

Fundaufklärung Chlorat in Jungpflanzen

Zusatzbericht



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:

Matthias Inthachot

Tilo Lehneis

Dr. Jana Reetz

Dr. Mareile Zunker

Ref. 32 -

Pflanzenschutz - Ackerbau, Gartenbau

Dr. Thomas Nagel

Ref. 21 - Organische Analytik

Stand: August 2017

Inhaltsverzeichnis

IMPRESSUM	2
Tabellenverzeichnis	3
1. Einleitung	4
2. Was sind Chlorate? Wie ist der chemische Prozess für ihre Entstehung?....	7
3. Material und Methoden	8
3.1. Analysemethode	8
3.2. Jungpflanzenanzucht und weitere Kultivierung	8
3.3. Probenahme	8
4. Ergebnisse und Diskussion	9
4.1. Kopfsalat grün	9
4.2. Feldsalat	10
4.3. Basilikum	11
4.4. Rucola	12
5. Bewertung von Chlorat auf EU-Ebene	13
6. Fazit und Empfehlungen	15
7. Literaturverzeichnis	16

Tabellenverzeichnis

Tab. 1: Gegenüberstellung verschiedener Methoden zur Desinfektion von Produktionswasser im Rahmen der gartenbaulichen Produktion	6
Tab. 2: Proben Kopfsalat grün	9
Tab. 3: Proben Feldsalat	10
Tab. 4: Proben Basilikum	11
Tab. 5: Proben Rucola	12
Tab. 6: Ausschnitt aus Dokument SANCO-10684-2015 amending Annex III to Regulation (EC) No 396/2005 of the European Parliament and of the Council as regards maximum residue levels for chlorate in or on certain products - Entwurf	14

1. Einleitung

Der Einsatz von Chlordioxid-Anlagen im Rahmen der Jungpflanzenproduktion kann Einfluss auf erhöhte Chlorat-Werte in Jungpflanzen nehmen; dies zeigten Ergebnisse aus dem Fundaufklärungsprogramm 2015 [1]. Chlordioxid-Anlagen sind damit eine mögliche Eintragsquelle für Chlorat in pflanzliche Lebensmittel.

Da auf EU-Ebene bislang kein Rückstandshöchstgehalt (RHG) nach Art. 18 Abs.1 Buchstabe a der Verordnung (EG) Nr. 396/2005 für Chlorat festgesetzt wurde, gilt derzeit der allgemeine Wert von 0,01 mg/kg nach Art. 18 Abs.1 Buchstabe b der Verordnung (EG) Nr. 396/2005. Jungpflanzenbetrieben wird bis dahin empfohlen, alternative Desinfektionsverfahren in der Produktion von Jungpflanzen einzusetzen, wie z.B. die thermische Desinfektion bei 85 °C für 3 Minuten als ein bewährtes Standardverfahren bei der ganzjährigen Tomatenproduktion in inerten Substraten.

Um den Wasserbedarf bei der Jungpflanzenanzucht zu reduzieren, wird das Überschusswasser häufig wiederverwendet. Dies bietet sowohl ökonomische wie auch ökologische Vorteile, da der Frischwasserbedarf deutlich gesenkt werden kann und weder Kläranlagen noch Gewässer mit nährstoffreichem Restwasser belastet werden. Diese Wiederverwendung birgt allerdings die Gefahr der Verbreitung von Krankheitserregern innerhalb des Pflanzenbestandes und des gesamten Betriebes. Aus phytosanitären Gründen, insbesondere zur Vorbeugung gegen die Bakteriose *Xanthomonas campestris pv. campestris* in Kohl, wird in der Jungpflanzenanzucht deshalb häufig zur Desinfektion des Betriebswassers eine Chlordioxid-Anlage eingesetzt. Mit aufbereitetem Wasser aus der Chlordioxid-Anlage, die an das Bewässerungssystem am Betriebsstandort angeschlossen ist, werden die Jungpflanzen mit einem Gießwagen über Kopf bewässert. Die Ergebnisse der ersten Jungpflanzenuntersuchung ließen einen Rückschluss des Einsatzes der Chlordioxid-Anlage auf den Chlorat-Gehalt im Pflanzengewebe zu [1]. Es ist anzunehmen, dass die Chlorat-Gehalte im Pflanzengewebe einerseits auf die aktive Aufnahme von Chlorat über die Wurzeln und andererseits auf die Aufnahme/Anlagerung von Chlorat aus dem Gießwasser zurückzuführen sind. Zur Desinfektion von rückgewonnenem Wasser können aber auch andere Verfahren zum Einsatz kommen. Generell kann zwischen physikalischen und chemischen Verfahren unterschieden werden.

