

Carry over von Dioxinen und dioxinähnlichen PCB bei Nutztieren

K.-H. Schwind ¹⁾, H. Karl ²⁾, U. Ruoff ³⁾ und W. Jira ¹⁾
Max Rubner-Institut (MRI), Kulmbach ¹⁾, Hamburg ²⁾, Kiel ³⁾

1. Einführung

Der Übergang eines (meist unerwünschten) Stoffes aus dem Futtermittel in landwirtschaftliche Nutztiere und damit auch in die von ihnen erzeugten Lebensmittel stellt in aller Regel den zentralen Hintergrund für die Carry over-Forschung dar. In entsprechend angelegten Experimenten mit Nutztieren liefern Dosis-Wirkungsversuche die entscheidenden Aussagen. Sehr wichtig - im Blick auf die spätere Aussagefähigkeit - solcher Experimente sind beispielsweise Größen wie die Applikationsform und -weise in der der unerwünschte Stoff dem Nutztierorganismus zur Verfügung gestellt wird und die entsprechende Versuchsdauer. Gerade von der gewählten Versuchsdauer hängt es oft entscheidend mit ab, ob sich zwischen der Konzentration des unerwünschten Stoffes im Futter und der Konzentration im beobachteten Zielgewebe ein Gleichgewichtszustand mit einem „steady-state“-Status einstellt oder ob eine fortwährende Anreicherung zu beobachten ist, was im Blick auf die Messgröße des Carry over-Faktors eine kontinuierliche Veränderung zur Folge hätte. Während die Carry over-Forschung in früheren Zeiten oft auf den Transfer anorganischer Stoffe fokussiert war, stehen in den letzten Jahren vermehrt organische Verbindungen im Vordergrund.

2. Kontaminationsfälle

Zu Beginn des Jahres 2011 waren in den Medien Berichte wie beispielsweise „Dioxin-Skandal: Verbraucherschützer raten zum Eierverzicht“ (<http://www.spiegel.de/wirtschaft/service/0,1518,737647,00.html>) zu lesen oder zu hören, die beim Verbraucher und auch in der Lebensmittelindustrie ein erhebliches Gefühl von Unsicherheit erzeugten. Der Konsument steht solchen Schlagzeilen verständlicherweise mit großer Sorge, begleitet von einem - meist beträchtlichen - Unsicherheitsgefühl gegenüber, das zum großen Teil auf Unkenntnis der zugrunde liegenden Transportvorgänge beruht. Der vorliegende Beitrag möchte einige der als wichtig erkannten Zusammenhänge und Verkettungen - wie „Dioxin“ beispielsweise über die Nahrungskette bis hin zum Menschen gelangen kann - ein Stück näher beleuchten.

3. „Dioxin“ – Was ist das ?

Um die vorliegende Problematik eingehender verstehen zu können, sollten zunächst ein paar essentielle Fakten etwas näher beleuchtet werden. Mit dem Begriff „Dioxin“ werden gemeinhin drei unterschiedliche Substanzklassen zusammengefasst. Zwei davon - die polychlorierten Dibenzo-*p*-dioxine (PCDD) und die polychlorierten Dibenzofurane (PCDF) - sind chlorierte tricyclische Ether. Bei der dritten, den polychlorierten Biphenylen (PCB) handelt es sich - chemisch gesehen - um chlorierte Aromaten mit Biphenyl-Grundstruktur (Abb. 1). Allen drei Stoffklassen ist eine hohe Langlebigkeit in der Umwelt sowie ein ausgeprägter lipophiler Charakter gemein.

