser und Pflanzen? Um dies zu ergründen, hat das LTZ Augustenberg 2014 sowohl eine Vor-Ort-Fundaufklärung in sechs gärtnerischen Produktionsbetrieben koordiniert als auch zwei Exaktversuche im Forschungsgewächshaus durchgeführt.

Der vorliegende Bericht befasst sich mit Rückständen, sowohl von Chlorat als auch von Perchlorat, weil es sich um chemisch vergleichbare Stoffe handelt, für die ein- und dasselbe Analyseverfahren verwendet werden konnte. Der Schwerpunkt dieses Berichtes liegt jedoch auf Chlorat, da mögliche Eintragungspfade bisher nicht geklärt waren. Auf der Grundlage des vorliegenden Abschlussberichtes des LTZ zur Fundaufklärung Perchlorat 2013 sollten vorliegende Ergebnisse weitergeführt und im Vergleich zum Vorjahr validiert werden.

1.1. Was sind Chlorate? Wie ist der chemische Prozess für ihre Entstehung?

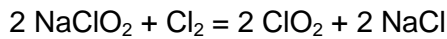
Chlorate (chemisch: ClO_3^-) sind Salze der Chlorsäure HClO_3 mit einer Oxidationsstufe des Chloratoms von +5. Die meisten Chlorate sind starke Oxidationsmittel. Verwendung fanden sie daher in der Vergangenheit in größerem Umfang in der Pyrotechnik und als Pflanzenschutzmittelwirkstoff. Die herbizide Wirkung beruht dabei auf einer oxidativen Zerstörung des Pflanzengewebes. Aus Sicherheitsgründen ist man in der Pyrotechnik heute auf weniger reibungsempfindliche und spontan reagierende Verbindungen umgestiegen. In Deutschland besteht seit 1992 und in der EU seit 2010 ein Verbot für den Einsatz Chlorat-haltiger Pflanzenschutzmittel. Chlorate sind in der Regel gut wasserlöslich. Wenn im Nachfolgenden von „Chlorat“ die Rede ist, ist damit das Chlorat-Anion (chemische Formel ClO_3^-) gemeint, das Gegenstand der analytischen Nachweise in den Lebensmitteln war.

Heutzutage bilden Reaktionen in wässrigen Medien und der Umgang und die Lagerung von Chemikalien zur Trinkwasserbehandlung die Hauptquelle für Kontaminationen mit Chlorat [3][4]. Ebenso kann der Einsatz der Chemikalie Chlorat in der Zellstoff-, Papier- und Textilindustrie als Bleichmittel zu einer Belastung in der Umwelt führen.

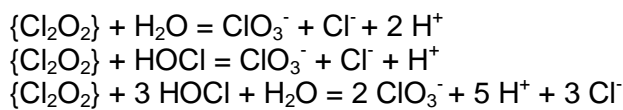
Chlorat ist ein typisches Desinfektionsnebenprodukt. Es entsteht zum Beispiel, wenn Trinkwasser während der üblichen Trinkwasseraufbereitung mit Chlor-haltigen Mitteln (z.B. Natriumhypochlorit) behandelt wird [5].

Im Zuge der Trinkwasseraufbereitung erfolgt in einigen Wasserwerken eine Desinfektion des Wassers mit Chlordioxid oder Hypochlorit-Lösungen.

Chlordioxid wird hierzu häufig direkt vor Ort nach dem Chlor-Chlorit-Verfahren hergestellt. Hierzu wird Chlor mit einer Natrium-Chlorit-Lösung zur Reaktion gebracht:

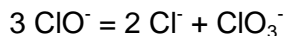


Bei der Reaktion entsteht oftmals über ein instabiles Zwischenprodukt in Form des Dimers $\{\text{Cl}_2\text{O}_2\}$ als unerwünschtes Nebenprodukt auch Chlorat (ClO_3^-):



Chlorat kann auch beim photochemischen Abbau von Chlordioxid entstehen.

Das ebenfalls zur Trinkwasseraufbereitung eingesetzte Hypochlorit ist relativ instabil und neigt zur Disproportionierung, vor allem wenn Hypochlorit-Lösungen längere Zeit gelagert werden. Produkte der unerwünschten Reaktion sind Chlorid und Chlorat:



Neben Trinkwasser werden auf dieselbe Weise z.T. auch Abwässer und Prozesswässer behandelt. So können in der Gewächshausproduktion Beregnungswässer durch Verwendung von belastetem Trinkwasser oder durch Einsatz der Chlorierung bei der Wasseraufbereitung im Betrieb aus phytosanitären Gründen mit Chlorat belastet sein.

Im Bäderbereich ist bekannt, dass aus allen verwendeten Chlorverbindungen zur Desinfektion auch Chlorit und dann Chlorat entstehen können. Informationen zum Auftreten bzw. der zu erwartenden Konzentrationen von Chloraten bei diesem Prozess liegen vor [6]. Die tolerierbare Tagesdosis (TDI) beträgt akut $36 \mu\text{g}$ Chlorat/kg Körpergewicht und chronisch $30 \mu\text{g}$ Chlorat/kg Körpergewicht. Der obere Wert von 30mg/l im Beckenwasser ist toxikologisch begründet. Bei starker Sonneneinstrahlung (UV-Strahlung) und Hitze kann auch im Beckenwasser Chlorat gebildet werden.

Daraus lässt sich eine Notwendigkeit für die Festlegung und Erarbeitung eines Grenzwertes ableiten, der alle Anwendungsgebiete abdecken sollte [30]. Eine toxikologische Bewertung von Chlorat-Gehalten auf bzw. in Lebensmitteln durch die Europäische Behörde für Lebensmittelsicherheit (EFSA) steht noch aus. Es gibt jedoch Hinweise auf eine mögliche gesundheitsschädigende Wirkung [7]. Als ein wesentlicher Eintragungspfad in Pflanzen kommt verwendetes Wasser (auch Trinkwasser) in Frage. In Baden-Württemberg enthält Trinkwasser bis zu $0,08 \text{mg/l}$ Chlorat [3].

1.2. Was sind Perchlorate? Wie ist der chemische Prozess für ihre Entstehung?

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, d.h. 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 z.B. in Chile natürlich vor [7]. Der dort abgebaute sogenannte Chilesalpeter, der als Düngemittel Verwendung findet, enthält ein natürliches Vorkommen an Perchlorat. Wenn im Nachfolgenden von „Perchlorat“ die Rede ist, wird damit das Perchlorat-Anion (chem. Formel ClO_4^-) gemeint, das Gegenstand der analytischen Nachweise in Lebensmitteln war [8], [9], [10] und [11].

1.3. Mögliche Eintragspfade von Chlorat in Gemüseerzeugnisse während des Produktionsprozesses

(Kenntnisstand 21.05.2014, Zusammenstellung von der Staatlichen Lehr- und Versuchsanstalt für Gartenbau Heidelberg (LVG Heidelberg))

1.3.1. Jungpflanzenanzucht

Bei der Produktion von Jungpflanzen werden teilweise zur Aufbereitung des Beregnungswassers, insbesondere bei Kohljungpflanzen, Chlordioxidanlagen eingesetzt (mündliche Mitteilung Jungpflanzenbetriebe). Durch das mit Chlordioxid behandelte Wasser können auf den Kulturfleichen Chlorite entstehen [12], [13], [14], [15], [16], [17], [18] und [19]. Die Substrate zur Jungpflanzenanzucht scheinen nach persönlicher Mitteilung eines privaten Labors bisher keine erhöhten Gehalte aufzuweisen.

1.3.2. Beregnungswasser

In Abhängigkeit von den betrieblichen Gegebenheiten wird Trinkwasser oder Brunnenwasser und Oberflächenwasser, sowie Regenwasser verwendet. Es muss hierbei sichergestellt sein, dass für die Produktion von Gemüse zum Rohverzehr aus hygienischen Gründen zumindest Badegewässerqualität nach der Badegewässerrichtlinie 2006/7/EG bzw. DIN19650 eingehalten wird. Die Bestimmung der Chlorat-Konzentration wird hierbei nicht berücksichtigt.

Untersuchungen des Trinkwassers weisen darauf hin, dass ein Chlorat-Eintrag auch durch die Verwendung Chlorat-haltigen Wassers als Beregnungswasser erfolgen kann. Insbesondere in Gewächshauskulturen, wo keine Auswaschung der über das Wasser eingetragenen Chlorate infolge der ariden Klimabedingungen kurzfristig erfolgen kann, ist diese Eintrittsquelle denkbar. Wahrscheinlich ist, dass Chlorat auf gleichem Wege aufgenommen wird wie Nitrat. Inwiefern Chlorat in Konkurrenz mit Nitrat tritt, ist in Diskussion. Der LVG Heidelberg liegen im Moment keine Erkenntnisse vor, wie hoch die Aufnahme von Chloraten durch verschiedene Gemüsearten ist [6], [12], [13], [14], [15], [17], [19] und [20].

1.3.3. Waschen der Ernteprodukte - Frischvermarktung

Nach Rücksprache mit Gemüse erzeugenden Betrieben in Baden-Württemberg und Beratern erfolgt das Waschen der Gemüsearten mit dafür qualitativ geeignetem Wasser; im letzten Waschgang mit Trinkwasser. Wasserzusätze werden üblicherweise nicht vorgenommen. Dies bestätigt ebenfalls eine Umfrage des Bundesausschusses Obst und Gemüse (BOG) bei Mitgliedsbetrieben in Deutschland. Zum Waschen der Möhren ist in Diskussion, mit Chlordioxid gemäß Trinkwasserverordnung aufbereitetes Wasser einzusetzen. Nach derzeitigem Wissensstand der Autoren hat dieses Verfahren bei der Produktion von Möhren in Baden-Württemberg keine Bedeutung. Zum bundesweiten Einsatz liegen der LVG Heidelberg keine Informationen vor. Die Ozonierung von Waschwasser im Kreislaufsystem ist ein Verfahren das zur Hygienisierung eingesetzt werden kann. Ebenso ist z.B. zur Erzeugung von Schnittsalaten der Einsatz von Zitronensäure als erlaubter Zusatzstoff in das Waschwasser möglich [12], [13], [14] und [15]. Bei Spargel ist das kurzzeitige Waschen in verdünnter Ethanol-Lösung zur Haltbarmachung ein derzeit zulässiges Verfahren [20].

Der Eintrag von Chloraten ist ebenfalls über das Waschwasser/Trinkwasser möglich. Versuche des Labors Friedle zeigen zum Beispiel bei Salaten, dass das Waschen mit Wasser, das gemäß dem Höchstwert der WHO 0,7 mg/l Chlorat in Trinkwasser enthält, zu Gehalten über 0,01 mg/kg führte [7] und [21].

1.3.4. Desinfektion von Ernteeinrichtungen - Waschstraßen - Kisten

Nach bisherigen Gesprächen mit Produzenten und Beratern erfolgt das Waschen der Ernteeinrichtungen etc. mit Wasser und/oder Heißdampf. Oberflächendesinfektion wird nach Bedarf mit den für den Lebensmittelbereich empfohlenen Desinfektionsmitteln, z.B. auf Alkoholbasis, durchgeführt [15], [16], [18] und [19].

Bei der Reinigung von Mehrwegsteigen werden nach einer unveröffentlichten Information des BOG z.B. Waschmaschinenreiniger (nichtsäumende Spezialreiniger) mit den Inhaltsstoffen Natriumhydroxid (5 bis 15 %), Aktivchlor, Wasserhärtestabilisatoren sowie Hilfs- und Gerüststoffen eingesetzt. Gehalte sind bisher nicht bekannt und durch das Nachspülen der Produkte mit Wasser auch nicht zu erwarten. Es gibt aber auch Waschanlagen von Kisten, in denen keine Reinigungsmittel eingesetzt werden [22].

1.3.5. Desinfektion von Kulturgefäßen, Kulturkisten, Substratkultur

Neben der Reinigung mit Wasser und Heißdampf wird zur Desinfektion das Mittel Menno-Florades als zugelassenes Desinfektionsmittel eingesetzt. Dieses enthält keine Chlorverbindungen sondern Benzoesäure.

Im Weiteren werden nach dem derzeitigen Kenntnisstand zur Vermeidung von Biofilmen in Substratkultur Wasserstoffperoxid in geschlossenen Kreislaufsystemen verwendet. Die Entkeimung in der Substratkultur findet über Biofilter (Sand oder Steinwolle), Erhitzung, UV oder Ozonierung in geschlossenen Kreislaufsystemen statt. Schneidewerkzeuge werden mit Menno-Florades oder Alkohol bzw. durch Erhitzen der Klinge desinfiziert.

Die aktuellen Nachweise von Chlorat in pflanzlichen Lebensmitteln werfen die Frage des Ursprungs und dessen rechtlicher Bewertung auf. Unterschiedliche mögliche Eintragsquellen sollen im Folgenden näher analysiert werden.

Als Quelle für die Kontaminationen stehen Pflanzen, Düngemittel, Produktionswasser, Kultursubstrate und sonstige Produktionsmittel wie Desinfektionsanlagen zur Diskussion. Es soll u.a. die Frage geklärt werden, in welchem Umfang und wie Chlorat während des Wachstums von Gemüsepflanzen aus verschiedenen Eintragsquellen wie z.B. Bewässerungswasser aufgenommen wird.

2. Analysemethoden

Zur Bestimmung von Chlorat und Perchlorat in pflanzlichem Material und Böden eignet sich die Multi-Wirkstoffmethode für polare Pflanzenschutzmittelwirkstoffe (QuPPE) des EU-Referenzlabors [8]. Die Extraktion erfolgt nach Einstellung des Wassergehaltes der Probe durch Flüssig/Flüssig-Verteilung mit angesäuertem Methanol. Der Extrakt wird zentrifugiert, filtriert und anschließend direkt mittels LC-MS/MS analysiert.

Für wässrige Proben einschließlich Nährlösungen empfiehlt sich eine Direktinjektion (ggf. nach Verdünnung) in ein LC-MS/MS-Analysesystem. Düngemittel können ebenfalls nach Lösen in Wasser entsprechend analysiert werden.

Die Ermittlung der Bestimmungsgrenze erfolgte im Labor mit jeder Probenserie aus dem aktuellen Signal-Rausch-Verhältnis der matrix-angepassten Kalibrierstandards. Es stellte sich heraus, dass die Bestimmungsgrenze für pflanzliches Material je nach Matrix und Analysenserie zwischen 0,005 mg/kg und 0,050 mg/kg lag. Die Bestimmungsgrenzen über 0,010 mg/kg bei einigen Analyseserien minderten leider z.T. die Aussagekraft von „negativen“ Ergebnissen beim Vergleich mit Funden im niedrigen Gehaltsbereich aus der Lebensmittelüberwachung. Die Bestimmungsgrenze für den Boden betrug konstant 0,005 mg/kg und fiel

damit aufgrund geringerer Matrixeffekte i.d.R. niedriger aus als für pflanzliches Material. Die Kalibrierung erfolgte mittels externer matrix-angepasster Standardlösungen. Es wurden Einfachbestimmungen durchgeführt.