Nicht-chemische Verfahren haben sich vor allem in Kulturverfahren mit geringen Mengen an Rücklaufwasser bewährt. Bei größeren Rücklaufmengen bieten sich eher chemische Verfahren an. Folgende Möglichkeiten der Desinfektion kommen in Betracht [2]:

1. Thermische Desinfektion: Das Rücklaufwasser wird durch Erhitzen entkeimt. Hierbei sind Temperaturen von 95-97 °C für 30 Sekunden notwendig, geringere Temperaturen mit im Gegenzug verlängerter Einwirkdauer sind ebenfalls möglich. Hierdurch wird eine gute Wirkung gegen fast alle Pflanzenpathogene erzielt, allerdings unter großem Energieaufwand, was zu hohen laufenden Kosten führt (0,30 €/m³ Wasser). Die Investitionskosten für entsprechende Anlagen betragen rund 30.000 €.
2. Geringfügig höhere Investitionen sind für UV-Desinfektionsanlagen notwendig (35.000 €). Die UV-Bestrahlung ist weniger energieaufwändig (0,10 €/m³), erfordert aber intensivere Wartungsmaßnahmen. Die desinfizierende Wirkung ist nicht immer zufriedenstellend und wird durch Verunreinigungen und Nährstoffzusammensetzung des Wassers stark beeinflusst, macht damit also eine Vorbehandlung des Wassers absolut notwendig. Eine Weiterentwicklung stellt die Fotokatalyse mit UV dar. Hierbei werden durch UV-Strahlung an einer beschichteten Oberfläche freie Radikale generiert. Diese Methode ist noch in der Entwicklung.
3. Eine günstige Methode stellt die Langsamfiltration dar. Hierbei wird das Wasser über einen Schichtfilter geleitet. Eine biologisch aktive Oberfläche stellt sich mit der Zeit von alleine ein. Die Vorteile sind die relativ geringen Investitionskosten von rund 15.000 € und geringen Folgekosten. Dem stehen jedoch ein recht hoher Arbeitsaufwand sowie großer Flächenbedarf bei nicht immer gesicherter Wirkung (z.B. bei Nematoden oder Viren) entgegen. Eine bessere Wirkung wäre durch Ultrafiltration zu erzielen, deren Einsatz jedoch nicht wirtschaftlich wäre und daher keine Verbreitung gefunden hat.

Chemische Verfahren bieten die Besonderheit, dass die aktiven Substanzen teilweise länger aktiv bleiben und damit auch in der Kultur selbst wirken können. Einerseits wird dadurch die Verbreitung von Schaderregern innerhalb der Kultureinheiten (z.B. Ebbe-Flut-Tische) verhindert und auch die Rohrleitungen miterfasst und gereinigt, andererseits können bei unsachgemäßer Anwendung Kulturschäden die Folge sein. Auch bei den chemischen Methoden ist eine Vorfiltration empfehlenswert.

