

Risikobewertung von Kupfer für Verbraucher auf Basis von Monitoringdaten

Britta Michalski

Bundesinstitut für Risikobewertung (BfR)

britta.michalski@bfr.bund.de

1. Einleitung

Kupfer ist natürlicher Bestandteil der Erdkruste und damit auch landwirtschaftlich genutzter Böden. Aus dem Boden können Kupfersalze von Pflanzen aufgenommen werden und auf diesem Wege in pflanzliche Lebens- und Futtermittel gelangen. Kupfer ist für Pflanzen, für Tiere und für den Menschen ein essentielles Spurenelement, das in vielen Enzymen und Proteinen benötigt wird. Für die Versorgung mit Kupfer gibt es optimale Bereiche, während sich eine Kupferunterversorgung ebenso nachteilig auswirkt wie eine Kupferübersorgung. Um einer Unterversorgung entgegenzuwirken, wird Kupfer bei Bedarf Futtermitteln für landwirtschaftliche Nutztiere zugesetzt. Für eine ausreichende Kupferversorgung von landwirtschaftlichen Nutzpflanzen werden kupferhaltige Mineraldünger eingesetzt. Kupfer kann auch über Gülle (vor allem Schweinegülle) und Klärschlämme, die ebenfalls zu Zwecken der Düngung verwendet werden, auf landwirtschaftliche Flächen gelangen. In Bezug auf zulässige Kupferkonzentrationen in Klärschlämmen wird die Klärschlammverordnung zum 01.01.2015 von der Düngemittelverordnung¹ abgelöst.

Kupfer dient zudem seit langer Zeit als Pflanzenschutzmittel. Kupferpräparate werden in zahlreichen landwirtschaftlichen Kulturen gegen Pilzkrankheiten eingesetzt, so beispielsweise gegen Schorf in Äpfeln, gegen Kraut- und Knollenfäule in Kartoffeln oder gegen Falschen Mehltau in Hopfen oder Wein. Im ökologischen Landbau sind in den meisten Kulturen die ausgebrachten Reinkupfermengen pro Jahr nicht höher als 3 kg/ha, im ökologischen Hopfenbau sind es bis zu 4 kg/ha. Zugelassen sind in Deutschland und anderen europäischen Ländern zum Teil aber noch höhere Gesamtaufwandmengen je Kultur und Jahr. Die Zulassung unterscheidet nicht zwischen ökologischem und konventionellem Anbau.

2. Exposition von Verbrauchern gegenüber Kupfer

Verbraucher nehmen Kupfer über Lebensmittel auf. Bei Lebensmitteln pflanzlichen Ursprungs werden hohe Kupfergehalte besonders für Nüsse (13-37 mg/kg), Kakao-pulver (38 mg/kg), Ölsaaten (12-17 mg/kg), Hülsenfrüchte (6-8 mg/kg), Weizenkeime (17 mg/kg) und Weizenkleie (13 mg/kg) berichtet.² Zu den besonders kupferreichen Lebensmitteln tierischen Ursprungs zählen vor allem Leber (Kalbsleber: 55 mg/kg), Niere (4-8 mg/kg), Garnelen (11 mg/kg) und einige Käsearten (13 mg/kg).²

Ein weiterer wichtiger Expositionspfad ist die Aufnahme über das Trinkwasser. Zulässig sind in Deutschland nach Trinkwasserverordnung Gehalte von bis zu 2 mg/L im Trinkwasser.³ Damit werden die Vorgaben der EU-Richtlinie 98/83/EG⁴ umgesetzt. Hohe Kupfergehalte im Trinkwasser werden insbesondere dann beobachtet,

¹ Verordnung über das Inverkehrbringen von Düngemitteln, Bodenhilfsstoffen, Kultursubstraten und Pflanzenhilfsmitteln (Düngemittelverordnung - DüMV) vom 5. Dezember 2012 (BGBl. I S. 2482)

² Der kleine Souci – Fachmann – Kraut: Lebensmitteltabelle für die Praxis, Hrsg. Deutsche Forschungsanstalt für Lebensmittelchemie, Wiss. Verlagsgesellschaft mbH, Stuttgart, 3. Auflage 2004

³ Verordnung über die Qualität von Wasser für den menschlichen Gebrauch (Trinkwasserverordnung - TrinkwV 2001) in der Fassung der Bekanntmachung vom 2. August 2013 (BGBl. I S. 2977)