3. Fundaufklärung in Gartenbaubetrieben und pflanzenbauliche Versuche im Gewächshaus

Die Untersuchungen umfassten zwei Teilprojekte:

- **Fundaufklärung:** In sechs Gartenbaubetrieben wurden Anfang Juni 2014 Proben verschiedener pflanzlicher Lebensmittel gezogen. Vier Betrieben mit auffälligen Chlorat-Gehalten wurden durch das MLR vorgegeben. Zwei weitere Betriebe, Betrieb A und Betrieb D, ohne vorab auffällige Chlorat-Gehalte wurden aufgrund der besonderen Produktionsverhältnisse durch das LTZ in die Fundaufklärung einbezogen, um zusätzliche Erkenntnisse zu erhalten. Für die Ursachenforschung wurden Proben des pflanzlichen Materials (Blattmasse und/oder Frucht) sowie der verwendeten Produktionsmittel Dünger, Boden/Substrat und Produktionswasser genommen. Die Beprobung erfolgte in Zusammenarbeit mit den jeweils zuständigen Regierungspräsidien und den Unteren Landwirtschaftsbehörden der Landratsämter in Absprache mit den ausgewählten Betrieben.
- **Pflanzenbauliche Versuche:** Im Gewächshaus wurde je ein Gefäßversuch mit Salat und Basilikum angelegt mit dem Ziel, das Verhalten von Chlorat im Boden und den Übergang von Chlorat in das pflanzliche Material zu erfassen. Hierfür wurden für die verschiedenen Varianten Gießwasserlösungen aus entionisiertem Wasser und unterschiedlichen Chlorat-Konzentrationen angesetzt.

Eine abschließende Zusammenstellung und Auswertung der Ergebnisse erfolgt unter Einbezug aller Analyseergebnisse. Die grau hinterlegten Werte in den Tabellen entsprechen der analytischen Bestimmungsgrenze.

3.1. Fundaufklärung in Gartenbaubetrieben

Nachfolgend sind für die einzelnen Betriebe die Durchführung der Beprobung und die Analysergebnisse zusammengefasst dargestellt. Die Wasserproben wurden vom Chemischen und Veterinäruntersuchungsamt Stuttgart (CVUA Stuttgart), die übrigen Matrices (Pflanzenmaterial, Boden/Substrate, flüssige und feste Dünger, etc.) vom LTZ Augustenberg, Referat 21, untersucht.

3.1.1. Betrieb A

Beschreibung des Betriebes im Hinblick auf problemrelevante Sachverhalte

Es handelt sich um einen Sprossenbetrieb mit geschlossenem Wasserkreislauf, der aus zertifizierter Rohware verschiedene frische Keimlinge und Sprossen produziert. Die Keimlinge und Sprossen werden als Einzelprodukt oder als Mischung vermarktet.

Zu Beginn der Produktion wird das Saatgut in warmem Trinkwasser eingeweicht und anschließend regelmäßig mit Trinkwasser der städtischen Wasserversorgung bewässert. Seit 2011 erfolgt die permanente Zuspeisung eines Desinfektionsmittels zu dem als Betriebswasser verwendeten Trinkwasser. Die Dosierung ist so eingestellt, dass die Vorgaben der Trinkwasserverordnung gewährleistet sind. Die Kulturbehältnisse werden vor Kulturbeginn und während des Kulturverlaufs durch das aufbereitete Wasser desinfiziert, der Verpackungsbereich wird täglich desinfiziert. Eine grundlegende Desinfektion der Produktionsräume erfolgt einmal wöchentlich. Nach Herstellerangaben sind folgende Bestandteile in dem zur Desinfektion des Leitungssystems verwendeten Desinfektionsmittel enthalten: Wasser, Natriumchlorid, Hypochlorige Säure, Natriumhypochlorit. Ein weiteres Desinfektionsmittel kommt bei

der Händedesinfektion zum Einsatz. Die Produktionszeit der Sprossen und Keimlinge beträgt drei bis fünf Tage.

Ergebnisse

Die Analyseergebnisse zeigen, dass die Verwendung von Chlorat-haltigem Wasser (0,002 mg/kg) im Rahmen der Sprossen- und Keimlingsproduktion unter Berücksichtigung der Bestimmungsgrenze von <0,050 mg/kg keine Gehalte im Erntegut hervorgerufen haben. Auch eine Kontamination mit Perchlorat konnte weder bei den Ausgangsstoffen (Wasser, Saatgut) noch im Erntegut ermittelt werden.

Tab. 1: Proben der Fundaufklärung Betrieb A

Probe	Zusatz	Chlorat [mg/kg]	Perchlorat [mg/kg]
Trinkwasser	Städtische Wasserversorgung	0,002	<0,001
Brokkolisprossen	Substratlose Kultur	<0,050	<0,005
Sojasprossen	Substratlose Kultur	<0,050	<0,005
Radieschensprossen	Substratlose Kultur	<0,050	<0,005
Zwiebelsprossen	Substratlose Kultur	<0,050	<0,005
Sprossen-Mix	Substratlose Kultur	<0,010	<0,005
Alfalfasprossen	Substratlose Kultur	<0,010	<0,005
Keimlinge-Mix	Substratlose Kultur	<0,010	<0,005
Saatgut Alfalfa		<0,050	<0,005
Saatgut Mungobohnen		<0,050	<0,005

3.1.2. Betrieb B

Beschreibung des Betriebes im Hinblick auf problemrelevante Sachverhalte

Es handelt sich um einen Gemüsebaubetrieb mit Unterglas- und Freilandproduktion verschiedener Blatt- und Stiel- sowie Fruchtgemüsearten. Für die Bewässerung wird Trinkwasser der städtischen Wasserversorgung verwendet. Es liegt keine kulturbezogene Information bzgl. der Verwendung des jeweiligen Wassers vor. Bis 1991, zehn Jahre vor dem Inkrafttreten der Trinkwasserverordnung (TrinkwV 2001), wurde Chlorbleichlauge zur Reinigung des Leitungssystems verwendet. Im Rahmen der heutigen Produktion wird für die Desinfektion der im Betriebsablauf eingesetzten Kisten das Desinfektionsmittel Menno-Florades verwendet. Weder eine Desinfektions- oder Wasseraufbereitungsanlage noch ein Kühlraum mit Nebelanlage sind in dem Betrieb vorhanden.

Ergebnisse

Sowohl das zur Produktion verwendete Wasser der städtischen Wasserversorgung als auch das Brunnenwasser waren mit Chlorat belastet. Das Brunnenwasser war um den Faktor 5 höher belastet. Zudem enthielt das Brunnenwasser Gehalte von Perchlorat.

Die Ergebnisse der Fruchtgemüse Gurke und Tomate zeigen, dass der Boden rückstandsfrei und die gemessenen Gehalte auf belastetes Wasser oder den Einsatz eines NPK-Düngers (1,6 mg/kg Chlorat sowie 1,6 mg/kg Perchlorat) zurückzuführen sind. Unter Einbeziehung der Bestimmungsgrenze von <1,5 mg/kg Chlorat bzw. <0,1 mg/kg Perchlorat sind die übrigen im Betrieb eingesetzten Dünger rückstandsfrei. Die Rückstandsbelastung innerhalb des Pflanzengewebes (Vergleich Blatt zu Frucht) weist auf einen Anreicherungsprozess innerhalb des älteren Pflanzengewebes (Blätter) hin. Älteres Pflanzengewebe, welches bereits über einen längeren Zeitraum unter Einsatz von Chlorat-haltigem Wasser und/oder Düngerlösung kultiviert wurde, weist höhere Gehalte an Chlorat sowie Perchlorat auf.

Bei Feldsalat aus dem Freilandanbau konnten weder in der Bodenprobe noch in der Pflanzenprobe des erntereifen Feldsalates Gehalte von Chlorat oder Perchlorat gemessen werden.

Tab. 2: Proben der Fundaufklärung Betrieb B

Probe	Zusatz	Chlorat [mg/kg]	Perchlorat [mg/kg]
Trinkwasser	städtische Versorgung	0,007	<0,001
Brunnenwasser		0,034	0,002
Gurken Blätter	Gewächshaus, Erdkultur	0,139	0,226
Gurken Früchte	Gewächshaus, Erdkultur	0,106	<0,005
Gurken Boden	Gewächshaus, Erdkultur	<0,005	<0,005
Tomaten Blätter	Gewächshaus, Erdkultur	0,366	0,044
Tomaten Früchte	Gewächshaus, Erdkultur	<0,050	<0,005
Tomate Boden	Gewächshaus, Erdkultur	<0,005	<0,005
Feldsalat	Freiland	<0,050	<0,005
Feldsalat Boden	Freiland	<0,005	<0,005
Hawita Substrat	Zusatz von Osmocote	<0,005	<0,005
Erdpresstöpfe		<0,005	<0,005
Dünger 1		<1,5	<0,1
Dünger 2		<1,5	<0,1
Dünger 3		1,6	1,6
Dünger 4		<1,5	<0,1
Dünger 5		<1,5	<0,1
Dünger 6		<1,5	<0,1
Dünger 7		<1,5	<0,1

3.1.3. Betrieb C

Beschreibung des Betriebes im Hinblick auf problemrelevante Sachverhalte

Es handelt sich um einen Gemüsebaubetrieb mit Unterglas- und Freilandproduktion, der verschiedene Blatt- und Stiel- sowie Fruchtgemüsearten in Erde kultiviert. Die Vermarktung erfolgt u.a. direkt über den Hofladen.

Die Freilandflächen liegen in unmittelbarer Nähe zu einer früheren militärischen Anlage, deren Wasseraufbereitung nach Aussage des Produzenten durch eine Chlorierung erfolgte. Zur damaligen Zeit schmeckte das Wasser nach Chlor. Über eine gemeinsame Hauptleitung wurde früher sowohl die Wasserzufuhr für die Siedlung als auch für die Betriebsflächen gewährleistet. Mittlerweile sind die Wasserleitungen getrennt, so dass die Standards für die Lebensmittelproduktion eingehalten werden können. Das Brunnenwasser wurde bereits im Frühjahr 2014 im Zusammenhang mit den Chlorat-Gehalten beprobt und ein positiver Nachweis für den Betrieb erbracht. Eine Umstellung der Wasserversorgung erfolgte in der Konsequenz jedoch nicht. Für die Produktion im Freiland kommt ausschließlich Brunnenwasser zum Einsatz, welches zur Beregnung eingesetzt wird. Für die Produktion im geschützten Anbau unter Glas wird, soweit der Vorrat reicht, Regenwasser verwendet, welches bei Bedarf mit Brunnenwasser verschnitten wird. Sofern kein Regenwasser zur Verfügung steht, wird auch im geschützten Anbau ausschließlich mit Brunnenwasser bewässert. Dadurch entsteht bei der Bewässerung im geschützten Anbau ein wechselndes Verhältnis zwischen Regen- und Brunnenwasser. Wasser der städtischen Versorgung wird nur im Notfall für die Produktion, z.B. zur Mischung von Regen- und Brunnenwasser bzw. zum Waschen der Ernteprodukte, herangezogen. Eine Desinfektion des Leitungssystems erfolgt im Produktionsprozess nicht.

Ergebnisse

Das zur Produktion verwendete Brunnenwasser ist mit Chlorat und Perchlorat belastet. Der Verschnitt aus Brunnen- und Regenwasser weist fast doppelt so hohe Chlorat-Gehalte auf als das Brunnenwasser.

Die Bodenproben, die im Gewächshaus sowie Freiland gezogen wurden, sind unter Berücksichtigung der Bestimmungsgrenze von <0,005 mg/kg Chlorat bzw. Perchlorat rückstandsfrei. Eine Verlagerung von Gehalten aus dem Boden in die Pflanze ist somit auszuschließen.

Die Ergebnisse bei Kohlrabi zeigen, dass die gemessenen Gehalte auf die Berechnung der Freilandkultur mit belastetem Wasser zurückzuführen sind. Die Rückstandsbelastung innerhalb des Pflanzengewebes (Vergleich Blatt zu Knolle) weist auf einen Anreicherungsprozess von Chlorat in der Sprossknolle, die als Speicherorgan fungiert, hin. Die in den Kohlrabi-Blättern nachgewiesenen Perchlorat-Gehalte sind im Vergleich zu Chlorat um das 3-fache erhöht.

Tab. 3: Proben der Fundaufklärung Betrieb C

Probe	Zusatz	Chlorat [mg/kg]	Perchlorat [mg/kg]
Brunnenwasser		0,048	0,002
Brunnen- und Regenwasser	Gewächshaus Nr. 3	0,086	0,002
Kohlrabi Blätter	Freiland	0,085	0,280
Kohlrabi Knolle	Freiland	0,115	<0,005
Kohlrabi Boden	Freiland	<0,005	<0,005
Gurken Blätter	Gewächshaus, Erdkultur	0,263	0,348
Gurken Früchte	Gewächshaus, Erdkultur	<0,050	<0,005
Gurke Boden	Gewächshaus, Erdkultur	<0,005	<0,005
Tomaten Blätter	Gewächshaus, Erdkultur Jungpflanze in Kokos	0,306	0,652
Tomaten Früchte	Gewächshaus, Erdkultur Jungpflanze in Kokos	<0,050	<0,005
Feldsalat	Gewächshaus, Erdkultur	0,192	0,033
Feldsalat Boden	Gewächshaus, Erdkultur	<0,005	<0,005
Feldsalat	Freiland	0,321	0,074
Feldsalat Boden	Freiland	<0,005	<0,005
Rucola	Freiland	<0,010	<0,010
Rucola Boden	Freiland	<0,005	<0,005
Kokos-Substrat	Jungpflanzenanzucht	<0,005	<0,005
Dünger 8	Eigenmischung	<0,025	2,66
Dünger 9	Eigenmischung	<0,025	0,395
Dünger 10	Thomaskali	<1,5	<0,1
Dünger 11		<1,5	<0,1

Die Ergebnisse der Bodenproben aus den Fruchtgemüsen Gurke und Tomate zeigen, dass die Böden rückstandsfrei und die gemessenen Gehalte auf belastetes Wasser zurückzuführen sind. Unter Berücksichtigung der jeweiligen Bestimmungsgrenze für Chlorat sind die im Betrieb eingesetzten Dünger in Bezug auf Chlorat rückstandsfrei. Sowohl die K-betonte als auch die N-betonte Stammlösung weisen Gehalte an Perchlorat auf (2,66 bzw. 0,395 mg/kg). Die Rückstandsbelastung innerhalb des Pflanzengewebes (Vergleich Blatt zu Frucht) weist auf einen Anreicherungsprozess innerhalb des älteren Pflanzengewebes (Blätter) hin. Sowohl die Gurken- als auch Tomatenfrüchte waren zum Zeitpunkt der Probenahme noch unreif.