1. Die bekannteste Methode chemischer Wasserentkeimung ist die Chlorierung. Diese bietet nach moderaten Investitionskosten (30.000 €) eine vergleichsweise günstige Möglichkeit (0,10 €/m³) der Desinfektion. Sofern die entsprechenden Bedingungen wie beispielsweise der richtige pH-Wert eingehalten werden, kann eine recht gute Wirkung gegen Schaderreger (ausgenommen Dauerformen u. ä.) erzielt werden. Problematisch sind jedoch die relativ hohen Chlorgehalte sowie die mögliche Entstehung gesundheitsschädlicher Verbindungen (Chloramine, Trihalomethane (Chloroform)) bei der Reaktion mit Verunreinigungen [2].
2. Nicht mit der Chlorierung zu verwechseln ist der Einsatz von Chlordioxid. Das Chlordioxid wird durch Reaktion zweier Ausgangsstoffe – meist vor Ort – hergestellt und stellt selbst das Oxidationsmittel dar. Eine Bildung von sogenanntem „freien Chlor“ wie bei der Chlorierung findet nicht statt. Dadurch können auch nicht die entsprechenden Substanzen wie Trichlormethan oder Chloramine entstehen. Weitere Vorteile stellen die geringeren notwendigen Chlormengen und die pH-Wert-unabhängige Wirkung dar. Mit Investitionskosten von 20.000 € und laufenden Kosten von unter 0,10 €/m³ Wasser bieten sich auch finanzielle Vorteile. Die Wirkung ist meist zufriedenstellend (außer gegen Dauerformen), außerdem führt der Einsatz zu einer Sauerstoffanreicherung des Wassers, was positive Effekte auf das Wurzelwachstum der Pflanzen haben kann. Das Verfahren wird auch zur Trinkwasserentkeimung eingesetzt.
3. Eine deutlich kostenintensivere Methode (rund 60.000 €) ist die Desinfektion durch Ozon. Die Wirkung ist in der Regel gut, allerdings muss das Ozon vor Verwendung wieder aus dem Wasser entfernt werden, dadurch sind keine Effekte auf Krankheitserreger direkt auf der Kulturfläche zu erwarten.
4. Eine weitere, relativ neue Möglichkeit besteht in der Anwendung von Wasserstoffperoxid. Dieses erzielt eine sehr gute Wirkung, allerdings muss der Einsatz gut gesteuert werden, da sonst mit Pflanzenschäden zu rechnen ist.
5. Im Trinkwasserbereich wird mittlerweile die sogenannte UVOX-Methode angewandt. Dies ist die Kombination von UV-Bestrahlung mit einem Oxidationsmittel. Ob der Einsatz im gartenbaulichen Bereich möglich ist, muss sich noch zeigen.
6. Eine günstige Möglichkeit zur Desinfektion bildet die Ionisation mit Kupfer oder Silber (10.000 €, <0,10 €/m³). Es werden Kupfer- oder Silber-Ionen eingebracht, wodurch Krankheitserreger abgetötet werden. Es ist allerdings eine längere Einwirkzeit erforderlich und die Wirkung wird durch den Leitwert des Wassers beeinflusst. Die zugegebenen Ionen verbleiben im Gießwasser und können bei Kupfer auf die Düngung angerechnet werden.

Tab. 1: Gegenüberstellung verschiedener Methoden zur Desinfektion von Produktionswasser im Rahmen der gartenbaulichen Produktion

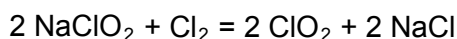
Methode	Vorteile	Nachteile	Kosten
Thermisch	gute Wirkung	hoher Energieaufwand	30.000 €
UV-Bestrahlung	gute Wirkung	hoher Wartungsaufwand, Vorbehandlung (Filterung) erforderlich, da sonst störungsanfällig bzw. unsichere Wirkung	35.000 €
Fotokatalyse mit UV	energiesparend	keine Erfahrungen	
Langsamfiltration	günstig, einfach	hoher Platzbedarf, Wirkung nicht immer gesichert	15.000 €
Ultrafiltration		teuer, daher keine Anwendung	
Chlorierung	günstig, gute Wirkung außer gegen Dauerformen, Wirkung auch im Bestand	eventuell problematische Reaktionsprodukte (Chloroform, Chloramine), abhängig vom pH-Wert, höherer Chlorgehalt	30.000 €
Chlordioxid	geringerer Chlorgehalt, günstig, gute Wirkung außer gegen Dauerformen, Sauerstoffanreicherung, keine kritischen Reaktionsprodukte, Wirkung auch im Bestand, Flächen-/ Materialdesinfektion möglich	seit 2015 Erkenntnisse über Rückstände von Chlorat im Ernteprodukt	20.000 €
Ozon	gute Wirkung, keine Rückstände	teuer, keine Wirkung auf der Fläche, Entfernung nach Behandlung notwendig	60.000 €
UVOX	gute Wirkung	keine Erfahrungen	
Wasserstoffperoxid	gute Wirkung	sorgsamer Umgang, da ansonsten Pflanzenschäden, keine Erfahrungen	
Kupfer-/ Silber-Ionisation	gute Wirkung, günstig, Wirkung auch im Bestand	abhängig vom Leitwert, lange Einwirkzeit erforderlich, Kupfer bzw. Silber verbleibt im Wasser	10.000 €

2. Was sind Chlorate?

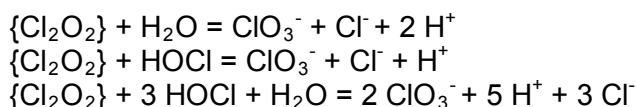
Wie ist der chemische Prozess für ihre Entstehung?

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. 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 gemeint, das Gegenstand der analytischen Nachweise in den Lebensmitteln war.