⁴ Richtlinie 98/83/EG des Rates vom 3. November 1998 über die Qualität von Wasser für den menschlichen Gebrauch, Amtsblatt der Europäischen Gemeinschaften, L 330/32, 05.12.1998

wenn Trinkwasserleitungen aus Kupfer an ihrer Innenseite eine zu dünne Kalkschicht aufweisen, was in kalkarmen Gebieten der Fall sein kann und/oder bei Trinkwasser mit relativ niedrigem pH-Wert (< 7,4). Wenn der pH-Wert des Wassers mindestens 7,8 beträgt, wird der Grenzwert für Kupfer fast immer eingehalten.⁵ Kupferhaltige Nahrungsergänzungsmittel spielen in Deutschland eine untergeordnete Rolle.

Kupfer ist auch Bestandteil einiger Biozidprodukte (Desinfektionsmittel, Schutzmittel und Antifouling-Produkte), wobei diese in Hinblick auf eine mögliche Verbrauchereexposition nach bisherigem Kenntnisstand von geringer Bedeutung sind.

3. Empfohlene Kupferaufnahme

Schätzwerte für eine angemessene Zufuhr von Kupfer hat die Deutsche Gesellschaft für Ernährung e.V. veröffentlicht. Danach wird für Jugendliche (ab 15 Jahre) und Erwachsene eine Kupferzufuhr von 1,0-1,5 mg/Tag als angemessen angesehen, bei Säuglingen und Kleinkindern liegen die empfohlenen Gehalte entsprechend niedriger.⁶

Als sichere Gesamttageszufuhr (Tolerable Upper Intake Level) werden vom Scientific Committee on Food (SCF) der EFSA die folgenden Kupfer-Aufnahmemengen angesehen: bei einem Lebensalter von 1-3 Jahren 1 mg/Tag, bei 4- bis 6-jährigen Kindern 2 mg/Tag, bei 7- bis 10-jährigen 3 mg/kg, bei 11- bis 17-jährigen 4 mg/Tag und bei Erwachsenen 5 mg/Tag.⁷

Die für die Bundesrepublik Deutschland vorliegenden Daten zur Aufnahme von Kupfer weisen darauf hin, dass bei sonst gesunden Personen nicht mit einer unzureichenden Versorgung mit dem Spurenelement Kupfer zu rechnen ist. Aufgrund der guten Versorgungslage der hiesigen Bevölkerung mit Kupfer und der Tatsache, dass die 97,5-Perzentile der Gesamt-Kupferaufnahme für alle Altersgruppen eng bei den vom SCF genannten Upper Intake Levels liegt, sollte bei herkömmlichen Lebensmitteln des allgemeinen Verzehrs wie bisher auf eine Anreicherung mit Kupfer verzichtet werden. Ein Zusatz von Kupfer zu Nahrungsergänzungsmitteln wird ebenfalls nicht empfohlen.⁸

⁵ Frage- und Antwortkatalog zu Kupfer im Trinkwasser (Stand: 30. April 2013) auf der Internetseite des Ministerium für Soziales, Gesundheit, Wissenschaft und Gleichstellung des Landes Schleswig-Holstein, http://www.schleswig-holstein.de/MSGWG/DE/Service/Broschueren/PDF/frageAntwortKupfer_blob=publicationFile.pdf

⁶ Deutsche Gesellschaft für Ernährung e.V., „Referenzwerte für die Nährstoffzufuhr“; Hrsg: DGE, ÖGE, SGE, SVE; 1. Auflage, 4., korrigierter Nachdruck 2012, Neuer Umschau Buchverlag, <http://www.dge.de/wissenschaft/referenzwerte/kupfer-mangan-chrom-molybdaen/>

⁷ Opinion of the Scientific Committee on Food on the Tolerable Upper Intake Level of Copper (expressed on 5 March 2003), www.efsa.europa.eu/de/ndatopics/docs/ndatolerableuil.pdf

⁸ A. Domke, R. Großklaus, B. Niemann, H. Przyrembel, K. Richter, E. Schmidt, A. Weißenborn, B. Wörner, R. Ziegenhagen (Hrsg.) „Verwendung von Mineralstoffen in Lebensmitteln - Toxikologische und ernährungsphysiologische Aspekte, Teil II“, Bundesinstitut für Risikobewertung, Berlin, 2004, BfR-Wissenschaft 04/2004, ISBN 3-931675-88-2, http://www.bfr.bund.de/cm/350/verwendung_von_mineralstoffen_in_lebensmitteln_bfr_wissenschaft_4_2004.pdf