Bei den Bodenproben in Feldsalat konnten weder aus dem Freiland noch im Gewächshaus Gehalte von Chlorat bzw. Perchlorat nachgewiesen werden. Die Pflanzenproben des erntereifen Feldsalates aus dem Freiland sowie aus dem Gewächshaus weisen hingegen Gehalte von Chlorat und Perchlorat auf. Die Rückstandsbelastung der Proben aus dem Freilandanbau ist um den Faktor 1,5 bei Chlorat und den um den Faktor 2 bei Perchlorat höher als im Gewächshausanbau. Nach Angaben des Betriebes wird für den Anbau im Gewächshaus ein Verschnitt aus Regenwasser und Wasser der städtischen Versorgung verwendet. Die unterschiedliche Zusammensetzung der Wasserqualitäten könnte Ursache für die variierenden Belastungen des Feldsalates zwischen Freiland- und Gewächshausanbau sein.

Bei Rucola aus dem Freilandanbau konnten weder in der Bodenprobe noch in der Pflanzenprobe des erntereifen Rucola Gehalte von Chlorat- oder Perchlorat gemessen werden. Rucola wird im Freilandanbau zumeist im Direktsaatverfahren kultiviert. Eine Belastung im Rahmen der Jungpflanzenanzucht, wie diese beispielsweise bei Feldsalat auftreten kann (s. Be-

trieb D) kann hier ausgeschlossen werden. Inwieweit Betrieb C Feldsalat-Jungpflanzen zugekauft hat, ist nicht bekannt.

3.1.4. Betrieb D

Beschreibung des Betriebes im Hinblick auf problemrelevante Sachverhalte

Es handelt sich um einen Gemüsejungpflanzenbetrieb, dessen Standardsortiment eine große Vielfalt an Gemüsejungpflanzen in unterschiedlichen Topfgrößen und Arten umfasst. Die Jungpflanzen werden sowohl im Gewächshaus als auch im Freiland an zwei Betriebsstandorten produziert. Ein hoher technischer Standard bei der Produktion unterstützt die Kultivierung der Jungpflanzen in gleichbleibender Qualität. An einem der Betriebsstandorte ist eine Chlordioxid-Anlage im Einsatz. Für die Fundaufklärung wurden zwei Sätze an Jungpflanzen von Rucola, Feldsalat, Weißkohl, Kopfsalat und Basilikum herangezogen.

Am Standort 1 wurden die Jungpflanzen als unbehandelte Kontrollvariante herangezogen und ausschließlich aus einer Mischung von Brunnen- und Regenwasser bewässert.

Am Standort 2 wurden die Jungpflanzen mit Chlordioxid-haltigem Wasser über die gesamte Kulturzeit von drei (Rucola, Salate) bis vier (Kohl) Wochen hinweg bewässert.

Ergebnisse

Standort 1 ohne Chlordioxid-Anlage

Tab. 4: Proben der Fundaufklärung Betrieb D, Standort 1

Probe	Zusatz	Chlorat [mg/kg]	Perchlorat [mg/kg]
Brunnenwasser		0,014	<0,001
Regen- und Brunnenwasser		0,004	<0,001
Rucola	Geschützter Anbau	<0,010	<0,005
Feldsalat	Geschützter Anbau	<0,010	<0,005
Weißkohl	Geschützter Anbau	0,624	<0,005
Kopfsalat	Geschützter Anbau	<0,010	<0,005
Basilikum	Geschützter Anbau	<0,010	<0,005
Erdpresstöpfe Rucola	Geschützter Anbau	<0,005	<0,005
Erdpresstöpfe Feldsalat	Geschützter Anbau	<0,005	<0,005
Erdpresstöpfe Weißkohl	Geschützter Anbau	<0,005	<0,005
Erdpresstöpfe Kopfsalat	Geschützter Anbau	<0,005	<0,005
Erdpresstöpfe Basilikum	Geschützter Anbau	<0,005	<0,005
Dünger 15	Einsatz bei Kohl	22,6	19,3
Dünger 16	Einsatz bei Kohl	<1,5	<0,1
Dünger 17		<1,5	<0,1

Das Brunnenwasser am Standort 1 ist mit Chlorat belastet. Für die Produktion am Betriebsstandort 1 wird eine Mischung von Brunnenwasser mit Regenwasser verwendet. Hierdurch wird der Chlorat-Rückstand des Brunnenwassers reduziert. Hier hat das Regenwasser im Vergleich zu Betrieb C einen verdünnenden Effekt.

Perchlorat konnte in den Wasserproben nicht nachgewiesen werden. Mit Ausnahme des Düngers 15 sind die verwendeten Dünger unter Berücksichtigung der Bestimmungsgrenze von <1,5 mg/kg Chlorat bzw. <0,1 mg/kg Perchlorat rückstandsfrei. Der Dünger 15 weist Gehalte von 22,6 mg/kg Chlorat bzw. 19,3 mg/kg Perchlorat auf. Die Düngemittel 15 und 16 wurden bei der Produktion von Kohl eingesetzt. Der Chlorat-Gehalt im Düngemittel 15 kann bei Weißkohl zu den Chlorat-Gehalten von 0,624 mg/kg im Erntegut geführt haben.

Das zur einheitlichen Anzucht verwendete Substrat ist unter Berücksichtigung der Bestimmungsgrenze von <0,005 mg/kg Chlorat bzw. Perchlorat rückstandsfrei (Ausgangssubstrat s. Tab. 5). Von den Jungpflanzen wurde zudem der Erdpresstopf jeder Kultur beprobt. Gehalte an Chlorat bzw. Perchlorat konnten unter Berücksichtigung der Bestimmungsgrenze von <0,005 mg/kg Chlorat bzw. Perchlorat nicht festgestellt werden.

Das Pflanzengewebe der beprobten Kulturen, ausgenommen Weißkohl, weist zum Zeitpunkt der Beprobung keine Gehalte von Chlorat oder Perchlorat auf.

Standort 2 mit Chlordioxid-Anlage

Tab. 5: Proben der Fundaufklärung Betrieb D, Standort 2

Probe	Zusatz	Chlorat [mg/kg]	Perchlorat [mg/kg]
Betriebswasser	Chlordioxid-Anlage	0,56	<0,010
Rucola	Geschützter Anbau	0,970	<0,005
Feldsalat	Geschützter Anbau	3,480	<0,005
Weißkohl	Geschützter Anbau	1,660	<0,005
Kopfsalat	Geschützter Anbau	1,850	<0,005
Basilikum	Geschützter Anbau	2,260	0,013
Erdpresstöpfe Rucola	Geschützter Anbau	0,087	<0,005
Erdpresstöpfe Feldsalat	Geschützter Anbau	0,144	<0,005
Erdpresstöpfe Weißkohl	Geschützter Anbau	<0,005	<0,005
Erdpresstöpfe Kopfsalat	Geschützter Anbau	0,122	<0,005
Erdpresstöpfe Basilikum	Geschützter Anbau	0,439	<0,005
Ausgangssubstrat	Jungpflanzenanzucht	<0,005	<0,005
Dünger 18		<1,5	<0,1
Dünger 19		<0,025	7,14

Das zur Produktion verwendete Betriebswasser, welches eine Chlordioxid-Anlage durchläuft, weist sehr hohe Chlorat-Gehalte auf. Der Einsatz des Betriebswassers führt zu entsprechenden Chlorat-Gehalten in den Jungpflanzen.

Das zur einheitlichen Anzucht verwendete Substrat (Ausgangssubstrat) ist unter Berücksichtigung der Bestimmungsgrenze von <0,005 mg/kg Chlorat bzw. Perchlorat rückstandsfrei. Von den Jungpflanzen wurde zudem der Erdpresstopf jeder Kultur beprobt; Gehalte an Chlorat konnten unter Berücksichtigung der Bestimmungsgrenze von <0,005 mg/kg festgestellt werden (0,087 mg/kg bei Erdpresstopf Rucola; 0,439 mg/kg bei Basilikum). In Bezug auf Perchlorat konnten keine Gehalte im Erdpresstopf festgestellt werden.

Die im Betrieb verwendeten Düngemittel weisen unter Berücksichtigung der jeweiligen Bestimmungsgrenze keine Gehalte an Chlorat auf, wohingegen die Kaliumdünger-Stammlösung Gehalte von 7,14 mg/kg Perchlorat aufweist (Dünger 19).

Am Betriebsstandort 2 wird eine Chlordioxid-Anlage an das Bewässerungssystem angeschlossen. Da die Bewässerung der Jungpflanzen mit einem Gießwagen über Kopf erfolgt, findet einerseits eine aktive Aufnahme von Chlorat über die Wurzeln aller Gemüsejungpflanzen und andererseits eine Ablagerung des Gießwassers auf der Blattoberfläche statt. Aufgrund der vorhandenen Blattmasse im Jungpflanzenstadium wird bei jedem Gießvorgang das Substrat mit Chlorat-haltigem Wasser in Verbindung gebracht, wodurch die hohen Chlorat-Gehalte zu erklären sind. Die Chlorat-Rückstandsbelastung der Jungpflanzen, die mit Chlordioxid-behandeltem Wasser gegossen wurden, liegt im Milligramm-Bereich (0,97 - 3,48 mg/kg Rucola bzw. Feldsalat). Die hohe Rückstandsbelastung bei Salat- und Basilikum-Jungpflanzen ist aufgrund der kurzen Kulturzeit von wenigen Wochen beim Produzenten als kritisch zu bewerten. Die Rückstandsbelastung bei den Kohljungpflanzen liegt zwar bei 1,66 mg/kg Chlorat, allerdings hat Kohl einen hohen Massezuwachs über einen länger andauernden Kulturzeitraum. Die Kohljungpflanzen werden nach Lieferung aus dem Jungpflanzenbetrieb beim Endabnehmer ins Freiland gepflanzt und über eine Kulturdauer von ca. 2,5 Monaten weiterkultiviert. In diesem Zeitraum beeinflussen Niederschläge und Bewässerung den weiteren Chlorat-Gehalt in der Pflanze. Es ist daher davon auszugehen, dass sich die Chlorat-Gehalte bei Kohl bis zum Erntezeitpunkt reduziert haben.

Im Rahmen des Chlorat-Monitorings der CVUA Stuttgart wies in Deutschland produzierter Kohl keine Chlorat-Gehalte auf.

3.1.5. Betrieb E

Beschreibung des Betriebes im Hinblick auf problemrelevante Sachverhalte

Es handelt sich um einen QS-zertifizierten Gemüsebaubetrieb mit Unterglas- und Freilandproduktion, der verschiedene Blatt- und Stiel- sowie Fruchtgemüsearten in Erde kultiviert. Der Betrieb wurde im Frühjahr 2014 im Rahmen einer Vorerntebeprobung auffällig. Den Verfassern liegen dazu keine Werte vor. Die Vorerntebeprobung steht nicht in unmittelbarem Zusammenhang mit der nachfolgenden Fundaufklärung Chlorat.

Die Beprobung des verwendeten Brunnenwassers erbrachte im Frühjahr 2014 Chlorat-Gehalte, woraufhin die Wasserversorgung im Betrieb auf einen anderen Brunnen umgestellt wurde. Im Betrieb wird keine Desinfektions- oder Wasseraufbereitungsanlage eingesetzt. Kühlräume mit Nebelanlage sind im Betrieb nicht vorhanden.

Ergebnisse

Das zur Produktion verwendete Brunnenwasser ist zum Zeitpunkt der Probenahme mit geringen Konzentrationen an Chlorat (0,008 mg/kg) belastet. Perchlorat konnte im Brunnenwasser nicht nachgewiesen werden. Die Probenahme erfolgte nach der Umstellung der Wasserversorgung. Es ist daher davon auszugehen, dass die Belastungen zuvor höher waren.

Ein Großteil der im Betrieb eingesetzten Dünger ist unter Berücksichtigung der jeweiligen Bestimmungsgrenze rückstandsfrei in Bezug auf Chlorat und Perchlorat. Die Stammlösung aus Kalinitrat und Schwefelsaurem Ammoniak weist Gehalte von Perchlorat auf (0,627 mg/kg), Chlorat konnte nicht nachgewiesen werden. Die weitere Verdünnung der Stammlösung mit Leitungswasser, welches letztlich zur Düngung eingesetzt wird, reduziert die Gehalte auf Konzentrationen, die unterhalb der Bestimmungsgrenze liegen. Deutlich höher sind die Gehalte bei dem NK-Dünger, der im Tomatenanbau unter Glas eingesetzt wird. Dieser weist Gehalte von 32,2 mg/kg Chlorat sowie 28,8 mg/kg Perchlorat auf, wodurch die Gehalte im Tomatenlaub zu erklären sind.

Die Bodenproben aus den verschiedenen Kulturbeständen sind unter Berücksichtigung der Bestimmungsgrenze von <0,005 mg/kg Chlorat bzw. Perchlorat rückstandsfrei. Die Rückstandsbelastung des Pflanzengewebes ist nicht auf eine Belastung des Bodens zurückzuführen.

Die Ergebnisse der Frucht- und Hülsengemüse Tomate, Stangen- und Buschbohne zeigen, dass der Boden rückstandsfrei ist und die gemessenen Gehalte auf belastetes Wasser und Dünger zurückzuführen sind. Die Rückstandsbelastung innerhalb des Pflanzengewebes (Vergleich Blatt zu Frucht) weist auf einen Anreicherungsprozess innerhalb des älteren Pflanzengewebes (Blätter) hin. In den Blattproben konnte Chlorat und/oder Perchlorat nachgewiesen werden, wohingegen die Früchte keine Gehalte aufwiesen. Der Perchlorat-Rückstand in den Buschbohnen (Frucht) kann darauf zurückgeführt werden, dass die Buschbohnen zum Zeitpunkt der Probenahme bereits erntereif waren im Vergleich zu den Stangenbohnen. Eine Anreicherung in der Frucht bis zum Erntezeitpunkt ist somit nicht auszuschließen.

Obwohl es sich bei Knollenfenchel um ein Speicherorgan handelt, konnte keine Anreicherung von Chlorat oder Perchlorat in der Knolle festgestellt werden.

Die Ergebnisse bei Sellerie zeigen, dass die gemessenen Gehalte auf die Beregnung der Freilandkultur mit belastetem Wasser und nicht auf die Belastung des Bodens zurückzuführen sind. Die Rückstandsbelastung innerhalb des Pflanzengewebes (Vergleich Blatt zu Knolle) weist auf einen Anreicherungsprozess von Chlorat in der Sprossknolle, die als Speicherorgan fungiert, hin. Perchlorat konnte in den Sellerieproben nicht nachgewiesen werden.