Heutzutage bilden Reaktionen in wässrigen Medien sowie der Umgang und die Lagerung von Chemikalien zur Trinkwasserbehandlung die Haupteintragsquelle für Kontaminationen mit Chlorat [3; 4]. Ebenso kann der Einsatz von Chloraten (chlorfrei setzenden Chemikalien) in der Zellstoff-, Papier- und Textilindustrie als Bleichmittel zu einer Umweltbelastung 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. Dabei 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^-):

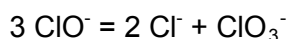


Bei dem Chlorit-Salzsäure-Verfahren wird Chlordioxid aus Natriumchlorid und Salzsäure hergestellt. Nebenprodukte dieser Reaktion sind Kochsalz und Wasser:



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 durch Verwendung von belastetem Trinkwasser oder durch Einsatz der Chlorierung bei der Wasseraufbereitung aus phytosanitären Gründen im Betrieb Belastungen mit Chlorat verursacht werden.

Daraus lässt sich eine Notwendigkeit für die Festlegung und Erarbeitung eines Grenzwertes ableiten, der alle Anwendungsgebiete abdecken sollte [7]. Als ein wesentlicher Eintragspfad in Pflanzen kommt verwendetes Wasser - auch Trinkwasser - in Frage. Trinkwasseruntersuchungen des CVUA Stuttgart im Jahr 2014 in Baden-Württemberg ergaben Belastungen mit bis zu 0,10 mg/l Chlorat [3]. Dieser bereits im Trinkwasser vorhandene Gehalt an Chlorat kann – auch in der Kombination mit weiteren Desinfektionsmaßnahmen – zu entsprechenden Chlorat-Gehalten im Pflanzengewebe führen.

3. Material und Methoden

3.1. Analysemethode

Zur Bestimmung von Chlorat in pflanzlichem Material und Böden eignet sich die Multi-Wirkstoffmethode für polare Pflanzenschutzmittelwirkstoffe (QuPPE-Methode) des EU-Referenzlabors für Einzelbestimmungsmethoden [6]. 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. Die Bestimmung von Chlorat mit LC-MS/MS ist im direkten Vergleich zu Perchlorat deutlich weniger empfindlich. Es resultiert daraus eine höhere Bestimmungsgrenze, die auf auf starke Matrixeffekte zurückzuführen ist. Die Bestimmungsgrenze wird bei jeder Probenserie neu bestimmt. Für die Analysen der hier zugrunde liegenden Proben stellte sich heraus, dass die Bestimmungsgrenze für pflanzliches Material bei 0,075 mg/kg, bei Boden und Wasser bei 0,005 mg/kg lag. Damit fiel die Bestimmungsgrenze für Wasser und Boden aufgrund geringerer Matrixeffekte niedriger aus als bei pflanzlicher Matrix. Je nach Matrixeinfluss kann die Bestimmungsgrenze z. T. auch über dem RHG für einzelne Matrices liegen.

Die Kalibrierung erfolgte mittels externer Matrix-angepasster Standardlösungen. Es wurden Einfachbestimmungen durchgeführt.

3.2. Jungpflanzenanzucht und weitere Kultivierung

Für den Versuch wurden in einem Praxisbetrieb unter praxisüblichen Kulturbedingungen zwei Sätze an Jungpflanzen von Rucola (Sorte 'Gracia'), Feldsalat (Sorte 'Cirilla RZ'), Kopfsalat grün (Sorte 'Carasco RZ') und Basilikum (Sorte 'Genoveser') herangezogen.

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

Am Standort 2 wurden die Jungpflanzen mit Chlordioxid-haltigem Wasser bewässert. Die Anzucht der Jungpflanzen dauerte drei Wochen.

Die Jungpflanzen wurden im vermarktungsfähigen Entwicklungsstadium vom Jungpflanzenproduzenten bereitgestellt und im Forschungsgewächshaus des LTZ Augustenberg auf Tischen mit einem Metallgitter aufgestellt, so dass das überschüssige Gießwasser abfließen und zu keiner Chlorat-Belastung führen konnte. Die weitere Kultivierung der Pflanzen erfolgte bis zum Erreichen des kulturspezifischen Erntestadiums unter Verwendung Chlorat-freien Wassers.

3.3. Probenahme

Mit Erreichen des kulturspezifischen Erntestadiums wurde eine Mischprobe je Variante erstellt. Das Probevolumen umfasste >500 g Frischmasse. Im Anschluss an die Homogenisierung der Frischmasse wurden drei Teilmengen entnommen und entsprechend der unter 3.1. beschriebenen Methode auf Chlorat-Rückstände analysiert.