Die Zahlen in Abb.1 markieren die Positionen am jeweiligen Molekülgrundgrüst, die jeweils von Wasserstoff- und Chloratomen besetzt sind. Aus den statistisch möglichen Anordnungen für die Wasserstoff- und Chloratome resultiert eine Vielzahl möglicher Einzelverbindungen oder Kongenere. Bei den PCDD sind 75, in der Stoffklasse der PCDF 135 und bei den PCB 209 unterschiedliche Einzelverbindungen (Kongenere) möglich. Immer dann, wenn am Dibenzo-*p*-dioxin- oder Dibenzofurangrundkörper die Positionen 2,3,7 und 8 chloriert sind, bzw. am PCB-Molekülgrundkörper die Positionen 2, 2', 6 ,6' nicht (non-ortho-PCB) oder nur einfach (mono-ortho-PCB) chloriert sind, besitzen die resultierenden Kongenere toxische Eigenschaften. Vor diesem Hintergrund ist es Aufgabe der Analytik, aus diesen insgesamt 419 Einzelverbindungen 29 Kongenere mit toxikologischer Relevanz quantitativ zu erfassen. Um bei dieser Vielzahl von Verbindungen das toxische Gesamt-Wirkpotential beschreiben zu können, wurde das Konzept der Toxizitätsäquivalente (TEQ) entwickelt (Van den Berg et.al., WHO 1998). Es ermöglicht die Angabe des toxischen Potentials in Form eines einzigen Zahlenwertes. Dabei ist jedoch zu berücksichtigen, dass den zugrundeliegenden 29 Einzelverbindungen aufgrund der unterschiedlichen chemischen Strukturen mit daraus resultierenden unterschiedlich starken toxikologischen Eigenschaften - die durch Tierversuche belegt sind - teilweise sehr breit variierende Toxizitäten zugeschrieben werden müssen. Dies wird im TEQ-Modell durch sogenannte Toxizitätsäquivalentfaktoren (TEF) berücksichtigt. Der jeweilige TEF drückt die relative Toxizität eines Kongeners im Vergleich zu der des 2,3,7,8-TCDD – besser bekannt unter dem Begriff „Seveso-Dioxin“ aus, dem ein TEF von 1 zugewiesen wird. Zur Berechnung des TEQ, werden die analytisch bestimmten Kongenerengehalte mit ihrem zugehörigen TEF multipliziert und daraus dann der TEQ durch Addition aller so berechneten Produkte bestimmt (Abb. 2).

4. Der Eintrag von PCDD/F und dioxinähnlichen PCB (dl-PCB) in die Umwelt

Da die Stoffgruppen der PCDD/F und der dl-PCB unterschiedliche Entstehungsquellen haben, macht es Sinn, die beiden Stoffgruppen getrennt zu betrachten.

Den meisten PCDD/F-Quellen liegen Verbrennungsprozesse zugrunde. So entstehen die PCDD/F bei der Verbrennung von Haus-, Sonder- oder Krankenhausmüll ebenso wie bei der Verbrennung von Klärschlamm oder auch in Krematorien. Einen weiteren Beitrag liefern Verbrennungsprozesse, die im Zusammenhang mit der Energiegewinnung stehen. Dabei kann es sich beispielsweise um Heizungssysteme zur Wärmeenergiegewinnung, um Kraftwerke, die mit festen, flüssigen und gasförmigen Brennstoffen betrieben werden, aber auch um Abgase aus Verbrennungsmotoren handeln. Die Liste der dioxinliefernden Verbrennungsprozesse ließe sich noch fortsetzen. Nicht zuletzt tragen aber auch Brandereignisse ganz allgemein - egal ob es sich um Brände im Zusammenhang mit Unglücksfällen oder beispielsweise um Brände verursacht durch Blitzschlag handelt - ebenfalls zu PCDD/F-Emissionen bei. Weitere PCDD/F-Quellen liegen in einer Vielzahl von industriellen Produktionsprozessen. So werden die PCDD/F bei der thermischen Verhüttung von Erzen ebenso gebildet wie bei Recyclingprozessen zur Metallwiedergewinnung. Auch die Herstellung vieler Chlorchemikalien erzeugt PCDD/F im Spurenbereich. Seit Bekanntwerden dieser Zusammenhänge wurde mittlerweile viel getan. Produktionsprozesse und -verfahren wurden in vielen Fällen modifiziert bzw. optimiert, um die PCDD/F-Bildung zu vermeiden oder wenn das nicht möglich ist, sie zumindest auf ein Minimum abzusenken. Während die Stoffklassen der PCDD/F zumindest nie absichtlich synthetisiert wurden, verhält es sich im Fall der Stoffklasse der PCB etwas anders.