4. Vergleich der Ergebnisse aus Rückstandsversuchen mit Funden im Lebensmittel-Monitoring

Grundlage der Expositionsschätzung für Verbraucher gegenüber Pflanzenschutzmittelwirkstoffen und damit auch Grundlage der Festsetzung von Rückstandshöchstgehalten bilden Rückstandsversuche, die entsprechend der beantragten und zur Bekämpfung des Schaderregers erforderlichen Anwendung eines Pflanzenschutzmittels durchgeführt werden. Die Versuche sind unter kontrollierten Bedingungen so angelegt, dass die kritischste zulässige Anwendung geprüft wird: die höchste zulässige Applikationsmenge, die höchste zulässige Zahl von Applikationen, der späteste zulässige Applikationszeitpunkt sowie die kürzeste Wartezeit zwischen letzter Anwendung und Ernte. Aus den Versuchsergebnissen wird abgeleitet, welcher unvermeidbare Rückstand im Erntegut verbleibt.

Beispiel Weintrauben

Im Rahmen des EU-Verfahrens zur Genehmigung kupferhaltiger Wirkstoffe^{9,10} war eine der geprüften repräsentativen Anwendungen die viermalige Behandlung von Weinreben mit Aufwandmengen von je 1,5-2 kg Cu/ha (verschiedene Kupfersalze, Aufwand bezogen auf die Menge Reinkupfer) mit einem Intervall von 7 Tagen. Die letzte Behandlung erfolgte 14-21 Tage vor der Ernte.

In Rückstandsversuchen, die unter diesen Bedingungen in verschiedenen Anbaugebieten der nördlichen (N-EU) und südlichen Rückstandszone der EU (S-EU) durchgeführt wurden, wurden die folgenden, ebenfalls auf Reinkupfer bezogenen Rückstände in Trauben ermittelt:

S-EU: 2,2; 4,1; 4,6; 5,1; 6,2; 7,0; 7,1; 7,5; 7,6; 8,7; 9,4; 11; 12 mg Cu/kg

Median: 7,1 mg Cu/kg

unbehandelte Kontrolle: 0,83-2,4 mg Cu/kg

N-EU: 3 x<5; 5,2; 6,8; 6,9; 7,5; 9,9; 12; 20; 30; 45; 56 mg Cu/kg

Median: 7,5 mg Cu/kg

unbehandelte Kontrolle: 0,54-4,8 mg Cu/kg

Aus diesen Kupfergehalten wurde der mit Verordnung (EG) Nr. 149/2008 in EU-Recht umgesetzte und noch immer geltende Rückstandshöchstgehalt für Kupfer in Tafel- und Keltertrauben von 50 mg/kg abgeleitet.

In unbehandelten Kontrollen wurde ebenfalls Kupfer nachgewiesen, was ein Indiz für die natürliche Hintergrundbelastung von Böden mit Kupfer bzw. für die Vorbelastung der seit langem genutzten Weinbergböden durch frühere Kupfer-Anwendungen ist.

Tafeltrauben werden recht häufig im Rahmen des repräsentativen deutschen Lebensmittel-Monitorings untersucht. Die zusammengefassten Ergebnisse der Jahre 1997, 2001, 2006, 2009 und 2012 sind in Abbildung 1 dargestellt.

Insgesamt lässt sich über die Jahre ein Trend zu leicht abnehmenden Rückständen beobachten, vielleicht ein Indiz für die Kupferreduktionsstrategie in den vergangenen Jahren. Vergleicht man die Daten aus den kontrolliert durchgeführten Rückstandsversuchen, die jeweils die kritischsten zulässigen Anwendungsbedingungen widerspiegeln, mit den tatsächlich in Tafeltrauben auf dem deutschen Markt gefundenen Kupfergehalten, fällt auf, dass der Mittelwert der tatsächlichen Gehalte etwa um den Faktor 5 geringer ist als der Median aus den kontrollierten Rückstandsversuchen. Dies ist plausibel, denn nicht jeder Winzer schöpft die zulässige Kupfer-Aufwandmenge voll aus und auch die Mindestwartezeit nach der letzten Behandlung

⁹ Copper, Revised DAR, April 2008, Rapporteur Member State France

¹⁰ EFSA Scientific Report (2008) 187, 1-101, Conclusion on the peer review of copper compounds, www.efsa.europa.eu/de/scdocs/doc/187r.pdf

kann sich in der Praxis witterungs- und kulturbedingt verlängern, was zu geringeren Kupfergehalten führt.