4. Ergebnisse und Diskussion

4.1. Kopfsalat grün

Bei Kopfsalat grün führte die Behandlung mit Chlordioxid-haltigem Wasser im Jungpflanzenstadium zu Rückständen im Substrat (MW: 0,034 mg/kg) bzw. im Pflanzengewebe (MW: 3,19 mg/kg). Zum Zeitpunkt der Erntereife (BBCH 49) lagen die Rückstände im Pflanzengewebe unter der Bestimmungsgrenze (<0,075 mg/kg). Die Konzentrationsabnahme ist im Zusammenhang mit der Zunahme an Pflanzengewebe und einer weiterhin ausbleibenden Chlorat-Exposition zu sehen.

Der für Annex III der Verordnung (EG) Nr. 396/2005 vorgeschlagene Rückstandshöchstgehalt für Chlorat in Kopfsalat (Code 0251020 Lettuces) beträgt 0,3 mg/kg. Nach dem derzeitigen Kenntnisstand kann der Rückstandshöchstgehalt für Chlorat in Kopfsalat zum Erntezeitpunkt eingehalten werden, sofern die an die Jungpflanzenanzucht anschließende Kultivierung ohne eine weitere Chlorat-Exposition (Wasser, Düngemittel) erfolgt.

Tab. 2: Proben Kopfsalat grün

Kopfsalat		Entwicklungsstadium	Chlorat [mg/kg]
ohne Chlordioxid	Erde	Jungpflanze	<0,005
			<0,005
			<0,005
	Blattmasse	Jungpflanze	<0,075
			<0,075
			<0,075
mit Chlordioxid	Erde	Jungpflanze	0,024
			0,038
			0,04
	Blattmasse	Jungpflanze	3,54
			2,95
			3,09
Erntereife		<0,075	
		<0,075	
		<0,075	

4.2. Feldsalat

Bei Feldsalat führte die Behandlung mit Chlordioxid-haltigem Wasser im Jungpflanzenstadium zu Rückständen im Substrat (MW: 0,046 mg/kg) bzw. im Pflanzengewebe (MW: 4,60 mg/kg). Zum Zeitpunkt der Erntereife (BBCH 49) lagen die Rückstände im Pflanzengewebe im Durchschnitt bei 0,82 mg/kg. Die Konzentrationsabnahme ist im Zusammenhang mit der Zunahme an Pflanzengewebe und einer weiterhin ausbleibenden Chlorat-Exposition zu sehen.

Der für Annex III der Verordnung (EG) Nr. 396/2005 vorgeschlagene Rückstandshöchstgehalt für Chlorat in Feldsalat (Code 0251010 Lamb's lettuces/corn salads) beträgt 0,06 mg/kg. Nach dem derzeitigen Kenntnisstand kann der Rückstandshöchstgehalt für Chlorat in Feldsalat – auch unter Chlorat-freier Weiterkultivierung – zum Erntezeitpunkt nicht eingehalten werden. Der Zeitraum zwischen Jungpflanzen-Behandlung und Ernte ist vergleichsweise kurz.

Tab. 3: Proben Feldsalat

Feldsalat		Entwicklungsstadium	Chlorat [mg/kg]
ohne Chlordioxid	Erde	Jungpflanze	<0,005
			<0,005
			<0,005
	Blattmasse	Jungpflanze	<0,075
			<0,075
			<0,075
mit Chlordioxid	Erde	Erntereife	<0,075
			<0,075
			<0,075
	Blattmasse	Jungpflanze	0,056
			0,035
			0,046
Blattmasse	Jungpflanze	4,93	
		4,65	
		4,23	
Blattmasse	Erntereife	0,866	
		0,714	
		0,87	

4.3. Basilikum

Die Ergebnisse der Basilikum-Proben sind nicht eindeutig auswertbar; eine Verwechslung der Proben (Erntereife ohne Chlordioxid und Erntereife mit Chlordioxid) ist naheliegend.

Bei Basilikum führte die Behandlung mit Chlordioxid-haltigem Wasser im Jungpflanzenstadium zu keinen Rückständen im Substrat (<0,005 mg/kg). Unter dieser Annahme könnte ein vergleichbares Chlorat-Abbauverhalten wie bei Kopf- und Feldsalat angenommen werden, d.h. bei Verwendung Chlorat-freien Wassers im Rahmen der Weiterkultivierung zeichnen sich abnehmende Chlorat-Konzentrationen im Verlauf des Pflanzenwachstums im Pflanzengewebe ab (Jungpflanze MW: 5,53 mg/kg; Erntereife MW: 0,42 mg/kg). Die Konzentrationsabnahme ist im Zusammenhang mit der Zunahme an Pflanzengewebe und einer weiterhin ausbleibenden Chlorat-Exposition zu sehen.