Die Stoffklasse der PCB umfasst insgesamt 209 Einzelverbindungen (Kongenere), die mittlerweile ubiquitär in der Umwelt verteilt sind. Die PCB wurden aufgrund einer Reihe von anwendungstechnisch vorteilhaften Eigenschaften (beispielsweise sind sie chemisch stabil, hitzebeständig, nicht brennbar, gut elektrisch isolierend und nicht korrosiv) bis zum Beginn der 1980er Jahre in den USA, Japan und vielen europäischen Ländern großtechnisch produziert. Infolge der genannten und weiterer vorteilhafter Eigenschaften kamen sie großflächig zum Einsatz als Transformatorenöle, Dielektrika von Kondensatoren, Hydraulikflüssigkeiten, Weichmacher von Kunststoffen und Lacken oder auch als Zusatz in Anstrichen, Farben und plastischen Dichtmassen (UNEP, 1999; EPA, 2003). Die weltweite PCB-Produktion wird auf insgesamt 1,3 Mio. Tonnen geschätzt, wobei etwa 97% dieser Menge in der nördlichen Hemisphäre angewendet wurden (Breivik et. al., 2002). Aufgrund ihrer großen Stabilität in der Umwelt gelangten sie über Luft, Gewässer und Böden in und auf Pflanzen und reichern sich infolge ihrer hohen Fettlöslichkeit über die Nahrungskette auch in tierischen Geweben an. Zwölf Einzelverbindungen aus der Reihe der insgesamt 209 PCB-Kongenere können toxische Wirkungen hervorrufen, die denen des 2,3,7,8-Dibenzo-*p*-dioxins (2,3,7,8-TCDD oder „Seveso-Dioxin“) ähneln und werden deshalb auch unter dem Kürzel dl-PCB („dioxin-like polychlorinated biphenyls“) zusammengefasst.

5. Das Carry over-Geschehen

Nach Richtlinie 2006/13/EG (European Commission, 2006a) ist „die Belastung von Tieren mit Dioxinen und dioxinähnlichen PCB vor allem auf Futtermittel zurückzuführen. Daher gilt es, Futtermittel - und in einigen Fällen die Böden - als mögliche Quellen von Dioxinen und dioxinähnlichen PCB zu beachten.“ Futtermittel sind für Stoffübergänge im Sinne der Carry over-Forschung also von zentraler Bedeutung.

Der sogenannte Carry over-Vorgang oder Transfer eines Stoffes vom Futter in ein vom Tier stammendes Lebensmittel, hängt beispielsweise davon ab, wie hoch die Aufnahme rate des Stoffs über den Darm ist, ob der Stoff hydrophiles oder lipophiles Verhalten zeigt, was dann im Zusammenwirken mit den weiteren Stoffwechselfvorgängen im Nutztiergewebe zu An- oder Abreicherungen führt und ob und wie ein Stoff über Ausscheidungsvorgänge (Metabolisierung) wieder aus dem Tierorganismus eliminiert werden kann.

Dieses Übergangsverhalten eines Stoffes aus dem Futter in ein Nutztiergewebe bzw. -organ lässt sich anschaulich mit der Größe des Carry over-Faktors (CoF) beschreiben. Der CoF ist definiert als der Quotient der festgestellten Stoff-Konzentration im jeweils untersuchten Tiergewebe und der Konzentration dieses Stoffes im aufgenommenen Futtermittel. Als einfache Relation ist er dimensionslos und zur Beschreibung des An- oder Abreicherungsverhaltens gut verwertbar. Ein Zahlenwert größer als 1 zeigt an, dass eine Einlagerung des Stoffs im untersuchten Gewebe stattfindet, bei einem Zahlenwert kleiner als 1 liegt eine Abnahme vor. Für Dioxine, dioxinähnliche PCB und viele andere Organochlorverbindungen ist der resultierende CoF in den allermeisten Fällen >1 . Das bedeutet also, dass diese Verbindungen sich im Tiergewebe anreichern und zwar besonders im Fettgewebe und im Fett der Organe. Aufgrund unterschiedlich stark ausgeprägter lipophiler Eigenschaften zeigen aber nicht alle PCDD/F- und dl-PCB- Kongenere gleich hohe CoF-Zahlenwerte, sondern variieren in einer gewissen Bandbreite, woraus wiederum ein teilweise stark unterschiedliches Anreicherungsverhalten resultiert.