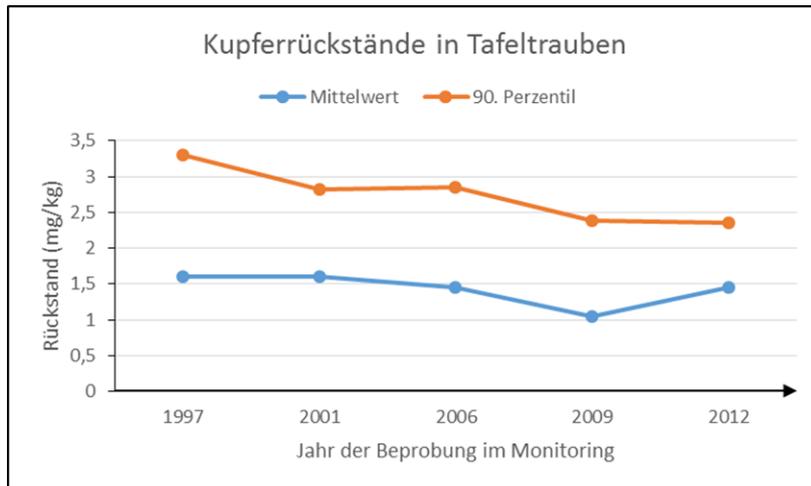


Abbildung 1: Kupferrückstände in Tafeltrauben (nationales Lebensmittel-Monitoring¹¹)

Beispiel Äpfel

Für ein kupferhaltiges Pflanzenschutzmittel wurden im Rahmen des Zulassungsverfahrens Rückstandsuntersuchungen für Anwendungen in Äpfeln vorgelegt und bewertet. In den Versuchen wurde eine zehnmalige Anwendung von je 0,23 kg Cu/ha mit Intervallen von 7-14 Tagen bewertet, die Wartezeit nach der letzten Anwendung betrug 0-3 Tage. Alle Versuche wurden in der nördlichen Rückstandszone der EU (N-EU) durchgeführt.

N-EU: 0,99; 1,4; 1,8; 2,1 (2); 2,2; 3,1 mg Cu/kg

Median: 2,1 mg Cu/kg

Unbehandelte Kontrolle: 0,3-1,0 mg Cu/kg

Der mit Verordnung (EG) Nr. 149/2008 festgesetzte und noch immer geltende Rückstandshöchstgehalt für Kupfer in Äpfeln beträgt 5 mg/kg.

Wie bereits bei unbehandelten Trauben traten auch in unbehandelten Äpfeln Kupferrückstände auf, die eine natürliche Hintergrundbelastung anzeigen.

Zu Kupferrückständen in Äpfeln liegen ebenfalls Ergebnisse aus dem repräsentativen deutschen Lebensmittel-Monitoring aus mehreren Jahren vor. Die zusammengefassten Ergebnisse der Jahre 1998, 2001, 2007 und 2010 sind in Abbildung 2 dargestellt. Während im Rahmen der repräsentativen Probenahme im Monitoring ökologisch erzeugte Ware nur entsprechend ihren typischen Marktanteilen mit erfasst wird, wurde im Jahr 2007 zusätzlich ein Projekt im Rahmen des Monitorings durchgeführt, bei dem ausschließlich ökologisch erzeugte Äpfel und Kartoffeln auf Rückstände von Kupfer untersucht wurden.