Der für Annex III der Verordnung (EG) Nr. 396/2005 vorgeschlagene Rückstandshöchstgehalt für Chlorat in Basilikum (Code 0256080 Basil and edible flowers) beträgt 0,6 mg/kg. Nach dem derzeitigen Kenntnisstand könnte der Rückstandshöchstgehalt für Chlorat in Basilikum zum Erntezeitpunkt eingehalten werden, sofern die an die Jungpflanzenanzucht anschließende Kultivierung ohne eine weitere Chlorat-Exposition (Wasser, Düngemittel) erfolgt.

Tab. 4: Proben Basilikum

Basilikum		Entwicklungsstadium	Chlorat [mg/kg]
ohne Chlordioxid	Erde	Jungpflanze	<0,005
		Jungpflanze	<0,005
		Jungpflanze	<0,005
	Blattmasse	Jungpflanze	<0,075
		Jungpflanze	<0,075
		Erntereife	<0,075
mit Chlordioxid	Erde	Jungpflanze	0,405
		Jungpflanze	0,412
		Jungpflanze	0,43
	Blattmasse	Jungpflanze	<0,005
		Jungpflanze	<0,005
		Jungpflanze	<0,005
Blattmasse	Jungpflanze	5,4	
	Jungpflanze	5,48	
	Jungpflanze	5,71	
Blattmasse	Erntereife	<0,075	
	Erntereife	<0,075	
	Erntereife	<0,075	

4.4. Rucola

Bei Rucola führte die Behandlung mit Chlordioxid-haltigem Wasser im Jungpflanzenstadium zu keinen Rückständen im Substrat (<0,010 mg/kg), jedoch im Pflanzengewebe (MW: 4,16 mg/kg). Zum Zeitpunkt der Erntereife (BBCH 49) lagen die Rückstände im Pflanzengewebe im Durchschnitt bei 0,22 mg/kg.

Die nachgewiesenen Rückstände im Pflanzengewebe bei Rucola-Jungpflanzen aus der Kontroll-Variante (MW: 0,78 mg/kg) werden im Zusammenhang mit der Applikationsform (Gießwagen) gesehen. Eine Teilflächenapplikation ist hierbei nur durch das Abschalten einzelner Düsen möglich. Gegebenenfalls wurden die Kontroll-Jungpflanzen aus diesem Grund versehentlich mitbehandelt. Gleichzeitig zeigen die Ergebnisse aus der Kontrolle deutlich, dass die Chlorat-Rückstände im Pflanzengewebe bis zur Erntereife reduziert sind (<0,075 mg/kg). Die Konzentrationsabnahme ist im Zusammenhang mit der Zunahme an Pflanzengewebe und einer weiterhin ausbleibenden Chlorat-Exposition zu sehen.

Der für Annex III der Verordnung (EG) Nr. 396/2005 vorgeschlagene Rückstandshöchstgehalt für Chlorat in Rucola (Code 0251060 Roman rocket/rucola) beträgt 0,06 mg/kg. Nach dem derzeitigen Kenntnisstand kann der Rückstandshöchstgehalt für Chlorat in Rucola – auch unter Chlorat-freier Weiterkultivierung – zum Erntezeitpunkt nicht eingehalten werden. Der Zeitraum zwischen Jungpflanzen-Behandlung und Ernte ist vergleichsweise kurz.

Tab. 5: Proben Rucola

Rucola	Entwicklungsstadium		Chlorat [mg/kg]
ohne Chlordioxid	Erde	Jungpflanze	<0,005
		Jungpflanze	<0,005
	Blattmasse	Jungpflanze	0,738
		Jungpflanze	0,863
		Jungpflanze	0,75
		Erntereife	<0,075
Erntereife	<0,075		
Erntereife	<0,075		
mit Chlordioxid	Erde	Jungpflanze	<0,010
		Jungpflanze	<0,010
		Jungpflanze	<0,010
	Blattmasse	Jungpflanze	5,14
		Jungpflanze	3,86
		Jungpflanze	3,48
Erntereife	Erntereife	0,214	
	Erntereife	0,204	
			0,232