6. Lebensmittelkontamination

6.1 Der „Dioxin-Übergang“ vom Futter ins Fleisch von Mastschweinen

Wie schon erwähnt, ist es in der Carry over-Forschung wesentlich, den Aufnahmepfad und den Weg, den die unerwünschten Stoffe PCDD/F und dl-PCB in landwirtschaftliche Nutztiere sowie deren Gewebe und Organe nehmen, möglichst genau zu kennen, um dann Maßnahmen ergreifen zu können, dass diese Stoffe im Lebensmittel erst gar nicht anwesend sind oder falls das nicht möglich ist, sie zumindest auf ein absolutes Minimum zu beschränken. Ein erstes wichtiges Glied in der langen Kette bis hin zum Verbraucher stellen die Futtermittel für lebensmittelliefernde Tiere dar. Vor diesem Hintergrund wurde jüngst der

Tierversuch einer Forschergruppe aus UK publiziert, in dem u.a. der Übergang dieser Stoffe in Mastschweine und deren Fleisch untersucht wurde (Fernandes et. al, 2011). Im Rahmen eines Feldversuchs in einem Schweinemastbetrieb wurde ein Muttertier mit 8 Ferkeln ab deren Geburt in dem Mastbetrieb aufgestellt. Sofort nach dem Absetzen der Saugferkel wurden die Sau und 2 Ferkel (ca. 25 Tage alt) geschlachtet. Etwa 90 Tage später erfolgte die Schlachtung von 2 weiteren Tieren. Die verbleibenden 4 Schweine wurden nach insgesamt 179 Tagen geschlachtet und von allen Tieren wurden Muskelfleisch, Leber- und Nierengewebe auf PCDD/F und dl-PCB untersucht. Neben diesen Proben wurden auch Einstreu- und Futtermittelproben auf die unerwünschten Stoffe hin untersucht. Zur Abschätzung des Carry overs ins Muskelfleisch bzw. die Lebern und Nieren der Tiere wurde der Biotransferfaktor (BTF) herangezogen. Der BTF schätzt den Transfer der unerwünschten Stoffe aus den von den Schweinen aufgenommenen Futtermitteln ins jeweilige Tiergewebe ab und ist beispielsweise für das Muskelfleisch definiert als Quotient der Konzentration des jeweiligen Kongeners im Fleisch und der täglichen Stoffaufnahme dieses Kongeners. Der Zahlenwert des BTF zeigt die Höhe des Transfers an und beschreibt damit die PCDD/F- bzw. die dl-PCB Konzentration im jeweiligen Tiergewebe in Relation zur täglich mit dem Futter aufgenommenen Stoffmenge. Die Analyse und Auswertung der zwei eingesetzten Endmast-Futtermittelproben ergab WHO-PCDD/F-PCB-TEQ-Gehalte von 0,17 bzw. 0,18 ng/kg Frischmasse (FM). Der WHO-PCDD/F-PCB-TEQ-Gehalt im Schweinefleisch nach 179 Tagen Mastdauer lag in einem Versuchstier bei 0,56 ng/kg Fett bei einem anderen Tier bei 0,72 ng/kg Fett. Der Mittelwert des BTF - unter Betrachtung aller analysierten PCDD/F- und PCB-Einzelverbindungen - wurde für den Übergang vom Futter ins Fleisch der Tiere zu 3,2 errechnet. Im Vergleich dazu lag der ermittelte BTF in Schweineleber bei 102,6, während er in den Nieren mit 3,2 in einem sehr ähnlichen Bereich wie im Fleisch der Tiere lag. Die nach einer Mastdauer von 179 Tagen erreichten WHO-PCDD/F-PCB-TEQ-Gehalte von 0,56 bzw. 0,72 ng/kg Fett lagen damit relativ klar unter dem derzeit gültigen Höchstgehalt für Schweinefleisch von 1,5 ng WHO-PCDD/F-PCB-TEQ pro kg Fett. (European Commission, 2006b)

Die Untersuchung von deutschem Schweinefleisch im Rahmen der „Stuserhebung zu Dioxinen und PCB in Futter- und von Tier stammenden Lebensmitteln“ hat im Median einen Gehalt von 0,16 ng WHO-PCDD/F-PCB-TEQ pro kg Fett aus 53 repräsentativ erfassten Schweinefleischproben ergeben (Schwind et al., 2009), bei denen der gegebene Höchstgehalt noch deutlicher unterschritten wurde. Im Rahmen des umfangreich angelegten englischen Carry over-Experiments konnte auch gezeigt werden, dass die Haltungsbedingungen von Nutztieren großen Einfluss auf die PCDD/F- und dl-PCB-Gehalte im lebensmittelliefernden Tier und dessen Geweben und Organen besitzen.