Bei dem Sprossgemüse Lauch konnte Chlorat im Erntegut nachgewiesen werden. Die Gehalte sind nicht auf eine Chlorat-Belastung des Bodens zurückzuführen. Perchlorat konnte bei Lauch nicht nachgewiesen werden. Nach Angaben des Betriebes wurde sowohl der Sellerie als auch der Lauch im Freiland von Kulturbeginn an mit dem Chlorat-haltigen Wasser aus dem zentralen Brunnen, dessen Gehalte sich im Rahmen der Vorernte-Beprobung zeigten, bewässert. Erst im späten Frühjahr (April/Mai) wurde die Wasserversorgung umgestellt und die Kulturen mit nahezu rückstandsfreiem Wasser bewässert (Tab. 6). Die Probenahme

von Pflanzenmaterial erfolgten nicht in Bezug auf die verwendeten Düngemittel. In allen Betrieben wurden von allen vorrätigen Düngemitteln im Sinne eines Screenings beprobt.

Tab. 6: Proben der Fundaufklärung Betrieb E

Probe	Zusatz	Chlorat [mg/kg]	Perchlorat [mg/kg]
Brunnenwasser	Gewann 1	0,008	<0,001
Brunnenwasser	Gewann 2	0,007	<0,001
Stangenbohne Blätter	Gewächshaus, Erdkultur	0,064	0,215
Stangenbohne Frucht	Gewächshaus, Erdkultur	<0,050	<0,005
Stangenbohne Boden	Gewächshaus, Erdkultur	<0,005	<0,005
Buschbohne Blätter	Folientunnel, Erdkultur	<0,010	0,088
Buschbohne Frucht	Folientunnel, Erdkultur	<0,010	<0,010
Buschbohne Boden	Folientunnel, Erdkultur	<0,005	<0,005
Tomate Blätter	Gewächshaus, Erdkultur	0,248	0,281
Tomate Frucht	Gewächshaus, Erdkultur	<0,050	<0,005
Tomate Boden	Gewächshaus, Erdkultur	<0,005	<0,005
Knollenfenchel	Freiland, Erdkultur	<0,050	<0,005
Sellerie Blätter	Freiland, Erdkultur	0,100	<0,005
Sellerie Knolle	Freiland, Erdkultur	0,114	<0,005
Sellerie Boden	Freiland, Erdkultur	<0,005	<0,005
Lauch	Freiland, Erdkultur	0,087	<0,005
Lauch Boden	Freiland, Erdkultur	<0,005	<0,005
Dünger 20		<1,5	<0,1
Dünger 21		<1,5	<0,1
Dünger 22		<1,5	<0,1
Dünger 23		<1,5	<0,1
Dünger 24		<1,5	<0,1
Dünger 25		<1,5	<0,1
Dünger 26		32,2	28,8
Dünger 27		<0,025	<0,010
Dünger 28		<0,025	0,627

3.1.6. Betrieb F

Beschreibung des Betriebes im Hinblick auf problemrelevante Sachverhalte

Es handelt sich um einen QS-zertifizierten Gemüsebaubetrieb mit Unterglas- und Freilandproduktion, der verschiedene Blatt- und Stiel- sowie Fruchtgemüsearten in Erde kultiviert. Bis 2012 wurde das Brunnenwasser mit Chlor behandelt. Eine Beprobung des Brunnenwassers im Frühjahr 2014 ergab Chlorat-Gehalte, woraufhin die Wasserversorgung im Betrieb auf einen anderen Brunnen umgestellt wurde. Im Betrieb wird keine Desinfektions- oder Wasseraufbereitungsanlage eingesetzt. Kühlräume mit Nebelanlage sind im Betrieb nicht vorhanden.

Ergebnisse

Tab. 7: Proben der Fundaufklärung Betrieb F

Probe	Zusatz	Chlorat [mg/kg]	Perchlorat [mg/kg]
Brunnenwasser	Tunnel	0,008	0,002
Stangenbohne Blätter	Gewächshaus, Erdkultur	0,101	0,136
Stangenbohne Frucht	Gewächshaus, Erdkultur	0,069	<0,005
Stangenbohne Boden	Gewächshaus, Erdkultur	<0,005	<0,005
Stangenbohne Frucht	Folienhaus, Erdkultur	<0,010	0,090
Stangenbohne Boden	Folienhaus, Erdkultur	<0,005	<0,005
Zucchini Früchte	Folienhaus, Erdkultur	0,059	0,118
Zucchini Boden	Folienhaus, Erdkultur	<0,005	<0,005
Lauch	Freiland, Erdkultur	0,087	<0,005
Lauch Boden	Freiland, Erdkultur	<0,005	<0,005
Erdpresstopf	Jungpflanzensubstrat E.	<0,005	<0,005
Dünger 29		<1,5	<0,1
Dünger 30		<1,5	<0,1
Dünger 31		<1,5	<0,1
Dünger 32		<1,5	<0,1
Dünger 33		<1,5	<0,1
Dünger 34		<1,5	<0,1
Dünger 35		<1,5	<0,1
Dünger 36		<0,025	<0,010
Dünger 37		<1,5	<0,1
Material 1		<1,5	<0,1
Material 2		<1,5	<0,1
Material 3		<1,5	<0,1

Das zur Produktion verwendete Brunnenwasser ist mit geringen Konzentrationen an Chlorat (0,008 mg/kg) und Perchlorat (0,002 mg/kg) belastet.

Die Bodenproben aus den verschiedenen Kulturen sind unter Berücksichtigung der Bestimmungsgrenze von <0,005 mg/kg Chlorat bzw. Perchlorat rückstandsfrei. Die Rückstandsbelastung des Pflanzengewebes ist nicht auf eine Belastung des Bodens zurückzuführen.

Die im Betrieb verwendeten Düngemittel sind unter Einbezug der jeweiligen Bestimmungsgrenze von <1,5 mg/kg Chlorat sowie <0,1 mg/kg Perchlorat rückstandsfrei.

Die Ergebnisse der Stangenbohnen aus dem Gewächshaus zeigen, dass der Boden rückstandsfrei ist und die gemessenen Gehalte auf belastetes Wasser zurückzuführen sind. Die Rückstandsbelastung innerhalb des Pflanzengewebes (Vergleich Blatt zu Frucht) weist auf einen Anreicherungsprozess innerhalb des älteren Pflanzengewebes (Blätter) hin. In den Blattproben konnte sowohl Chlorat als auch Perchlorat nachgewiesen werden, wohingegen die Früchte ausschließlich Gehalte von Chlorat aufwiesen.

Die Ergebnisse der Stangenbohnen aus dem Folienhaus zeigen, dass der Boden rückstandsfrei ist und die gemessenen Gehalte auf belastetes Wasser zurückzuführen sind. In der Fruchtprobe konnte Perchlorat mit 0,145 mg/kg nachgewiesen werden.

Die Ergebnisse der Fruchtgemüse Zucchini zeigen, dass der Boden rückstandsfrei ist und die gemessenen Gehalte auf belastetes Wasser zurückzuführen sind. Es handelt sich ausschließlich um Wasser aus dem Brunnen nach der Umstellung. Ein Vergleich der Rückstandsbelastung innerhalb des Pflanzengewebes (Vergleich Blatt zur Frucht) ist nicht möglich, da die Blätter nicht beprobt wurden. Die Fruchtproben weisen Gehalte an Chlorat (0,059 mg/kg) sowie Perchlorat (0,118 mg/kg) auf.

Bei dem Sprossgemüse Lauch konnte Chlorat (0,087 mg/kg), jedoch kein Perchlorat, im Erntegut nachgewiesen werden. Die Gehalte sind nicht auf eine Chlorat-Belastung des Bodens zurückzuführen.

3.2. Pflanzenbauliche Versuche im Gewächshaus am LTZ

Es wurde jeweils ein Salat- und ein Basilikum-Rückstandsversuch mit verschiedenen Gießwässern, denen unterschiedliche Gehalte an Kaliumchlorat zugesetzt wurden, in unterschiedlichen Substraten angelegt, um das Verhalten im Boden und die Aufnahme von Chlorat in die Pflanze zu analysieren. Nachfolgend ist das Versuchsdesign beschrieben. Die pflanzenbaulichen Versuche sowie die anschließende Analytik der Proben wurden am LTZ Augustenberg durchgeführt.

3.2.1. Salat

Versuchsbeschreibung

Salatjungpflanzen der Sorte `Jolito`, gepflanzt in Erdpresstöpfe, wurden aus dem Betrieb G am 05.05.2014 abgeholt und am 07.05.2014 in das Substrat 1 getopft. Der Betrieb G setzt keine Dünger ein, die Erdpresstöpfe wurden am LTZ Augustenberg und das Gießwasser von der CVUA Stuttgart hinsichtlich Chlorat-Gehalte untersucht. Die Salatpflanzen wurden nicht gedüngt und ab dem 02.06.2014 ausschließlich mit entionisiertem Wasser gegossen, dem verschieden hohe Chlorat-Konzentrationen zugegeben wurden (3 Wiederholungen, 10 Töpfe pro Variante). Die Chlorat-Lösungen wurden wöchentlich neu angesetzt. Als Ausgangsstoff diente Kaliumchlorat (kristallin, >99,7 %). Die Töpfe wurden so gegossen, dass es zu keinem direkten Kontakt des Laubes mit der Chlorat-Lösung kam. Die Pflanzen wurden auf einem Metallgitter aufgestellt, so dass das überschüssige Gießwasser abfließen konnte ohne von anderen Pflanzen aufgenommen zu werden.

Es wurden Boden- und Pflanzenproben (Mischprobe aus allen Töpfen eines Versuchsgliedes) zum Zeitpunkt der Probenahme bzw. Beerntung des Versuchs am 23.06.2014 (BBCH 44; 30 bis 34 Laubblätter) genommen und auf Chlorat- sowie Perchlorat-Gehalte untersucht. Die einzelnen Versuchsglieder wurden wie folgt festgelegt:

Tab. 8: Übersicht der im Versuch (Salat) verwendeten Chlorat-Lösungen

Versuchsglieder		
1	Kultursubstrat 1	Kontrolle, entionisiertes Wasser
2	Kultursubstrat 1	0,01 mg/l Chlorat in entionisiertem Wasser
3	Kultursubstrat 1	0,1 mg/l Chlorat in entionisiertem Wasser
4	Kultursubstrat 1	0,5 mg/l Chlorat in entionisiertem Wasser

Kultur:

Die Jungpflanzen wurden im Betrieb G am 14.04.2014 ausgesät. Am 07.05.2014 wurden die Jungpflanzen der Sorte `Jolito` im Stadium BBCH 16 in 14er Töpfe getopft und im Gewächshaus des LTZ Augustenberg kultiviert. Die Tagestemperatur lag zwischen 18 °C und 25 °C (aktive Kühlung) und die Nachttemperatur zwischen 15 °C und 22 °C.

Substrate:

- **Kultursubstrat 1:** **0,058 mg/kg Chlorat**
- **Erdpresstöpfe:** **0,046 mg/kg Chlorat**

Verwendet wurde das torffreie "Bio" Kultursubstrat 1, das nicht mit mineralischen Düngern gedüngt ist. Grund für die Auswahl war die Annahme, dass sich weniger Chlorat in einem "Bio"-Substrat befindet als in einer mineralisch gedüngten Erde. Das Substrat ist nach Firmenangaben ausschließlich mit Algendünger versetzt.

Düngemittel:

Während des Versuches wurden keine Düngemittel eingesetzt. Chlorat wurde den Pflanzen über die Chlorat-Lösung zur Verfügung gestellt.

Wasser:

Zum Ansetzen der Chlorat-Lösungen wurde entionisiertes Wasser und Kaliumchlorat (kristallin, >99,7 %) verwendet. Ab dem 02.06.2014 (bis zum 23.06.2014) wurden die Salatpflanzen im Abstand von 2 Tagen von Hand auf das Substrat gegossen. Die Wassermenge pro Gießgang und Topf betrug ca. 100 ml.

Ergebnisse

Tab. 9: Einzelanalyseergebnisse von Chlorat und Perchlorat bei Salat

Material	Typ	Chlorat [mg/kg]	Perchlorat [mg/kg]
Kultursubstrat 1	°	0,058	<0,001
Erdpresstöfpe	°	0,046	<0,001
Jungpflanzen	°	<0,005	<0,005
Gießwasser Betrieb G	°	<0,005	<0,005
Entionisiertes Wasser	°	<0,005	<0,005
Erde WH1 unbehandelt	K	<0,005	<0,005
Erde WH2 unbehandelt	K	<0,005	<0,005
Erde WH3 unbehandelt	K	<0,005	<0,005
Erde WH1 0,01 mg/l	V	<0,005	<0,005
Erde WH2 0,01 mg/l	V	<0,005	<0,005
Erde WH3 0,01 mg/l	V	<0,005	<0,005
Erde WH1 0,1 mg/l	V	<0,005	<0,005
Erde WH2 0,1 mg/l	V	<0,005	<0,005
Erde WH3 0,1 mg/l	V	<0,005	<0,005
Erde WH1 0,5 mg/l	V	<0,005	<0,005
Erde WH2 0,5 mg/l	V	<0,005	<0,005
Erde WH3 0,5 mg/l	V	<0,005	<0,005
Salat WH1 unbehandelt	K	<0,025	<0,025
Salat WH2 unbehandelt	K	<0,025	<0,025
Salat WH3 unbehandelt	K	<0,025	<0,025
Salat WH1 0,01 mg/l	V	0,104	<0,005
Salat WH2 0,01 mg/l	V	0,171	<0,005
Salat WH3 0,01 mg/l	V	0,044	<0,005
Salat WH1 0,1 mg/l	V	1,47	<0,005
Salat WH2 0,1 mg/l	V	1,36	<0,005
Salat WH3 0,1 mg/l	V	0,681	<0,005
Salat WH1 0,5 mg/l	V	9,98	0,013
Salat WH2 0,5 mg/l	V	7,71	0,012
Salat WH3 0,5 mg/l	V	3,56	0,012

Typ: ° = Bezugsprobe (Ausgangssubstrat), V = Versuchsprobe, K = Kontrollprobe

Obwohl in den Ausgangssubstraten geringe Mengen Chlorat gefunden wurden (Tab. 9; Kultursubstrat 1: 0,058 mg/kg Chlorat; Erdpresstöfpe: 0,046 mg/kg Chlorat), konnte bei der Analyse nach Abschluss des Versuches in keinem Substrat Gehalte von Chlorat festgestellt werden - unabhängig von der im Gießwasser verwendeten Chlorat-Konzentration.