5. Bewertung von Chlorat auf EU-Ebene

Für Wirkstoffe ohne Zulassung gilt nach Verordnung (EG) Nr. 396/2005 ein allgemeiner Rückstandshöchstgehalt (RHG) von 0,01 mg/kg Frischgewicht für Lebensmittel, unabhängig von der Herkunft des Rückstands. Aufgrund der Nachweise von Chlorat in höheren Konzentrationen in Lebensmitteln befasst sich die EU-Kommission mit diesem Thema. Die Europäische Behörde für Lebensmittelsicherheit (EFSA) hat im Juni 2015 eine Risikobewertung für Chlorat in Lebensmitteln veröffentlicht [7]. 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 eine ARfD (Akute Referenzdosis) von 0,036 mg/kg Körpergewicht genannt. Wegen der geänderten toxikologischen Bewertung 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. Stattdessen gilt der allgemeine Höchstgehalt von 0,01 mg/kg unabhängig von der Herkunft des Rückstands. Es ist unter Anwendung der ARfD von 0,036 mg/kg Körpergewicht und von EFSA-PRIMo (pesticide residue intake model) im Einzelfall zu prüfen, ob darüber hinaus ein nicht sicheres Lebensmittel nach Art. 14 der Verordnung (EG) Nr. 178/2002 vorliegt [8]. Die Kommission wird voraussichtlich konkrete Höchstgehalte festsetzen, so dass die chronische Chlorat-Exposition minimiert und der TDI-Wert von allen Verzehrgruppen eingehalten werden kann. Für Säuglingsnahrung gemäß Richtlinie 2006/125/EG und Richtlinie 2006/141/EG gilt weiterhin der in der nationalen Diätverordnung [9] umgesetzte Höchstgehalt von 0,01 mg/kg für das verzehrfertige Erzeugnis, unabhängig von der Herkunft des Rückstands.

Seit 2015 steht auf EU-Ebene der Entwurf des Dokuments *SANCO-10684-2015 amending Annex III to Regulation (EC) No 396/2005 of the European Parliament and of the Council as regards maximum residue levels for chlorate in or on certain products* als Diskussionsgrundlage zur Verfügung. Dieses Dokument *SANCO-10684-2015* wurde bislang jedoch nicht verabschiedet.

Tab. 6: Ausschnitt aus Dokument SANCO-10684-2015 amending Annex III to Regulation (EC) No 396/2005 of the European Parliament and of the Council as regards maximum residue levels for chlorate in or on certain products - Entwurf

	WORKING DOCUMENT	
	SANTE 10684/2015 Rev0	
	[AnnexIIIA]	
	Pesticide residues and maximum residue levels (mg/kg)	
Code number	Groups and examples of individual products to which the MRLs apply (a)	Chlorate (chlorates (including Mg, Na and K chlorates), expressed as chlorate)
0250000	Leaf vegetables, herbs and edible flowers	
0251000	(a) lettuces and salad plants	
0251010	Lamb's lettuces/corn salads	0.06
0251020	Lettuces	0.3
0251030	Escaroles/broad-leaved endives	0.06
0251040	Cresses and other sprouts and shoots	0.06
0251050	Land cresses	0.06
0251060	Roman rocket/rucola	0.06
0251070	Red mustards	0.06
0251080	Baby leaf crops (including brassica species)	0.06
0251990	Others	0,06
0256000	(f) herbs and edible flowers	0.6
0256010	Chervil	
0256020	Chives	
0256030	Celery leaves	
0256040	Parsley	
0256050	Sage	
0256060	Rosemary	
0256070	Thyme	
0256080	Basil and edible flowers	
0256090	Laurel/bay leave	
0256100	Tarragon	
0256990	Others	

6. Fazit und Empfehlungen

Das 2014 in Baden-Württemberg durchgeführte Fundaufklärungsprogramm hat verschiedene Eintragspfade für Chlorat-Belastungen in pflanzlichen Lebensmitteln aufgezeigt. Chlorat-Gehalte in verschiedenen Gemüsekulturen waren bei den Vor-Ort-Beprobungen ausgewählter Betriebe auf den Einsatz von Düngemitteln, auf eine Grundbelastung bei dem verwendeten Trinkwasser sowie auf Desinfektionsmaßnahmen im Rahmen der Produktion zurückzuführen [1]. Auf die zeitweise Chlorierung von Trinkwasser aufgrund von hygienischen Vorgaben durch die Trinkwasserwerke haben die Produktionsbetriebe von Gemüsekulturen keinen Einfluß. Die Chlorat-Belastung von Trinkwasser, welches in der gartenbaulichen Produktion zum Einsatz kommt, wurde auch im Rahmen der Chlorat-Untersuchungen des CVUA Stuttgart dargestellt [3]. Auch wenn es in Gartenbaubetrieben nach bisherigem Kenntnisstand zu einem Verschnitt von Wasser verschiedener Herkünfte und Qualitäten kommt, so ist es den Produktionsbetrieben u.E. nicht möglich, bei Wasser als Hauptproduktionsmittel eine Chlorat-Belastung zu vermeiden.