6.2 Der „Dioxin“-Übergang aus Futter und Boden in Hühnereier

Verschiedene Kontaminationsfälle mit PCDD/F- und dl-PCB-Kongeneren zeigten, dass besonders Legehennen sehr sensitiv auf die Anwesenheit dieser unerwünschten Stoffe reagieren. Vor diesem Hintergrund wurde in den Niederlanden ein Carry over-Versuch (Hoogenboom et al., 2006) durchgeführt, der klären sollte, welchen Einfluss die genannten Komponenten im Futter bzw. im Boden auf die resultierenden PCDD/F- und dl-PCB-Gehalte im Hühnerei haben. In Teilstudie 1 (zum Einfluss des Futters auf den Gehalt im Ei) erhielten insgesamt 88 Legehennen in Käfigen, die in verschiedene Versuchsgruppen - inklusive einer Kontrollgruppe - eingeteilt waren Legehennenalleinfutter mit jeweils unterschiedlichen Gehalten an PCDD/F, dl-PCB und Indikator-PCB. In der 56-tägigen Anfütterungsphase erhielten die Tiere pelletierte Futtermittel im Bereich der Hintergrundbelastung (WHO-PCDD/F-PCB-TEQ: 0,04 ng/kg 88%TM) bis etwa zum 5-fachen des PCDD/F-Höchstgehalts (European Commission, 2006a). Im Anschluss daran bekamen 26 Tiere aus der höchstdotierten Gruppe weitere 56 Tage nur noch (unkontaminiertes) Legehennenalleinfutter im Bereich der Hintergrundbelastung, um so im Rahmen einer Zeitreihe die Abnahme der PCDD/F-, dl-PCB- und Indikator PCB-Gehalte in den Eiern verfolgen zu können. Durch Umrechnung der in der niederländischen Publikation aufgelisteten Carry over-Raten (CoR) in Carry over Faktoren (CoF) lässt sich zeigen, dass die von der Arbeitsgruppe „Carry over unerwünschter Stoffe in Futtermitteln“ in einem ausschließlich mit Indikator PCB durchgeführten Carry over-Tierversuch in den 1990er Jahren gute Übereinstimmung aufweisen. Sowohl die im niederländischen Versuch ermittelten CoR als auch die nachträglich aus den Versuchsdaten errechneten CoF machen deutlich, dass viele dl-PCB-Kongeneren offensichtlich stärker in den Eiern akkumulieren als die meisten PCDD/F-Kongeneren.

In Teilstudie 2 (zum Einfluss des Bodens auf den Gehalt im Ei) wurden dem unkontaminierten Legehennenfutter zwei unterschiedliche Böden in Anteilen von jeweils 10% zugemischt, um sicherzustellen, dass die Aufnahme der unerwünschten Stoffe hauptsächlich aus den zugefügten Bodenanteilen stammte. Dieser Versuchsteil wurde mit insgesamt 35 Legehennen in Käfighaltung durchgeführt. Im Futter mit Bodenanteil A betrug der WHO-PCDD/F-TEQ 0,44 ng/kg, im Futter mit Bodenanteil B 0,35 ng/kg. In den Eiern der Tiere, die unkontaminiertes Futter mit 10% Bodenanteil B erhielten, lag der WHO-PCDD/F-TEQ zwischen 1,2 und 1,6 ng/kg Fett. Die Fütterung mit 10%igem Bodenanteil A führte zu Ei-Gehalten von 2,5 – 3 ng WHO-PCDD/F -TEQ/kg Fett. Damit wurde der Höchstgehalt für die Stoffklasse der PCDD/F in Hühnereiern bereits erreicht.