In den untersuchten Pflanzenproben waren die Chlorat-Gehalte jedoch deutlich abgestuft (Tab. 10). Bei der Interpretation der im Pflanzengewebe gemessenen Chlorat-Gehalte fällt auf, dass sich die Chlorat-Gehalte zwischen den Varianten 2 und 3 circa um den Faktor 10 und zwischen den Varianten 3 und 4 um den Faktor 6 unterscheiden. Zwischen den Varian-

ten 2 und 3 entspricht dieser Faktor dem Unterschied der Chlorat-Konzentrationen der Ausgangsgießwässer. Zwischen den Varianten 3 und 4 ist entsprechend der Ausgangskonzentrationen im Gießwasser ein Faktor 5 zu erwarten. Die Analyseergebnisse weisen jedoch eine Abweichung von 20 % von der zu erwartenden Chlorat-Konzentration auf. Die Chlorat-Gehalte sind in der 3. Wiederholung beim Salat in allen Varianten deutlich geringer. Die Differenz ist nur durch eine analytische Schwankungsbreite zu erklären.

Tab. 10: Durchschnittliche Chlorat-Gehalte im Pflanzengewebe bei Salat

Probe	Chlorat [mg/kg]	Ø Chlorat [mg/kg]
Salat Variante 1 (0 mg/l)	<0,025	<0,025
Salat Variante 2 (0,01 mg/l)	0,044 – 0,171	0,106
Salat Variante 3 (0,1 mg/l)	0,68 – 1,47	1,17
Salat Variante 4 (0,5 mg/l)	3,56 – 9,98	7,08

Wenn man die Gesamtmenge an Chlorat betrachtet, die im Versuchszeitraum einer einzelnen Pflanze über das Gießwasser zugegeben wurde, und diese mit den festgestellten Chlorat-Gehalten vergleicht, die nach der Ernte ermittelt wurden, ist die Aufnahme von Chlorat gut nachvollziehbar.

In der Salat-Versuchsreihe wurden bei der Variante 2 (0,01 mg/l Chlorat) 44,4 %, bei der Variante 3 (0,1 mg/kg Chlorat) 43,3 % und bei der Variante 4 (0,05 mg/kg Chlorat) 52,4 % des zugegebenen Chlorates in der Pflanze angereichert. Die Salatpflanzen reicherten somit knapp 47 % des zugegebenen Chlorats an, die Basilikumpflanzen im Vergleich dazu 85 %. Eine mögliche Ursache könnte das verwendete Substrat im Salatversuch sein. Dieses torffreie Substrat (Kultursubstrat 1) konnte deutlich weniger Wasser binden als das im Basilikum-Versuch verwendete Torfsubstrat. Somit lief mehr Wasser bei den Gießgängen als Drainwasser ab, ohne dass die Pflanzen das Chlorat aufnehmen konnten.

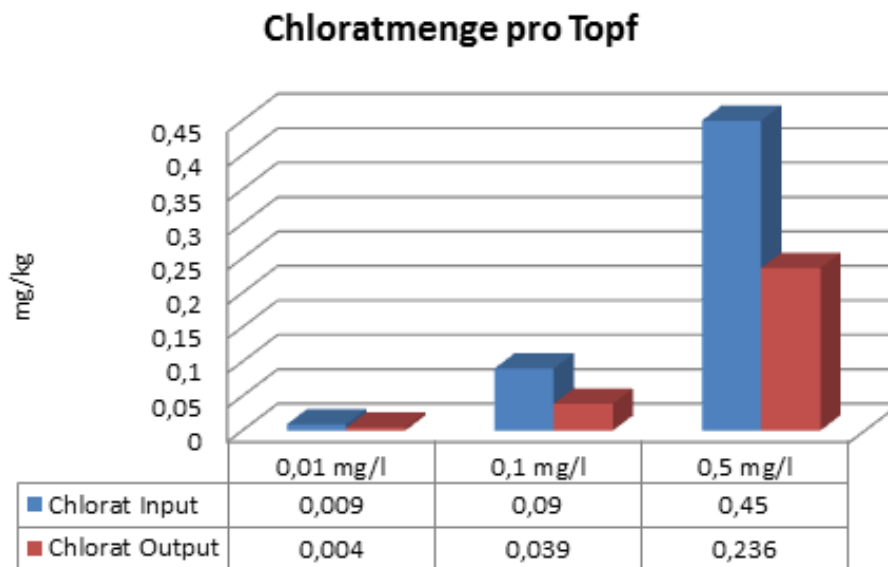


Abb. 1: Verlagerung von Chlorat aus dem Gießwasser (Input) in das Pflanzengewebe (Output) bei Salat in Abhängigkeit der Chlorat-Konzentration des Gießwassers (0,01 - 0,1 - 0,5 mg/l)

Phytotoxische Schädigung des Pflanzengewebes bei Salat (Abb. 2, 3):

Am 06.06.2014, vier Tage nach Beginn des Versuches und nach zwei Gießgängen, konnten in der Variante 4 (0,5 mg/l Chlorat) bereits deutliche Schäden beobachtet werden. Diese traten bei allen Blättern auf. Das Schadbild bestand aus dunklen, fleckenartigen Verfärbungen in den Interkostalfeldern. Ab dem 11.06.2014, neun Tage nach Beginn des Versuches und nach fünf Gießgängen, zeigten sich die Schäden auch in der Variante 3 (0,1 mg/l Chlorat). Zu diesem Zeitpunkt waren die Schäden in Variante 4 bereits ausgeprägter und zusätzlich zu den Chlorosen wellten sich die Interkostalfelder blasenartig (siehe Abb. 1).



Abb. 2: Chlorosen bei Salat in Variante 4 (0,5 mg/l Chlorat) nach neun Tagen

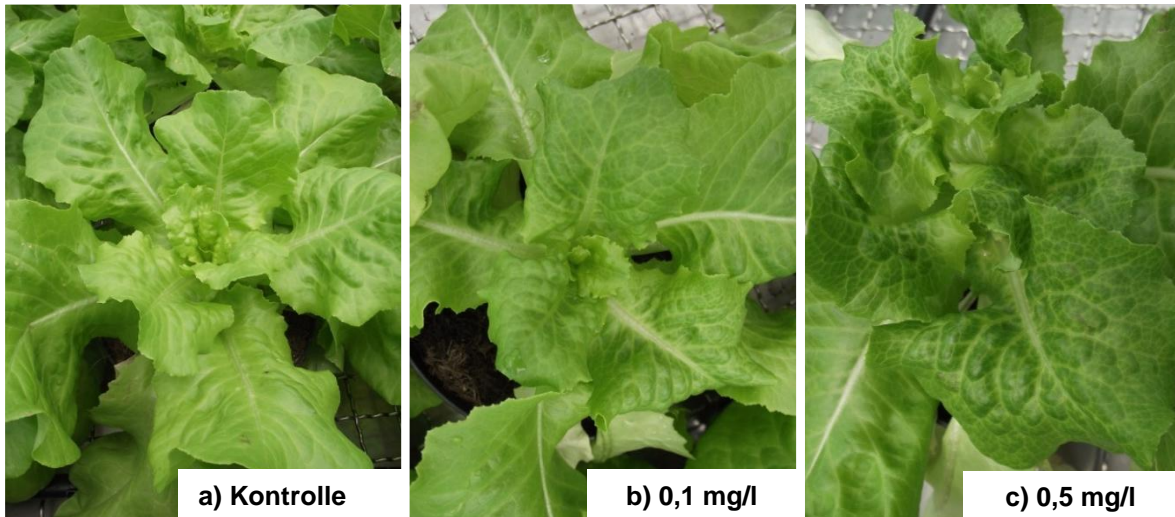


Abb. 3 a - c: Neun Tage nach Beginn des Versuches und nach fünf Gießgängen: Kontrolle, Variante 3 (0,1 mg/l Chlorat), Variante 4 (0,5 mg/l Chlorat)

3.2.2. Basilikum

Versuchsbeschreibung

Es wurden nicht erntereife Basilikumpflanzen der Sorten `Baveries` und `Edwina` in 12er Töpfen aus dem Betrieb H am 26.05.2014 bezogen. Der Dünger, die verwendete Erde und das Gießwasser aus dem Anzuchtbetrieb H wurden am LTZ Augustenberg hinsichtlich Chlorat-Gehalte untersucht. Die Basilikumpflanzen wurden nicht gedüngt und ab dem 02.06.2014 ausschließlich mit dem entionisiertem Wasser gegossen, dem die verschiedenen Chlorat-Konzentrationen zugegeben wurden (Tab. 11; 3 Wiederholungen, 15 Töpfe pro Variante). Die Chlorat-Lösungen wurden wöchentlich neu angesetzt und als Basis diente Kaliumchlorat (kristallin, >99,7 %). Die Töpfe wurden so gegossen, dass es zu keinem direkten Kontakt des Laubes mit der Chlorat-Lösung kam. Die Pflanzen wurden auf einem Metallgitter aufgestellt, so dass das überschüssige Gießwasser abfließen konnte ohne von anderen Pflanzen aufgenommen zu werden.

Es wurden Boden- und Pflanzenproben (Mischprobe aus allen Töpfen einer Variante) zum Zeitpunkt der Probenahme am 23.06.2014 (Vermarktungsqualität, BBCH 19; 8 bis 10 Laubblattpaare) gezogen und am LTZ Augustenberg hinsichtlich Chlorat-Gehalten untersucht. Die einzelnen Varianten gestalteten sich wie in Tabelle 11 dargestellt.

Tab. 11: Übersicht der im Versuch (Basilikum) verwendeten Chlorat-Lösungen

Versuchsglieder		
1	Kultursubstrat 2	Kontrolle, entionisiertes Wasser
2	Kultursubstrat 2	0,01 mg/l Chlorat in entionisiertem Wasser
3	Kultursubstrat 2	0,1 mg/l Chlorat in entionisiertem Wasser
4	Kultursubstrat 2	0,5 mg/l Chlorat in entionisiertem Wasser

Kultur:

Die Jungpflanzen wurden im Betrieb H bereits in das betriebseigene Standardsubstrat 2 in 12er Töpfe ausgesät (30 Samen pro Topf). Ab dem 26.05.2014 wurden die Jungpflanzen der Sorten `Edwina` und `Baveries` im Stadium BBCH 12 im Gewächshaus des LTZ Augustenberg kultiviert. Die Tagestemperatur lag zwischen 18 °C und 25 °C (aktive Kühlung) und die Nachttemperatur zwischen 15 °C und 22 °C.

Substrate:

- **Kultursubstrat 2: <0,005 mg/kg Chlorat**

Verwendet wurde das Standardsubstrat des Betriebes H, da die Pflanzen während des Versuches nicht umgetopft wurden.

Düngemittel:

Während des Versuches wurden keine Düngemittel eingesetzt. Chlorat wurde den Pflanzen über die Chlorat-Lösung zur Verfügung gestellt.

Wasser:

Zum Ansetzen der Chlorat-Lösungen wurde entionisiertes Wasser und Kaliumchlorat (kristallin, >99,7 %) verwendet. Ab dem 02.06.2014 (bis zum 23.06.2014) wurden die Basilikumpflanzen im Abstand von 2 Tagen von Hand gegossen. Die Wassermenge pro Bewässerungsgang und Topf betrug ca. 150 ml.

Ergebnisse

Tab. 12: Einzelanalyseergebnisse von Chlorat und Perchlorat bei Basilikum

Material	Typ	Chlorat [mg/kg]	Perchlorat [mg/kg]
Kultursubstrat 2	°	<0,005	<0,001
Jungpflanzen	°	<0,005	<0,005
Gießwasser Betrieb H	°	<0,025	<0,010
Entionisiertes Wasser	°	<0,005	<0,005
Erde WH1 unbehandelt	K	<0,005	<0,005
Erde WH2 unbehandelt	K	<0,005	<0,005
Erde WH3 unbehandelt	K	<0,005	<0,005
Erde WH1 0,01 mg/l	V	<0,005	<0,005
Erde WH2 0,01 mg/l	V	<0,005	<0,005
Erde WH3 0,01 mg/l	V	<0,005	<0,005
Erde WH1 0,1 mg/l	V	<0,005	<0,005
Erde WH2 0,1 mg/l	V	<0,005	<0,005
Erde WH3 0,1 mg/l	V	<0,005	<0,005
Erde WH1 0,5 mg/l	V	0,242	<0,005
Erde WH2 0,5 mg/l	V	2,910	<0,005
Erde WH3 0,5 mg/l	V	3,110	<0,005
Basilikum WH1 unbehandelt	K	<0,025	<0,025
Basilikum WH2 unbehandelt	K	<0,025	<0,025
Basilikum WH3 unbehandelt	K	<0,025	<0,025
Basilikum WH1 0,01 mg/l	V	0,370	<0,025
Basilikum WH2 0,01 mg/l	V	0,258	<0,025
Basilikum WH3 0,01 mg/l	V	0,323	<0,025
Basilikum WH1 0,1 mg/l	V	3,40	<0,025
Basilikum WH2 0,1 mg/l	V	3,43	<0,025
Basilikum WH3 0,1 mg/l	V	3,56	<0,025
Basilikum WH1 0,5 mg/l	V	21,4	<0,025
Basilikum WH2 0,5 mg/l	V	32,9	<0,025
Basilikum WH3 0,5 mg/l	V	36,1	<0,025

Typ: ° = Bezugsprobe (Ausgangssubstrat), V = Versuchsprobe, K = Kontrollprobe

Bei der Analyse nach Abschluss des Versuches konnte in den Substraten der Varianten 2 (0,01 mg/l) und Variante 3 (0,1 mg/l) keine Gehalte von Chlorat festgestellt werden. In der Variante 4 (0,5 mg/l) wurde im Substrat ein Chlorat-Gehalt festgestellt, wobei sich die Werte zwischen den Wiederholungen deutlich unterschieden (0,242 mg/l bis 3,11 mg/l). Eine mögliche Ursache der Anreicherung könnte die höhere Wasserhaltekapazität des verwendeten Substrates sein.

In den untersuchten Pflanzenproben waren die Chlorat-Gehalte jedoch deutlich abgestuft (Tab. 13). Bei der Interpretation der im Pflanzengewebe gemessenen Chlorat-Gehalte fällt auf, dass sich die Chlorat-Gehalte zwischen den Varianten 2 und 3 in den Varianten 3 und 4 circa um den Faktor 8,7 unterscheiden. Zwischen den Varianten 2 und 3 entspricht dieser Faktor der Differenz der Chlorat-Ausgangskonzentrationen im Gießwasser. Zwischen den Varianten 3 und 4 ist entsprechend der Ausgangskonzentrationen im Gießwasser ein Faktor 5 zu erwarten. Ein vergleichbarer Effekt wurde in der Veröffentlichung [32] durch eine Michaelis-Menten-Kinetik, d.h. durch enzymatische Reaktionen, erklärt.

Tab. 13: Durchschnittliche Chlorat-Gehalte im Pflanzengewebe bei Basilikum

Probe	Chlorat [mg/kg]	Ø Chlorat [mg/kg]
Basilikum Variante 1 (0 mg/l)	<0,025	<0,025
Basilikum Variante 2 (0,01 mg/l)	0,258 - 0,370	0,317
Basilikum Variante 3 (0,1 mg/l)	3,40 - 3,56	3,46
Basilikum Variante 4 (0,5 mg/l)	21,4 - 36,1	30,13

Wenn man die Gesamtmenge an Chlorat betrachtet, die im Versuchszeitraum einer einzelnen Pflanze über das Gießwasser zugegeben wurde, und diese mit den im Pflanzengewebe festgestellten Chlorat-Gehalte vergleicht, ist die Aufnahme von Chlorat gut nachvollziehbar (Abb. 4).