Im Rahmen der vorliegenden Untersuchungen wurde deutlich, dass der Einsatz von Desinfektionsanlagen einen zusätzlichen Einfluss auf die Chlorat-Belastung in pflanzlichen Lebensmitteln haben kann. Der Rückstandshöchstgehalt (RHG in mg/kg) für Chlorat im Kopfsalat zum Erntezeitpunkt konnte eingehalten werden. Die RHGe für Feldsalat, Basilikum und Rucola wurden teilweise überschritten. Eintrittspfad war im vorliegenden Fall die Behandlung mit Chlordioxid-haltigem Wasser in Form einer Chlordioxid-Anlage im Jungpflanzenstadium. Diese Maßnahme wird aus phytosanitären Gründen zur Vermeidung von z.B. Bakterienkrankheiten durchgeführt. Aufgrund der kurzen Kulturdauer konnten diese Rückstände nur zum Teil im Pflanzengewebe reduziert werden. Die Ergebnisse des Zusatzberichtes zeigen, dass bei Feldsalat und Rucola nach derzeitigem Ergebnisstand die auf EU-Ebene diskutierten Rückstandshöchstgehalte für Chlorat nicht eingehalten werden können.

Die Aufarbeitung von Betriebswässern - insbesondere in der Jungpflanzenproduktion - ist aus produktions- und hygienetechnischen Aspekten erforderlich. Hierzu stehen verschiedene Maßnahmen zur Verfügung, die sich im Hinblick auf die Wirksamkeit, aber auch auf die Investitionskosten unterscheiden. Solange keine konkreten Rückstandshöchstgehalte für Chlorat auf EU-Ebene festgesetzt sind (siehe Entwurf Dokument *SANCO-10684-2015*), ist es für Betriebe, die eine Chlordioxid-Anlage bei der Bewässerung einsetzen, empfehlenswert, Kulturen mit kurzer Produktionszeit (z.B. Rucola oder Feldsalat) vom Gießen mit aufbereitetem Wasser auszunehmen. Dies kann beispielsweise über eine Teilbreitenschaltung am Gießwagen erfolgen. Zudem könnte der Jungpflanzenproduzent, ableitend aus den o.g. Ergebnissen, weiterführend durch regelmäßige betriebseigene Qualitätskontrollen die Chloratgehalte in Gemüsejungpflanzen ermitteln.

Die Ergebnisse beziehen sich auf einen Betrieb. Für eine repräsentative, statistisch auswertbare Gesamtbewertung wäre ein umfassenderes Untersuchungsprogramm in mehreren Betrieben erforderlich.

7. Literaturverzeichnis

- [1] Zunker, M., Reetz, J., Lehneis, T. et al. (2015) Fundaufklärung Chlorat - Abschlussbericht. Hrsg.: Landwirtschaftliches Technologiezentrum Augustenberg. Internetbeitrag vom September 2015. 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%20und%20Chlorat_DL/Fundaufkl%C3%A4rung%20Chlorat%20-%20Abschlussbericht%202015.pdf (aufgerufen am 04.07.2017).
- [2] Wohanka, W., Domke, O. und Schmidt, J. (2015) KTBL-Arbeitsblatt – Entkeimung von Nährlösung oder Gießwasser – Verfahren Einsatzbereiche und Bewertung. <https://www.ktbl.de/shop/produktkatalog/show/Product/26738/> (aufgerufen am 04.07.2017).
- [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 04.07.2017).
- [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 04.07.2017).
- [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 04.07.2017).
- [6] EU Reference Laboratory for pesticides requiring Single Residue Methods (EURL-SRM): 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 8.1, March 2015. http://www.eurl-pesticides.eu/library/docs/srm/meth_QuPPE.pdf (aufgerufen am 04.07.2017).
- [7] 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 04.07.2017).
- [8] 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. http://www.bfr.bund.de/cm/343/2002_178_de_efsa.pdf (aufgerufen am 04.07.2017).
- [9] 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 04.07.2017).