Mit diesem Versuch konnte bezüglich des Übergangs von PCDD/F und dl-PCB aus dem Futter in Hühnereier dokumentiert werden, dass der gegenwärtige Futtermittelhöchstgehalt von 0,75 ng WHO-PCDD/F-TEQ nicht sicherstellen kann, dass im Lebensmittel Ei Gehalte von 3 ng WHO-PCDD/F-TEQ (European Commission, 2006b) nicht überschritten werden. Die niederländische Forschergruppe schlägt daher vor, den PCDD/F-TEQ-Höchstgehalt im

Legehennenfutter um einen Faktor von 4 zu erniedrigen, damit der Höchstgehalt im Ei nicht mehr überschritten werden kann.

In der „Stuserhebung zu Dioxinen und PCB in Futter- und vom Tier stammenden Lebensmitteln“ wurden in insgesamt 54 Eiprobe aus der Freilandhaltung untersucht. Der Mediangehalt des WHO-PCDD/F-Gehalt lag bei 0,18 ng/kg Fett. Die Streubreite der gemessenen Werte ist hier von allen untersuchten Haltungsformen am größten. Der Höchstgehalt von 3 ng WHO-PCDD/F-TEQ wurde von einer Probe (Bestandsgröße ca. 30 Tiere) überschritten.

6.3 Der Carry over von „Dioxin“ aus dem Futter in die Milch

Als Größe für den Übergang von PCDD/F, dl-PCB, und Indikator PCB aus dem Futter in die Milch wird in der Literatur oft die Carry over-Rate (CoR) verwendet. Diese Größe schließt alle Vorgänge mit ein, die den Übergang von Inhaltsstoffen aus allen von der Kuh aufgenommenen Substraten in ausgeschiedene Substrate abbilden, beispielsweise aus allen Futterbestandteilen (inklusive Tränkwasser) in die Milch. Die CoR ist definiert als Quotient von „Stoffausscheidung über die Milch“ und der „Stoffaufnahme mit dem Futter“ und wird in Prozenten angegeben. Sie gibt den Anteil des aufgenommenen Stoffes (z.B. PCDD/F-, dl-PCB-, Indikator-PCB-Kongener) pro Zeiteinheit an, der mit der Milch wieder ausgeschieden wird (Körner et al., 2007). Carry over-Raten von lipophilen chlororganischen Stoffen wurden in verschiedenen Arbeiten ermittelt (SCAN, 2000). Die Dauer einiger Tierversuche in der Literatur war aber nicht immer lang genug, um das notwendige Fließgleichgewicht zu erreichen. Ein Fließgleichgewicht stellt sich immer dann ein, wenn sowohl die Speicherkapazität des Systems (hier die Milchkuh) als auch jeder Fluss in das System hinein und aus dem System heraus zeitlich konstant bleiben. Je nach Kongener wird dieser Zustand nach 50 bis 70 Tagen erreicht (McLachlan, 1992). Mit den experimentell ermittelten CoR ist es möglich, die Konzentration der unerwünschten Stoffe unter Berücksichtigung der aufgenommenen Futtermenge und der abgegebenen Milchmenge zu berechnen. Voraussetzung ist dabei jedoch das schon angesprochene Vorliegen des Fließgleichgewichts im Tier. In Abbildung 3 sind die erhaltenen Carry over-Raten aus Experimenten mit Milchkühen aufgelistet, die diesen Vorgaben gehorchten. Während für das Kongener 2,3,7,8-TCDD im Mittelwert in den experimentellen Untersuchungen eine CoR von 35% festgestellt wurde, nahm diese mit zunehmendem Chlorierungsgrad ab und betrug für Oktachlor-dibenzo-p-dioxin (OCDD) nur noch 4%. Für die untersuchten Indikator-PCB-Verbindungen 138, 153 und 180 ergeben sich im Mittel mit 57, 52 und 51 Prozent höhere CoR als für die PCDD-Kongener.