Die Aufnahme von Chlorat in die Pflanze läuft sehr effektiv, so dass in den Varianten 2 (0,01 mg/l Chlorat) 81,5 % und Variante 3 (0,1 mg/l Chlorat) circa 85 % des zugegebenen Chlorates in der Pflanze angereichert wurden. In der Variante 4 (0,5 mg/l Chlorat) kam es hingegen zu analytischen Schwankungen, so dass scheinbar mehr Chlorat im Erntegut gefunden wurde als tatsächlich zugegeben wurde. Der theoretische Gehalt bei vollständiger Aufnahme der Gesamtmenge an Chlorat aus dem Gießwasser liegt jedoch im Bereich der analytischen Messunsicherheit des Messwertes.

Die höhere Chlorat-Aufnahme der Basilikumpflanzen kann wie bereits dargestellt mit der besseren Wasserhaltekapazität des Substrates zusammenhängen und gleichzeitig hat Basilikum einen vergleichsweise hohen Wasserverbrauch.

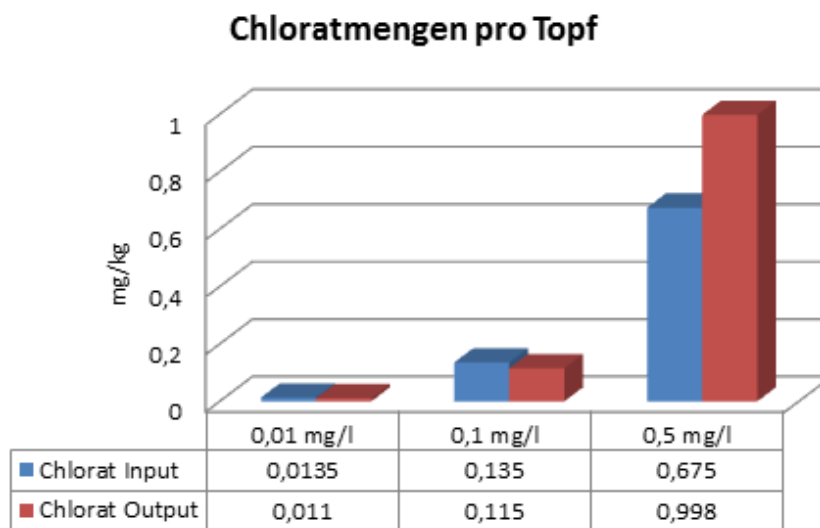


Abb. 4: Verlagerung von Chlorat aus dem Gießwasser (Input) in das Pflanzengewebe (Output) bei Basilikum in Abhängigkeit der Chlorat-Konzentration des Gießwassers (0,01 - 0,1 - 0,5 mg/l)

Phytotoxische Schädigung des Pflanzengewebes bei Basilikum (Abb. 5, 6):

Am 06.06.2014, vier Tage nach Beginn des Versuches und nach zwei Gießgängen, konnten in der Variante 4 (0,5 mg/l Chlorat) bereits Schäden an Basilikum beobachtet werden. Diese traten hauptsächlich bei den jüngeren Blättern auf und bestanden aus dunklen, fleckigen Verfärbungen in den Interkostalfeldern, jedoch etwas schwächer in der Symptomausprägung als bei den Salatpflanzen. Ab dem 11.06.2014, neun Tage nach Beginn des Versuches und nach fünf Gießgängen, zeigten sich die Schäden auch in Variante 3 (0,1 mg/l Chlorat). Zu diesem Zeitpunkt waren die Schäden in Variante 4 bereits ausgeprägter und zusätzlich zu den Chlorosen wellten sich die Interkostalfelder blasenartig (siehe Abb. 5).

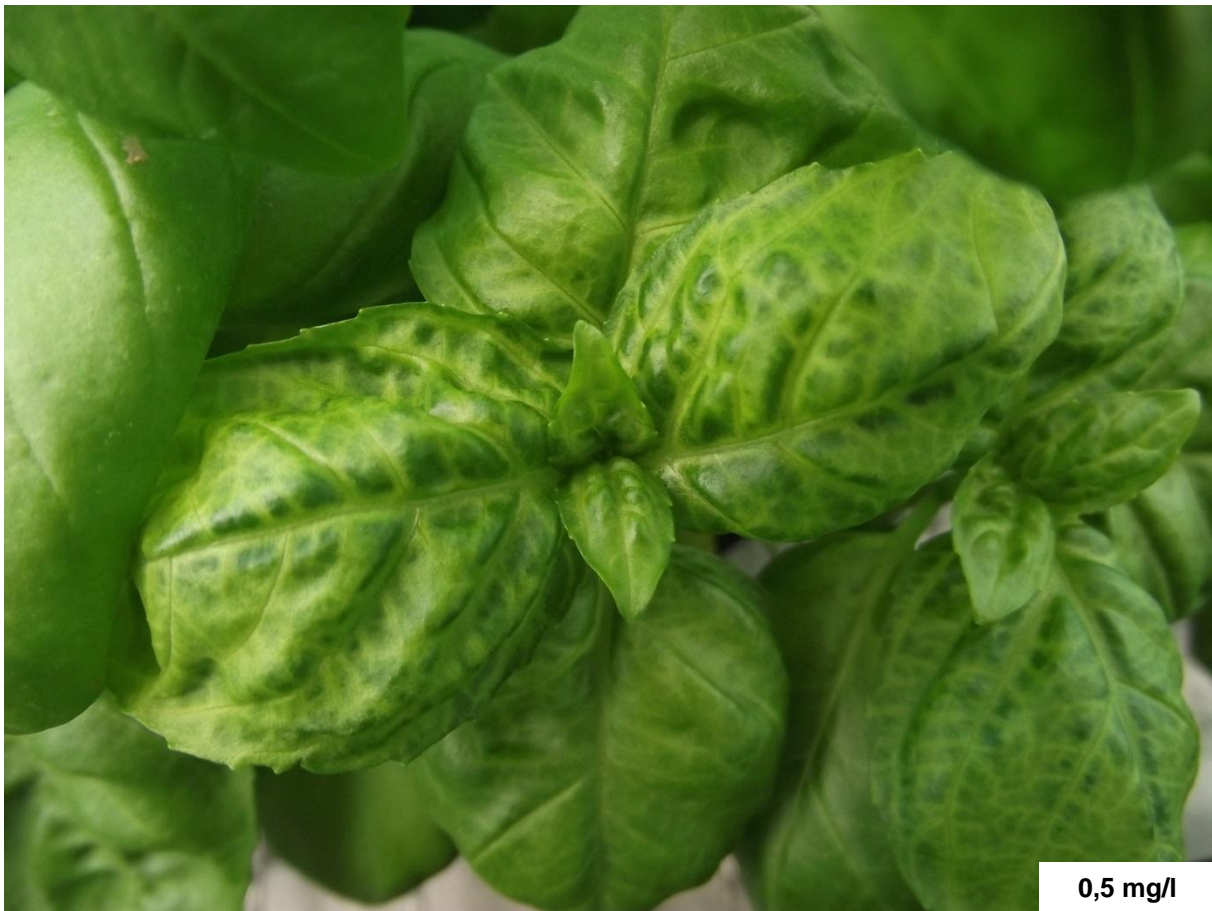


Abb. 5: Chlorosen bei Basilikum in Variante 4 (0,5 mg/l Chlorat) nach neun Tagen



Abb. 6 a - c: Neun Tage nach Beginn des Versuches und nach fünf Gießgängen: Kontrolle, Variante 3 (0,1 mg/l Chlorat), Variante 4 (0,5 mg/l Chlorat).

4. Schlussfolgerungen und Ausblick

Die Analyseergebnisse der amtlichen Lebensmittelüberwachung zeigen, dass pflanzliche Lebensmittel aus dem Bereich Obst und Gemüse mit Perchlorat und Chlorat belastet sein können. Das CVUA Stuttgart veröffentlichte am 18.09.2014 die zweite Quartalsmeldung der Höchstmengenüberschreitungen in pflanzlichen Lebensmitteln. Das Spektrum der aus Deutschland betroffenen Kulturen umfasst die Kulturen, die im Rahmen der Chlorat-Fundaufklärung beprobt wurden. Die im Rahmen beider Untersuchungsprogramme (CVUA, Fundaufklärungsprogramm LTZ Augustenberg) nachgewiesenen Gehalte von Chlorat in den Kulturen Gurke, Tomate, Feldsalat und Basilikum sind vergleichbar.

4.1 Mögliche Eintragspfade von Chlorat und Perchlorat

Es kommen mehrere Eintragsquellen für die aktuellen Befunde von Chlorat in pflanzlichen Lebensmitteln in Betracht. Das Bewässerungswasser hat sich in besonderem Maße als Eintragsquelle erwiesen.

4.1.1. Perchlorat und Chlorat in Düngemitteln und Kultursubstraten

Düngemittel mit erhöhten Gehalten an Perchlorat und/oder Chlorat und die Aufdüngung von Substraten mit diesen Produkten können maßgeblich für die Gehalte von Lebensmitteln mit Perchlorat und/oder Chlorat sein. Aufgabe für die Zukunft wird es sein, die Gehalte an Perchlorat und/oder Chlorat in Düngemitteln bei der Produktion auf ein Minimum zu reduzieren und die Möglichkeit der Sanierung von landwirtschaftlich genutzten Böden, bei denen bereits eine Akkumulation stattgefunden hat, zu prüfen. Aufgrund des geringen Abbaus in der Umwelt werden Belastungen von Böden und ggf. Lebensmitteln mit Perchlorat und/oder Chlorat voraussichtlich ein Untersuchungsschwerpunkt der nächsten Jahre sein.

Im EFSA-Gutachten zur Risikobewertung von Perchlorat-Gehalten in Lebensmitteln vom 17. Oktober 2014 wurde der bisherige toxikologische Endpunkt (PMTDI) von 0,01 mg/kg Körpergewicht auf 0,3 µg/kg Körpergewicht stark abgesenkt. Aufgrund dieser neuen Risikobewertung können die bisherigen Referenzwerte zu den Perchlorat-Gehalten in Lebensmitteln aus Gründen des gesundheitlichen Verbraucherschutzes nicht mehr aufrechterhalten werden. Sie müssen soweit wie möglich abgesenkt werden [23].

Düngemittel

Die Untersuchungen der Düngemittel bei der Vor-Ort-Fundaufklärung zeigten, dass z.T. bei Kaliumchlorid, Kaliumsulfat und Phosphordüngern eine natürliche Ausgangsbelastung mit Perchlorat und Chlorat bestehen kann. Ursachen hierfür könnten bei der Aufbereitung und im Verarbeitungsprozess der Düngemittel entstanden sein.

Mit Ausnahme des Düngers 15 waren die beprobten Dünger frei von Chlorat- und Perchlorat-Gehalten. Dieses Düngemittel wird bei der Kohlanzucht eingesetzt und weist Gehalte von 22,6 mg/kg Chlorat bzw. 19,3 mg/kg Perchlorat auf und könnte zu den Gehalten im Pflanzengewebe beigetragen haben. Es ist davon auszugehen, dass die Kulturen Tomate und Gurke aufgrund der langen Kulturzeit mit Nährstoffen (Düngemittel) versorgt wurden und die Belastungen hier den Ursprung haben.

Kultursubstrate

Die Analyseergebnisse der Vor-Ort-Fundaufklärung und der pflanzenbaulichen Versuche zeigen, dass handelsübliche Kultursubstrate nicht mit Chlorat belastet waren. Die untersuchten Böden enthielten kein Chlorat, obwohl Chlorat-haltiges Beregnungswasser eingesetzt wurde. Mögliche Erklärungen hierfür könnten unterschiedliche Nachweisgrenzen für Pflanzen und/oder Bodenmatrix sein. Chlorat könnte im Boden auch schnell umgesetzt worden sein. Wenn das Substrat ein Eintragspfad wäre, dann müsste die Variante 1 (0 mg/l Chlorat) entsprechende Rückstände aufweisen. Da die Kontrollen (Variante 1) rückstandsfrei waren, sollte das Substrat als Ursache auszuschließen sein.

4.1.2. Chlorat im Bewässerungswasser

Die Beprobung der Beregnungs- und Gießwässer ergaben eine mögliche Eintragsquelle für Chlorat-Gehalte. Auf Grundlage dieser Ergebnisse wäre die Durchführung eines Trinkwasser-Monitorings auf Chlorverbindungen und detaillierte Wasseruntersuchungen empfehlenswert. Die regelmäßige Überschreitung des Chlorat-Grenzwertes von 0,01 mg/kg in Lebensmitteln durch natürliche Chlorat-Gehalte im Bewässerungsbereich zeigt die Notwendigkeit, die Rückstandshöchstgehalte auf EU-Ebene zu ändern.

Erhöhte Chlorat-Gehalte im Beregnungswasser durch chloriertes Trinkwasser

Die Ursachen eines möglichen Chlorat-Eintrags sind vielfältig und lassen sich auch auf legale Behandlungen wie die Verwendung von aufbereitetem Trink- und Brunnenwasser zurückführen.

In einem Fall gibt es vermutlich einen Zusammenhang von erhöhten Chlorat-Gehalten im Beregnungswasser durch Brunnenentnahme eines Gemüsebaubetriebes im Freiland in der Nähe einer ehemaligen militärischen Einrichtung. Nach Aussagen des Produzenten wurde das Trinkwasser dort regelmäßig chloriert. Es gab eine Vernetzung zur Hauptwasserleitung des Betriebes.

Aufnahme von Chlorat aus dem Bewässerungswasser durch die Pflanze

Eine Kontamination pflanzlicher Lebensmittel mit Chlorat, das offensichtlich im Produktionsprozess (nicht als Pflanzenschutzmittel) in die Pflanzen wie z.B. Basilikum und Salat aus dem Unterglasanbau gelangt, lässt folgenden Prozess der Aufnahme von Chlorat in Pflanzen vermuten:

Aus dem Versuch im Gewächshaus lässt sich eine annähernd stöchiometrische Aufnahme von Chlorat ableiten. D.h. eine 10-fache Konzentration von Chlorat im Wasser bedeutet einen 10-fachen Gehalt in der Pflanze. Das Verhältnis von Ein- und Austrag von Chlorat aufgrund von Gewichtsanteilen wurde errechnet und in der Abbildung 1 für Salatpflanzen sowie in Abbildung 4 für Basilikumpflanzen dargestellt.