¹¹ BVL, Monitoringberichte und zugehörige Tabellenbände, www.bvl.bund.de

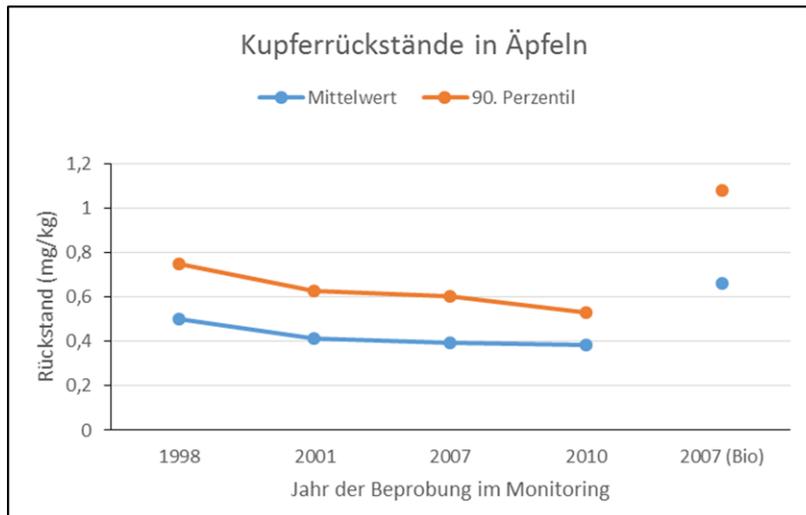


Abbildung 2: Kupferrückstände in Äpfeln (nationales Lebensmittel-Monitoring¹¹)

Wie bereits bei Weintrauben lässt sich auch bei Äpfeln über die Jahre eine leichte Abnahme der Kupferrückstände beobachten. Interessant ist ein Vergleich der repräsentativen Marktprobe im Jahr 2007 mit den Ergebnissen des Projekt-Monitorings aus demselben Jahr, bei dem ausschließlich ökologisch erzeugte Äpfel auf Kupfergehalte untersucht wurden (in Abbildung 2 gekennzeichnet als 2007 (Bio)). Man sieht, dass bei den ökologisch erzeugten Äpfeln das 90. Perzentil der Kupfergehalte nahezu doppelt so hoch ist wie in der normalen Marktprobe und auch der Mittelwert der Kupferbelastung deutlich höher liegt. Hierbei wird deutlich, dass gerade im ökologischen Anbau zur Bekämpfung von Pilzkrankheiten wenig Alternativen zu Kupfer bestehen und daher verstärkt auf Kupferpräparate zurückgegriffen wird.

Vergleicht man die Monitoringdaten mit den Ergebnissen aus den kontrollierten Rückstandsversuchen, ist wie bereits bei Weintrauben auch bei Äpfeln ersichtlich, dass die tatsächlich gefundenen Werte deutlich niedriger sind, vermutlich also auch bei Äpfeln nicht immer die maximal zulässige Aufwandmenge ausgeschöpft wird und tatsächliche Wartezeiten zwischen letzter Applikation und Ernte in vielen Fällen länger sind als in den kontrollierten Feldversuchen.

5. Risikobewertung für Verbraucher

Toxizität

Die Toxizität von Kupfersalzen wird ausschließlich vom Kupfer darin bestimmt. Unabhängig von dem in Tierversuchen verwendeten und im zu bewertenden Pflanzenschutzmittel tatsächlich zum Einsatz kommenden Kupfersalz erfolgt die Bewertung der Toxizität von Kupfer daher immer bezogen auf den Reinkupfergehalt.

Aufgrund der geringen akuten Toxizität für den Menschen wurde für Kupfer keine akute Referenzdosis (ARfD) festgesetzt.

In Hinblick auf die chronische Toxizität von Kupfer hat die WHO im Jahr 1996 basierend auf Humandaten das akzeptable Level auf 0,15 mg Cu/kg KG/Tag für Kinder und 0,2 mg Cu/kg KG/Tag für Erwachsene festgesetzt.¹² Dies wird gestützt durch Ergebnisse aus Tierstudien (1 Jahr-Hundestudie, NOAEL = 15 mg Cu/kg KG/Tag, Sicherheitsfaktor 100). Die EFSA hat im Jahr 2008 die WHO-Bewertung bestätigt

¹² Trace Elements in Human Nutrition and Health, World Health Organization (WHO), Geneva 1996, ISBN 92 4 156173 4, <http://www.who.int/nutrition/publications/micronutrients/9241561734/en/>

und das UL (upper limit) der Kupferaufnahme auf 0,15 mg Cu/kg KG/Tag festgesetzt.¹⁰

Exposition

Aufgrund der geringen akuten Toxizität von Kupfer ist keine Bewertung des akuten Risikos durch den einmaligen Verzehr großer Lebensmittelmengen mit hohen Kupfergehalten erforderlich.