Aus Gründen der Gesundheitsvorsorge wird in Deutschland eine tolerierbare tägliche Aufnahme von 1 pg WHO-PCDD/F-TEQ je kg Körpergewicht angestrebt. Dieser Wert wird auch von der WHO als Zielwert angestrebt. Für einen 70 kg schweren Menschen, der täglich 50g Milchfett verzehrt, würde das eine erlaubte Aufnahme von 700 pg WHO-PCDD/F-TEQ/kg Milchfett bedeuten. Unter den Annahmen, dass eine Kuh etwa 1 kg Milchfett pro Tag mit der vorgegebenen erlaubten PCDD/F-Ausscheidung produziert, die gemittelte Carry over-Rate 35% beträgt und das Tier 17,5 kg pro Tag Futtertrockenmasse aufnimmt, errechnet sich für die dann zulässige PCDD/F-Zielkonzentration im Futter einer Milchkuh ein Wert von 0,1 ng WHO-PCDD/F-TEQ/kg Trockenmasse (TM). Die Einhaltung dieses Werts in der Tagesration einer Milchkuh lässt erwarten, dass unter Berücksichtigung der tolerierbaren Aufnahme für die Belastung des Menschen und des daraus ableitbaren PCDD/F-Gehalts im Milchfett von Milchkuhen die duldbaren täglichen Aufnahmemengen für die Stoffklasse der PCDD/F nicht überschritten werden (Richtlinie VDI 2310 Blatt 46).

7. Ausblick

Carry over-Vorgänge mit PCDD, PCDF und dioxinähnlichen PCB sind sehr komplex. Zur Vermeidung von Lebensmittelkontaminationen ist daher eine möglichst umfassende Kenntnis der Carry over-Vorgänge dieser Substanzklassen unumgänglich. Bei den Dioxinen und PCB lässt sich – wie bei den meisten anderen ubiquitär durch Luftströmungen verteilten Stoffen – in den Lebensmitteln keine schlagartige Abnahme, sondern nur eine allmähliche erreichen.

Um diese Abnahme zu erreichen, sind Maßnahmen zur Vermeidung oder Minimierung der Emissionen aus den Eintragsquellen nötig. Denn nur ein Rückgang der Emissionen führt zu einer Verringerung des Eintrags in die Futtermittel, was dann zu einem Kontaminationsrückgang in Nutztieren und den von ihnen stammenden Lebensmitteln führt.

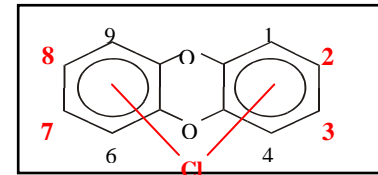
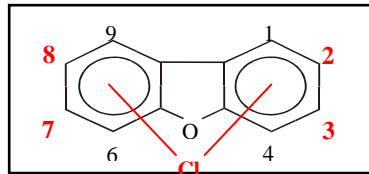
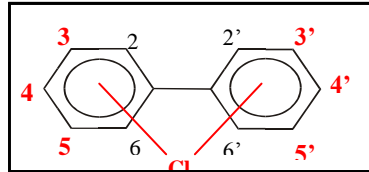
Unabhängig davon ist weiterhin alles Erdenkliche zur Schließung erkannter Sekundärkontaminations-Eintragsquellen zu unternehmen, damit dem Verbraucher Schlagzeilen wie die eingangs zitierte in Zukunft möglichst erspart bleiben.

8. Literatur

- Van den Berg et.al., WHO 1998. Toxic Equivalency Factors (TEFs) for PCBs, PCDDs, PCDFs for Humans and Wildlife. *Environmental Health Perspectives* 106 (1998) 12, pp. 775-791
- Breivik K., Sweetman A., Pacyna J.M., Jones K.C, 2002. Towards a global historical emission inventory for selected PCB congeners – a mass balance approach 1. *Global production and consumption. The Science of the Total Environment* 290, pp. 181-198
- EPA (US Environmental Protection Agency), 2003. Non-dioxin-like PCBs: effects and consideration in ecological risk assessment. <http://www.epa.gov/oswer/riskassessment/pdf/1340-erasc-003.pdf>
- European Commission, 2006a. EU Directive 2006/13/EC of 3 February 2006 amending Annexes I and II to Directive 2002/32/EC of the European Parliament and of the Council on undesirable substances in animal feed as regards dioxin and dioxin-like PCBs.