Chlorat als polarer, sehr gut wasserlöslicher Stoff wurde vollständig proportional zur Konzentrationsmenge von den Pflanzen aufgenommen. Es verblieb kein Rest im Substrat, außer bei Basilikum in der Variante 4. Der Gewächshausversuch zeigt, dass die Verwendung von Chlorat-haltigem Gießwasser zu einer Belastung in der Pflanze führte.

4.1.3. Chlordioxid-Anlage bei der Anzucht von Jungpflanzen

Chlordioxid-Anlagen haben einen Einfluss auf erhöhte Chlorat-Werte bei der Jungpflanzenproduktion, wie in einem Fall gezeigt werden konnte. Das hat vermutlich einen größeren Einfluss bei der Weiterproduktion in den Endverkaufsbetrieben als bisher angenommen. Es ist eindeutig eine mögliche Eintragsquelle für Chlorat.

Gemüsejungpflanzen-Betriebe sollten alternative Desinfektionsverfahren in der Produktion von Jungpflanzen einsetzen, wie z.B. die thermische Desinfektion bei 85 °C für 3 Minuten. Das ist z.B. ein bewährtes Standardverfahren bei der ganzjährigen Tomatenproduktion in inerten Substraten.

Das an einem Produktionsstandort verwendete Betriebswasser weist hohe Chlorat-Gehalte von 0,56 mg/kg auf. Zur Desinfektion des Betriebswassers aus phytosanitären Gründen wird eine Chlordioxid-Anlage eingesetzt. Mit aufbereitetem Wasser aus der Anlage, die an das Bewässerungssystem am Betriebsstandort angeschlossen ist, werden die Jungpflanzen mit einem Gießwagen über Kopf bewässert. Die Gehalte im Pflanzengewebe kommen einerseits durch die aktive Aufnahme von Chlorat über die Wurzeln und andererseits durch eine Aufnahme des Gießwassers über die Blattoberfläche. Die Chlorat-Belastung der Jungpflanzen, die mit Chlordioxid-behandeltem Wasser gegossen wurden, ist hoch (Rucola 0,97 mg/kg; Feldsalat 3,48 mg/kg). Bei der Anzucht verschiedener Gemüsearten wurden unterschiedliche Chlorat-Gehalte festgestellt. Die hohen Gehalte bei Salat- und Basilikum-Jungpflanzen sind aufgrund der kurzen Kulturzeit von wenigen Wochen, die sich beim Endabnehmer an-

schließt, als kritisch zu bewerten. Die Kulturdauer spielt eine Rolle. Feldsalat ist empfindlicher als Kohl. Die Behandlung von Jungpflanzen mit Chlordioxid-behandeltem Wasser kann zu hohen Chlorat-Gehalten führen. Hier ergibt sich ein weiterer Eintragspfad beim Einsatz von Jungpflanzen aus entsprechender Produktion [24] und [25].

4.2. Ausschluss möglicher Ursachen

In den oberen Abschnitten wurden mögliche Eintragsquellen für die aktuellen Befunde von Chlorat in pflanzlichen Lebensmitteln diskutiert. Zwei Ursachen konnten bei der Fundaufklärung ausgeschlossen werden.

Kein Zusammenhang zu einer verbotenen Anwendung von Natrium- und Kaliumchlorat als Herbizid zur Unkrautbekämpfung

Bei der Beprobung der sechs Betriebe konnte kein Zusammenhang zu einer unsachgemäß, verbotenen Anwendung von Natrium- und Kaliumchlorat als Herbizid zur Unkrautbekämpfung festgestellt werden. Eine direkte Pflanzenschutzmittelanwendung des Wirkstoffs Chlorat als Totalherbizid ist auszuschließen.

Aufbereitung von Waschwasser

In keinem der sechs beprobten Betriebe wurde eine Aufbereitung von Waschwasser oder die Verwendung von Zusätzen festgestellt. Beides sind nach bisherigem Wissensstand keine Standardverfahren in der Praxis in Deutschland.

4.3. Aufnahme von Chlorat und Perchlorat in die Pflanze und Pflanzenphysiologische Grundlagen

Der heutige Informationsstand lässt vermuten, dass es sich aus pflanzenphysiologischer Sicht bei der Chlorat-Aufnahme um eine aktive Anreicherung in der Pflanze handelt. Chlorat kann sehr gut über Chlorid-Aufnahmesysteme aufgenommen werden und dann in der Vakuole gespeichert werden. Chlorat blockiert auch Nitrat-Aufnahmesysteme. Wahrscheinlich wird es auch über einige dieser Systeme aufgenommen und verteilt, hauptsächlich in alte Blätter. Es wird aus dem Xylem offensichtlich sukzessive herausgefiltert, bis nichts mehr für die Beladung der Früchte zur Verfügung steht [26]. Anhand der Ergebnisse der Vor-Ort-Beprobung konnte jedoch durchaus eine Belastung von Früchten festgestellt werden.

Perchlorat und Chlorat sind chemisch eigenständige Anionen, die normalerweise nicht natürlich vorkommen und nicht miteinander im Zusammenhang stehen. Pflanzen reagieren auf Perchlorat und Chlorat unterschiedlich. Die Eintragsmöglichkeiten durch diese beiden chemischen Stoffe in die Pflanze sind ebenfalls unterschiedlich. Perchlorat kann z.B. mit bestimmten Düngungslösungen aufgenommen werden, wenn es in der Bodenlösung vorhanden ist, d.h. es liegt eine direkte Konzentrationsabhängigkeit vor. Untersuchungen von markiertem Chlorat und Perchlorat bei Grünalgen (*Chlorella fusca*) zeigten eine geringe Perchlorat-Aufnahme und keine Reduzierung zu Chlorid.

Dagegen wird Chlorat mit Michaelis-Menten-Kinetik reduziert. Die Reduktion des Chlorats wurde durch Nitrat und Nitrit kompetitiv unterdrückt. Die Aufnahme und Reduktion von Chlorat erfolgte durch Mechanismen, die dem Stoffwechsel von Nitrat und Nitrit dienen [27] [28] und [29]. Chlorat kann wie Nitrat selektiv aufgenommen und in der Pflanze angereichert werden, d.h. auch geringe Konzentrationen können zu höheren Werten führen. Daraus könnte abgeleitet werden, dass es zwischen Nitrat und Chlorat eine antagonistische Wechselwirkung geben könnte, obwohl eine gute Nitratversorgung die Chlorat-Aufnahme nicht behindert [29]. Das würde bedeuten, dass ungedüngte Kulturen, die mit Chlorat-haltigem Wasser versorgt werden, ggf. mehr aufnehmen. Zur Absicherung dieser Vermutung wären weitere Untersuchungen erforderlich.

Die untersuchten Böden enthielten kein Chlorat, obwohl Chlorat-haltiges Beregnungswasser eingesetzt wurde. Mögliche Erklärungen hierfür könnten unterschiedliche Nachweisgrenzen für Pflanzen und/oder Bodenmatrix sein. Chlorat könnte im Boden auch schnell umgesetzt worden sein.

Phytotoxische Reaktion der Pflanzen auf alleinige Chlorat-Gaben in Gewächshausversuchen

Unter Gewächshausbedingungen wurden Salat- und Basilikumpflanzen mit entionisiertem Wasser gegossen, dem die verschieden hohen Kaliumchlorat-Gehalte zugesetzt wurden. Die Konzentrationen an Chlorat lagen bei 0,01 mg/l (Variante 2), 0,1 mg/l (Variante 3) und 0,5 mg/l (Variante 4).

Vier Tage nach Versuchsbeginn und nach zwei Gießgängen, konnten in der Variante mit dem höchsten Gehalt an Chlorat (0,5 mg/kg) bereits Schäden an Basilikum beobachtet werden. Diese traten hauptsächlich bei den jüngeren Blättern auf und bestanden aus dunklen, fleckigen Verfärbungen in den Interkostalfeldern, jedoch etwas schwächer als bei den Salatpflanzen. Neun Tage nach Beginn des Versuches und nach fünf Gießgängen, zeigten sich die Schäden auch in der Variante mit 0,1 mg/kg Chlorat-Gabe. Zu diesem Zeitpunkt waren die Schäden in der höchsten Variante bereits ausgeprägter und zu den Chlorosen, wellten sich die Interkostalfelder blasenartig.

Diese Pflanzenschäden konnten bei den Beprobungen verschiedener Praxisbetriebe zu keinem Zeitpunkt weder im Freiland noch im Gewächshaus bestätigt werden. Es gab keinerlei Symptomschäden beim beprobten Pflanzenmaterial. Eintragsquelle für Chlorat war das Beregnungswasser. Obwohl die Chlorat-Gehalte in den Pflanzen in vergleichbaren Bereichen von 0,1 bis 0,5 mg/kg Chlorat lagen, gab es keine Schäden. Auch in der Literatur und bei den CVUA-Untersuchungen gibt es keinerlei Symptombeschreibungen.

Es ist wenig über Chlorat-Transporter bekannt, aber typischerweise wird Chlorat über Nitrat oder Chlorid-Transporter aufgenommen. Diese Transporter haben hohe Affinität zu diesen Anionen, so dass in deren Gegenwart Chlorat kaum transportiert wird. Fehlt aber Nitrat oder Chlorid, ist anzunehmen, dass Chlorat verstärkt aufgenommen wird.

Die Pflanzen hatten bei der Chlorat-Düngung keine Ionenaustauschmöglichkeit und reagierten auf die alleinige Gabe von Chlorat mit Toxizitätssymptomen. Unter Freilandbedingungen in der Bodenlösung findet ein aktiver Ionenaustausch statt und kaum eine Chlorat-Aufnahme. Im Gewächshausversuch wurden keine Praxisbedingungen simuliert, sondern eine chemische Reaktion, die so in der Natur nicht vorkommt. Vermutlich hat dieser Effekt mit der Gegenwart anderer Anionen zu tun. Bei künftigen Versuchen sollte aus diesem Grund ausgeglichenes Gießwasser verwendet werden.

Chlorate sind in höherer Konzentration für viele Pflanzenarten toxisch. Sie wurden deshalb auch lange Zeit als Totalherbizide eingesetzt.

Erhöhte Chlorat-Gehalte in Blättern aber nicht in Früchten

Bei Erhebungen in Praxisbetrieben zeigte sich, dass die Blätter von Gurken hohe Chlorat-Gehalte aufwiesen, die jungen Früchte dagegen nicht.

Es wurde eine hohe Konzentration von Chlorat in Tomatenblättern, aber nicht in den Tomatenfrüchten gefunden.

Die Aufnahme und der Transport von Chlorat erfolgt z.T. über denselben Weg wie Nitrat [29], also über einen Xylemtransport und eine anschließende Speicherung in den Vakuolen. Nitrat und eventuell Chlorat reichert sich vermutlich in den Vakuolen stark transpirierender Organe an [26].

4.4. Planung weiterer Versuche durch das LTZ Augustenberg

Es ist nicht bekannt, wie sich Chlorat-Gehalte in Jungpflanzen im weiteren Produktionsverlauf unter Chlorat-freien Bedingungen abbauen oder verdünnt werden. Ein solcher Abbauprozess ist als Michaelis-Menten-Kinetik für Chlorat beschrieben [29], nicht jedoch für Perchlorat.

Um den Abbau der Chlorat-Gehalte in verschiedenen Gemüsejungpflanzen bis zum kulturspezifischen Erntezeitpunkt überprüfen und daraus Empfehlungen für die Praxis ableiten zu können, wurde 2015 ein weiterer Gewächshausversuch beim LTZ Augustenberg durchgeführt. Der Chlorat-Folgeversuch basiert auf einer Chlorat-freien Weiterkultivierung von Jungpflanzen, die während der Anzucht ohne bzw. mit Chlordioxid-haltigem Wasser über Kopf bewässert wurden. Es werden Gemüsejungpflanzen wie z.B. Rucola, Feldsalat, Kopfsalat und Basilikum untersucht werden.

Zu klären ist, in welchem zeitlichen Verlauf bis zum Erntetermin sich die Chlorat-Gehalte abbauen könnten. Vermutet wird ein Chlorat-Abbau nur durch Massenzunahme der Pflanze. Weiteres Ziel des Versuches ist es, abschließend eine Einschätzung der langjährig im Gartenbau, u.a. für die Jungpflanzenproduktion, empfohlenen Desinfektionsanlagen auf der Basis von Chlordioxid in Bezug auf die aktuell diskutierten Chlorat-Gehalte in Lebensmitteln pflanzlicher Herkunft vornehmen zu können. Bis eine abschließende Bewertung dieses Versuches vorliegt, wird der Einsatz alternativer Desinfektionsmaßnahmen empfohlen, wie z.B. eine kurzzeitige thermische Erhitzung des Wassers auf 80 °C.

Die Ergebnisse werden einen wichtigen Beitrag im Rahmen der Lebensmittelproduktion im Zusammenhang mit der Chlorat-Fundaufklärung in den Betrieben leisten. Die Rückstandsbelastung von Jungpflanzen könnte somit besser eingeschätzt werden. Der Versuch ist im Hinblick auf die bisher erzielten Erkenntnisse zur Herkunft der Chlorat-Rückstände in Gemüsebaukulturen sehr wichtig.

4.5 Bewertung von Chlorat auf EU-Ebene

Für Wirkstoffe ohne Zulassung gilt nach Verordnung (EG) Nr. 396/2005 ein allgemeiner Pflanzenschutzmittelrückstands-Standardhöchstgehalt von 0,01 mg/kg Frischgewicht für Lebensmittel unabhängig von der Herkunft des Rückstands. Auf Grund der Nachweise von Chlorat in höheren Konzentrationen, befasst sich die Europäische Kommission bereits längere Zeit mit dem Thema. Die Europäische Behörde für Lebensmittelsicherheit (EFSA) hat im Juni 2015 eine Risikobewertung für Chlorat in Lebensmitteln veröffentlicht [30]. Darin wird für das chronische Risiko ein TDI (tolerierbare tägliche Aufnahmemenge, Tolerable Daily Intake) von 0,003 mg/kg Körpergewicht und für das akute Risiko ein ARfD (Akute Referenzdosis) von 0,036 mg/kg Körpergewicht genannt. Wegen der geänderten toxikologischen Einschätzung sind nach Mitteilung des Bundesministeriums für Ernährung und Landwirtschaft (BMEL) vom 26.06.2015 die vorläufigen Aktionswerte, die der Ständige Ausschuss den Mitgliedstaaten als Grundlage für Überwachungsmaßnahmen empfohlen hatte, nicht mehr anzuwenden sein. Stattdessen gilt der Höchstgehalt von 0,01 mg/kg unabhängig von der Herkunft des Rückstands und es ist unter Anwendung der ARfD von 0,036 mg/kg und von EFSA-PRIMO (pesticide residue intake model) im Einzelfall zu prüfen, ob darüber hinaus nach Verordnung (EG) Nr. 178/2002, Art. 14 [31] ein nicht sicheres Lebensmittel vorliegt. Die Kommission wird voraussichtlich zeitnah konkrete Höchstgehalte festsetzen, so dass die chronische Chlorat-Exposition minimiert und der ADI-Wert von allen Verzehrgruppen eingehalten wird.