Die Bewertung des chronischen Risikos für Verbraucher erfolgt unter der Annahme, dass alle Lebensmittel immer einen mittleren Kupferrückstand enthalten und in mittlerer Menge verzehrt werden. Gelegentliche Spitzen sind bei einer lebenslangen Betrachtung nicht von Bedeutung. Die Verzehrdaten werden dem deutschen NVS II-Modell entnommen, das Daten für 2- bis 4-jährige Kinder und 14- bis 80-jährige Erwachsene enthält.¹³ Wie bereits weiter oben erläutert, kann Kupfer über verschiedene Pfade in Lebensmittel gelangen, nicht nur über Anwendungen im Pflanzenschutz. Abweichend von der Verfahrensweise bei anderen Pflanzenschutzmittel-Wirkstoffen werden für Kupfer daher nicht die Medianwerte der Rückstände aus kontrollierten Rückstandsversuchen zur Bewertung herangezogen, sondern die im deutschen Lebensmittel-Monitoring bestimmten mittleren Kupfergehalte in Lebensmitteln. Dadurch ist sichergestellt, dass alle Eintragspfade mit erfasst werden. Es wird weiterhin angenommen, dass Trinkwasser Kupfer in Höhe des zulässigen Grenzwertes von 2 mg/L enthält. Hierbei ist die Verwendung eines Mittelwertes nicht sinnvoll, da die Höhe des Kupfergehalts durch die Ausstattung mit Kupferrohren sowie durch die Härte und den pH-Wert des Trinkwassers determiniert wird und einzelne Verbraucher dabei recht konstanten Gehalten ausgesetzt sind.

Für 2- bis 4-jährige Kinder wird unter diesen Annahmen eine Kupferaufnahme von 0,128 mg/kg KG/Tag errechnet, für 14- bis 80-jährige Erwachsene von 0,077 mg/kg KG/Tag.

Bewertung des Risikos für die deutsche Bevölkerung

Die Kupferaufnahme von 0,128 mg/kg KG/Tag bei 2- bis 4-jährigen Kindern entspricht 85 % des UL von 0,15 mg Cu/kg KG/Tag. Bei Bezug auf ein Körpergewicht von ca. 16 kg in dieser Gruppe entspricht dies einer Aufnahme von 2 mg/Tag und liegt somit bereits im Bereich der vom Scientific Committee on Food (SCF) der EFSA abgeleiteten sicheren Gesamttageszufuhr von Kupfer in dieser Altersgruppe.

Die Kupferaufnahme von 0,077 mg/kg KG/Tag bei 14- bis 80-jährigen Erwachsenen entspricht 51 % des UL von 0,15 mg Cu/kg KG/Tag. Bei Bezug auf ein Körpergewicht von ca. 70 kg entspricht dies einer Aufnahme von 5 mg/Tag und liegt somit bereits im Bereich der vom SCF der EFSA abgeleiteten sicheren Gesamttageszufuhr von Kupfer in dieser Altersgruppe.

6. Fazit und Ausblick

Auch wenn in der Vergangenheit bei der Diskussion kupferhaltiger Pflanzenschutzmittel der Fokus fast immer auf möglichen Auswirkungen auf die Umwelt lag, sollten Aspekte des gesundheitlichen Verbraucherschutzes in der Gesamtdiskussion nicht vernachlässigt werden. Die Kupferexposition von Verbrauchern in Deutschland, übergreifend über alle Anwendungsbereiche und gesetzlichen Regelwerke, kann im Bereich der sicheren Gesamttageszufuhr von Kupfer liegen. Damit besteht – gerade in Hinblick auf die Kupferaufnahme durch Kinder – kein Spielraum für einen weiteren

¹³ Stellungnahme Nr. 046/2011 des BfR, 19.10.2011, <http://www.bfr.bund.de/cm/343/neues-bfr-modell-fuer-die-deutsche-bevoelkerung-im-alter-von-14-bis-80-jahren-nvs-2.pdf>

Anstieg von Kupfergehalten in viel verzehrten Lebensmitteln oder Trinkwasser. Die Kupferminimierungsstrategie sollte daher konsequent fortgeführt werden. Weitere Erkenntnisse zur tatsächlichen Kupferexposition der deutschen Bevölkerung sind aus der TDS (Total Diet Study) zu erwarten, die das BfR in den kommenden Jahren durchführen wird.