- European Commission, 2006b. EU Commission Regulation (EC) No 1881/2006 of 19 December setting maximum levels for certain contaminants in foodstuffs.
- Fernandes, A.R., Foxall C., Lovett A., Rose M., Dowding A., 2011. The assimilation of dioxins and PCBs in conventionally reared farm animals: Occurrence and biotransfer factors. *Chemosphere* 83 (2011), pp. 815-822
- Hoogenboom L.A.P., Kan C.A., Zeilmaker M.J., van Eijkeren, J., Traag, W.A., 2006. Carry-over of dioxins and PCBs from feed and soil to eggs at low contamination levels – influence of mycotoxin binders on the carry-over from feed to eggs. *Food Additives and Contaminants* 23 (2006), pp. 518-527
- McLachlan M.S., 1992. Das Verhalten hydrophober chlororganischer Verbindungen in laktierenden Rindern. Dissertation an der Fakultät für Biologie, Chemie und Geowissenschaften, Universität Bayreuth (1992).
- Körner W., Kerst M., Waller U., Köhler J., van de Graaff, Schädel S.; 2007. Untersuchung und Bewertung von Proben aus verschiedenen Umweltkompartimenten auf PCDD/PCDF sowie PCB unter Berücksichtigung der neuen WHO-Toxizitätsäquivalentfaktoren. Abschlussbericht zum FuE-Projekt Nr.7000. Bayerisches Landesamt für Umwelt, Augsburg (2007).
- Ruoff U., 1995. Untersuchungen zum Übergang ausgewählter polychlorierter Dibenzo-*p*-dioxine und -Furane nach oraler Supplementierung in die Milch laktierender Kühe. Dissertation an der Agrarwissenschaftlichen Fakultät, Universität Kiel (1995).
- SCAN, 2000. Scientific Committee on Animal Nutrition: Dioxin contamination of feedingstuffs and their contribution to the contamination of food of animal origin. http://ec.europa.eu/food/committees/scientific/out55_en.pdf
- Schwind, K.-H., Jira, W., Karl, H. Ruoff, U., Dänicke, S. (2009). Statuserhebung zu Dioxinen und PCB in Futter- und vom Tier stammenden Lebensmitteln. Schriftenreihe des Bundesministeriums für Ernährung, Landwirtschaft und Verbraucherschutz; Reihe A: Angewandte Wissenschaft Heft 522.
- UNEP (United Nations Environment Programme) 1993. Guidelines for the identification of PCBs and materials containing PCBs. Prepared by UNEP Chemicals. <http://www.chem.unep.ch/pops/pdf/PCBident/pcb1.pdf>
- VDI 2310 Blatt46: Maximale Immissions-Werte für Dioxine zum Schutz der landwirtschaftlichen Nutztiere. Berlin Beuth Verlag (2005).

Abb.1 Strukturen und Eigenschaften der drei Stoffklassen des „Dioxins“

**Dibenzo-*p*-dioxine****Dibenzofurane****Polychlorierte Biphenyle**

**Zahl der Einzel-
verbindungen**

**davon sind
toxisch**

**Analytisch zu
erfassen:**

75 Kongenere

7 Kongenere

135 Kongenere

10 Kongenere

209 Kongenere

dioxinähnliche PCB

12 Kongenere

**29
Kongenere
(von 419)**

Abb.2: Formel zur Berechnung des Toxizitätsäquivalents (TEQ)

$$\text{TEQ} = \sum_i (\text{TEF})_i * C_i$$

TEQ = Toxizitätsäquivalentkonzentration (z. B. in ng/kg)

TEF = Toxizitätsäquivalentfaktor des Kongeners i

C_i = Konzentration des Kongeners i

Alle Kongenerenkonzentrationen werden mit ihrem TEF multipliziert und die Gesamttoxizität durch Addition aller Produkte bestimmt.

Abb.3 Carry over-Raten (CoR) für PCDD- und PCB-Kongenere aus dem Futter in die Milch (entnommen aus Ruoff, 1995 und McLachlan, 1992)

Verbindung	zunehmender Chlorierungs-	Quelle					
		Olling (1991)	Stevens (1988)	Ruoff (1995)	McLachlan (1992)	Tuinstra (1991)	Heeschen (1993)
2,3,7,8-TCDD		30	40	35	36		
1,2,3,7,8-PCDD		28		14	32		
1,2,3,4,7,8-HxCDD				9			
1,2,3,6,7,8-HxCDD		27		14			
1,2,3,7,8,9-HxCDD				8			
1,2,3,4,6,7,8-HpCDD		2			3		
OCDD					4		
PCB 138					78	23	71
PCB 153					63	18	75
PCB 180					63	21	68