Für Säuglingsnahrung gemäß Richtlinie 2006/125/EG und Richtlinie 2006/141/EG gilt weiterhin der in der Diätverordnung [32] umgesetzte Höchstgehalt von 0,01 mg/kg für das verzehrfertige Erzeugnis unabhängig von der Herkunft des Rückstands.

5. Literaturverzeichnis

- [1] Verordnung (EG) Nr. 396/2005 des Europäischen Parlaments und des Rates vom 23. Februar 2005 über Höchstgehalte an Pestizidrückständen in oder auf Lebens- und Futtermitteln pflanzlichen und tierischen Ursprungs und zur Änderung der Richtlinie 91/414/EWG des Rates. ABl. L 70 vom 16.03.2005.
- [2] Bloem, E. und Panten, K. (2014) Perchlorate in der Nahrungskette: Herkunft, Umweltverhalten und Toxikologie. Journal für Verbraucherschutz und Lebensmittelsicherheit 9:333-344.
- [3] Tafel, J. und Ströher-Kolberg, D. (2014) Fortführung der Chlorat-Untersuchungen: Befunde im Trinkwasser. Chemisches und Veterinäruntersuchungsamt Stuttgart. Internetbeitrag vom 10.12.2014.
http://www.cvuas.de/pub/beitrag.asp?subid=1&Thema_ID=5&ID=2000&lang=DE&Pdf=N (aufgerufen am 19.12.2014).
- [4] Alfredo, K., Adams, C., Eaton, A., Roberson, J.A. und Stanford, B. (2014) The Potential Regulatory Implications of Chlorate. American Water Works Association. Internetbeitrag vom März 2014.
<http://www.awwa.org/Portals/0/files/legreg/documents/2014AWWACHlorateBriefingPaper.pdf> (aufgerufen am 08.08.2014).
- [5] WHO food additives series 59 (2008) Acidified sodium chlorite. In: Safety evaluation of certain food additives and contaminants. Sixty-eighth meeting of the Joint FAO/WHO Expert Committee on Food Additives (JECFA). Geneva. S. 3-54.
<http://www.inchem.org/documents/jecfa/jecmono/v59je01.pdf> (aufgerufen am 10.08.2014).
- [6] Groos, U. (2009) Tagungsunterlagen Geisenheimer Veranstaltung „Desinfektion im Garten- und Weinbau“, Landesbetrieb Landwirtschaft Hessen (LLH), Bildungs- und Beratungszentrum "Gartenbau" - Fachgebiet 12.
- [7] Bund für Lebensmittelrecht und Lebensmittelkunde e.V. (2014) Rechtliche Bewertung zu Chlorat-Gehalten in pflanzlichen Lebensmitteln. E-Mail.
- [8] Kosola, K.A. und Bloom, A.J. (1996) Chlorate as a Transport Analog for Nitrate Absorption by Roots of Tomato. Plant Physiology 110(4):1293-1299.
- [9] European Commission, Health and Consumers Directorate (2013) Statement as regards the presence of perchlorate in food agreed by the Standing Committee of the Food Chain and Animal Health on 16 July 2013. Internetbeitrag.
http://ec.europa.eu/food/food/chemicalsafety/contaminants/statement-perchlorate_en.pdf (aufgerufen am 08.08.2014).
- [10] Hepperle, J., Wolheim, A., Kolberg, D., Wildgrube, C., Kaufmann-Horlacher, I., Anastasiades, M. und Scherbaum, E. (2013) Analysis of Perchlorate in Food Samples of Plant Origin Applying the QuPPE-Method and LC-MS/MS. Aspects of food control and animal health 2:1-16.
http://dl.dropboxusercontent.com/u/8384843/eBooks/cvuas_ejournal_201302.pdf (aufgerufen am 08.08.2014).
- [11] Bundesinstitut für Risikobewertung (2013) Gesundheitliche Bewertung von Perchloratfunden in Lebensmitteln. Stellungnahme Nr. 022/2013 des BfR vom 28. Juni 2013.
<http://www.bfr.bund.de/cm/343/gesundheitsliche-bewertung-von-perchloratfunden-in-lebensmitteln.pdf> (aufgerufen am 08.08.2014).
- [12] Laun, N., Krauthausen, H.J. und Wohanka, W. (2009) Desinfektion im Pflanzenbestand am Beispiel einer Chlordioxidbehandlung gegen *Xanthomonas campestris*. Tagungsunterlagen Geisenheimer Veranstaltung „Desinfektion im Garten- und Weinbau“, 20.03.2009.
- [13] Trierweiler, B. (2009): Qualitätserhaltung durch Nacherntebehandlung. Institut für Sicherheit und Qualität bei Obst und Gemüse, Max Rubner-Institut Karlsruhe. Tagungsunterlagen Geisenheimer Veranstaltung „Desinfektion im Garten- und Weinbau“, 20.03.2009.
- [14] Wohanka, W. (2009) Tagungsunterlagen Geisenheimer Veranstaltung „Desinfektion im Garten- und Weinbau“. Forschungsanstalt Geisenheim.

- [15] Wohanka, W. (2003) Hygiene in der Produktion: Wasser mit Chlordioxid entkeimen. DeGa 48:36-38.
- [16] Balaji R., Hatzinger, P.B, Böhlke, J.K., Sturchio, N.C., Andraski, B.J., Eckhardt, F.D. und Jackson, W.A. (2010) Natural Chlorate in the Environment: Application of a New IC-ESI/MS/MS Method with a Cl18O3-Internal Standard. Environmental Science & Technology 44(22):8429-8434.
- [17] Geyer, M. und Hassenberg, K. (2014) Wirken Chlorverbindungen oder Ozon bei der Möhrenwäsche gegen Mikroorganismen?
http://www.gb-profi.de/rlverlag_dli?pagelD=534 (aufgerufen am 08.08.2014).
- [18] Herppich, W., Huyskens-Keil, S. und Hassenberg, K. (2014) Impact of Ethanol Treatment on physiological and microbiological Properties of fresh white Asparagus (*Asparagus officinalis* L.) spears. Food Science and Technology. 57(1):156-164.
- [19] Kempkes, L. (2009) Desinfektion im Garten und Weinbau. Tagungsbeitrag MENNO CHEMIE-VERTRIEB GMBH. Tagungsunterlagen Geisenheimer Veranstaltung „Desinfektion im Garten- und Weinbau“, 20.03.2009.
- [20] Günther, K.R. (2009) Aktuelle Desinfektionstechnologie. Tagungsunterlagen Geisenheimer Veranstaltung „Desinfektion im Garten- und Weinbau“, 20.03.2009.
- [21] persönliche Mitteilung BOG (Bundesausschuss für Obst und Gemüse), 18.6.2014.
- [22] Frühschütz, L. (2014) Nur zur Orientierung - hier ist die Grenze. BioHandel 10:42-45.
- [23] Bundesministerium für Ernährung und Landwirtschaft (BMEL) (2015) Schreiben zum aktuellem Sachstand bezüglich neuer Referenzwerte für Perchlorat, 14.01.2015.
- [24] Chemisches und Veterinäruntersuchungsamt Stuttgart (2014) Mitteilung an das Ministerium für Ländlichen Raum und Verbraucherschutz Baden-Württemberg vom 10.04.2014.
- [25] Trinetta, V., Vaidya, N., Linton, R. und Morgan, M (2011) Evaluation of Chlorine Dioxide Gas Residues on Selected Food Produce. Journal of food science 76(1):11-15.
- [26] Tromballa, H.W. und Broda E. (1971) Das Verhalten von Chlorella fusca gegenüber Perchlorat und Chlorat. Archiv für Mikrobiologie 78(3):214-223.
- [27] Bund für Lebensmittelrecht und Lebensmittelkunde e.V. (2014) Stellungnahme "Chlorat-Funde in pflanzlichen Lebensmitteln" März 2014. Internetbeitrag
<http://www.blm.de/download/stellungnahme-chlorat-funde-in-pflanzlichen-lebensmitteln> (aufgerufen am 13.10.2014).
- [28] Bröcking, P. (2012) Desinfektionsnebenprodukte Chlorit, Chlorat, Bromat. Vortrag, Hygiene-Institut des Ruhrgebiets.
- [29] Hausmann, E. und Kramer, E. (1971) Verarbeitung von Chlorat zu Perchlorat und Chlordioxid. Chemie Ingenieur Technik 43(4):170-173.
- [30] Europäische Behörde für Lebensmittelsicherheit (EFSA) Stellungnahme „Chlorat in Lebensmitteln: Risiken für öffentliche Gesundheit“ vom 24. Juni 2015.
<http://www.efsa.europa.eu/de/press/news/150624a> (aufgerufen am 07.09.2015).
- [31] Verordnung (EG) Nr. 178/2002 des Europäischen Parlaments und des Rates vom 28. Januar 2002 zur Festlegung der allgemeinen Grundsätze und Anforderungen des Lebensmittelrechts, zur Errichtung der Europäischen Behörde für Lebensmittelsicherheit und zur Festlegung von Verfahren zur Lebensmittelsicherheit.
- [32] Verordnung über diätetische Lebensmittel (Diätverordnung) vom 20.06.1963, zuletzt geändert am 25.02.2014.
http://www.gesetze-im-internet.de/bundesrecht/di_tv/gesamt.pdf (aufgerufen am 07.09.2015).
- [33] Wolheim, A., Kolberg, D., Wildgrube, C. und Scherbaum, E. (2013) Neu entdeckt: Kontamination von pflanzlichen Lebensmitteln mit Perchlorat. Chemisches und Veterinäruntersuchungsamt Stuttgart. Internetbeitrag vom 20.06.2013, aktualisiert am 06.02.2014.
http://www.cvuas.de/pub/beitrag.asp?subid=1&Thema_ID=5&ID=1740&Pdf=No (aufgerufen am 08.08.2014).
- [34] Nagel, T. und Reetz, J. (2014) Abschlussbericht Fundaufklärung Perchlorat. Landwirtschaftliches Technologiezentrum Augustenberg. Internetbeitrag vom April 2014.
http://www.ltz-bw.de/pb/site/pbs-bw-new/get/documents/MLR.LEL/PB5Documents/ltz_ka/Untersuchungen/Pflanzliches%20Material%20Erntegut/Pflanzenschutzmittelwirkstoffe/R%C3%BCckst%C3%A4nde/Perchlorat

- [rat_DL/Abschlussbericht%20Fundaufkl%C3%A4rung%20Perchlorat.pdf](#) (aufgerufen am 08.08.2014).
- [35] Kaufmann-Horlacher, I., Scherbaum, E., Stroher-Kolberg, D. und Wildgrube, C. (2014) Herkunft unbekannt: Rückstände von Chlorat in pflanzlichen Lebensmitteln. Chemisches und Veterinäruntersuchungsamt Stuttgart. Internetbeitrag vom 10.03.2014, aktualisiert am 27.06.2014.
http://www.cvuas.de/pub/beitrag.asp?subid=1&Thema_ID=5&ID=1852&lang=DE&Pdf=N_o (aufgerufen am 08.08.2014).
- [36] Kaufmann-Horlacher, I., Ströher-Kolberg, D., Wildgrube, C. und Cerchia, G. (2014) Chlorat-Rückstände in Karotten: eine Spur führt zur Nacherntebehandlung mit gechlortem Wasser. Chemisches und Veterinäruntersuchungsamt Stuttgart. Internetbeitrag vom 10.03.2014.
http://www.cvuas.de/pub/beitrag.asp?ID=1851&subid=1&Thema_ID=5&lang=DE (aufgerufen am 08.08.2014).
- [37] Häfner, M. (1995) Über die Auslösung von hohen Pflanzenschutzmittel-Belastungen im Trinkwasser durch die Wasserwerke selbst. Gesunde Pflanzen 47(7):251-258.
- [38] Bundesinstitut für Risikobewertung (2014) Vorschläge des BfR zur gesundheitlichen Bewertung von Chloratrückständen in Lebensmitteln: Stellungnahme Nr. 028/2014 des BfR vom 12. Mai 2014. <http://www.bfr.bund.de/cm/343/vorschlaege-des-bfr-zur-gesundheitlichen-bewertung-von-chloratrueckstaenden-in-lebensmitteln.pdf> (aufgerufen am 08.08.2014).
- [39] Anastassiades, M., D. I. Kolberg, D.I., Eichhorn, E., Benkenstein, A., Lukačević, S., Mack, D., Wildgrube, C., Sigalov, I., Dörk, D. und Barth, A. (2013) Quick Method for the Analysis of Residues of numerous Highly Polar Pesticides in Foods of Plant Origin involving Simultaneous Extraction with Methanol and LC-MS/MS Determination (QuPPE-Method) - Version 7.1. EU Reference Laboratory for pesticides requiring Single Residue Methods (EURL-SRM). Internetbeitrag vom November 2013.
http://www.eurl-pesticides.eu/library/docs/srm/meth_QuPPE.pdf (aufgerufen am 08.08.2014).
- [40] Bloem, E. und Panten, K. (2014) Perchlorat (ClO_4^-) in der Nahrungskette. Journal für Verbraucherschutz und Lebensmittelsicherheit 9:877.
- [41] Bundesinstitut für Risikobewertung (2014) Vorschläge des BfR zur gesundheitlichen Bewertung von Chloratrückständen in Lebensmitteln. Stellungnahme Nr. 028/2014 des BfR vom 25.07.2014. <http://www.bfr.bund.de/cm/343/vorschlaege-des-bfr-zur-gesundheitlichen-bewertung-von-chloratrueckstaenden-in-lebensmitteln.pdf> (aufgerufen am 08.08.2014).
- [42] American Water Works Association (2014) The Potential Regulatory Implications of Chlorate - March 2014.
<http://www.awwa.org/Portals/0/files/legreg/documents/2014AWWACHlorateBriefingPaper.pdf> (aufgerufen am 10.08.2014).
- [43] Internetauftritt der Firma Lenntech BV: Water Treatment Solutions.
<http://www.lenntech.de/faq-clo2.htm> (aufgerufen am 08.08.2014).
- [44] persönliche Mitteilung Prof. Dr. U. Ludewig, Fachgebiet Ernährungsphysiologie der Kulturpflanzen, Universität Stuttgart-Hohenheim, 14.5.2014.
- [45] persönliche Mitteilung Labor Friedle, 18.7.2014.
- [46] Ständiger Ausschuss für Pflanzen, Tiere, Lebensmittel und Futtermittel (2015) Statement as regards the presence of perchlorate in food on 10 March 2015.
http://ec.europa.eu/food/food/chemicalsafety/contaminants/docs/statement_perchlorate_in_food_en.pdf (aufgerufen am 08.08.2015). <http://eur-lex.europa.eu/legal-content/DE/TXT/?uri=URISERV:l21289> (aufgerufen am 12.08.2015).