

Dioxine und dioxinähnliche polychlorierte Biphenyle (PCB) in Futtermitteln und Fleisch(erzeugnissen)

Dioxins and dioxinlike PCBs in feedstuff
and meat(products)

K.-H. SCHWIND und W. JIRA

Zusammenfassung

Im Rahmen des mehrjährigen Forschungsvorhabens „Statusbestimmung zu Dioxinen und PCB in Futter und Lebensmitteln“ wurden an der BfEL Kulmbach zunächst Futtermittel untersucht. Mehr als 200 Futtermittel wurden durch die Kontrollbehörden in den einzelnen Bundesländern beprobt. In keiner Probe konnte eine Überschreitung der Höchstwerte für Dioxine oder dioxinähnliche PCB festgestellt werden. Die Messwerte auf Medianbasis lagen in der Regel um mehr als den Faktor 10 unter den Höchstgehalten. Die Untersuchungen von Fleisch und Fleischerzeugnissen sind noch nicht abgeschlossen. Bislang konnte festgestellt werden, dass im Fleisch von Wildschweinen deutlich höhere Gehalte an PCB vorliegen als im Fleisch von Hausschweinen und dass die Dioxin-Gehalte in Brühwürsten in den letzten 10 Jahren zurückgegangen sind.

Summary

Within a running research project dealing with the levels of dioxins and dioxinlike PCBs in feedstuffs and food more than 200 German feed samples were taken by the national feed control authorities on basis of a representative sampling plan. The analysis was carried out in the BfEL laboratories in Kulmbach. No feed sample exceeded the maximum residue levels for dioxins or dioxinlike PCBs. Median levels were normally more than ten times lower than the maximum residue limits. The investigations of meat and meat products are still going on. First results show that in meat of wild pigs significant higher dl-PCB levels were present than in meat of farmed pigs and that the dioxin contents in Bologna type sausages has declined in the last ten years.

Schlüsselwörter	Organochlorverbindungen – dioxinähnliche PCB (DL-PCB) – Dioxin (PCDD/F) – Umweltkontaminanten – Futtermittel – Fleisch – Fleischerzeugnisse
Key Words	Organochlorine compounds – dioxinlike PCBs (dl-PCBs) – dioxins (PCDD/F) – environmental contaminants – feedstuff – meat – meat products

Einleitung

Stoffe wie „Dioxin“ und „PCB“ rücken heute – besonders im Blick auf einen vorbeugenden Verbraucherschutz – zunehmend ins Blickfeld des öffentlichen Interesses. So waren beispielsweise Ende Januar 2006 die Schlagzeilen „Dioxin-Skandal in Belgien“ (<http://www.n24.de/boulevard/nus/index.php/n200601282112250002>), „Deutsche Mastbetriebe nach Dioxin-Fund geschlossen“ (<http://www.handelsblatt.com/pshb/fn/reihbi/sfn/buildhbi/cn/GoArt!204455,204493,1026512/SH/0/depot/0/>) und „Dioxin: Höfe gesperrt“ (<http://www.heute.de/ZDFheute/inhalt/13/0,3672,3792685,00.html>) in den Medien zu lesen und zu hören. In einer Risikobewertung des BfR vom 28. Februar 2006 (http://www.bfr.bund.de/cm/208/dioxinbelastete_futtermittel_eines_herstellers.pdf) konnte festgestellt werden, dass für den Verbraucher in diesem Fall aber keine akute Gesundheitsgefährdung vorlag, da die Dioxingehalte in Lebens-

mitteln aus den betroffenen Tierbeständen „in der Größenordnung der Hintergrundbelastung“ lagen. Um unerwünschte Stoffe wie Dioxine und dioxinähnliche PCB in Lebensmitteln so weit wie möglich zu minimieren, muss bereits bei Futtermitteln mit der Minimierungsstrategie begonnen werden.

Forschungsprojekt „Statusbestimmung“

Zur repräsentativen Belastungssituation deutscher Futtermittel mit dioxinähnlichen polychlorierten Biphenylen und den daraus erzeugten vom Tier stammenden Lebensmitteln gibt es nur sehr beschränktes Datenmaterial. Um diese unbefriedigende Datenlage zu verbessern, startete Mitte des Jahres 2004 ein mehrjähriges BMELV-Forschungsvorhaben, bei dem Futtermittel und die vom Tier stammenden Lebensmittel Fleisch, Fisch, Milch, deren Produkte sowie Eier in den BfEL-Standorten Kulmbach (Dioxin- und PCB-

Analytik, Koordination), Hamburg (PCB-Analytik) und Kiel (Dioxin-Analytik) auf Dioxine (PCDD/F), dioxinähnliche polychlorierte Biphenyle (DL-PCB) und Indikator-Kongenere (PCB 28, PCB 52, PCB 101, PCB 138, PCB 153, PCB 180) aus der Substanzklasse der polychlorierten Biphenyle (NDL-PCB) untersucht werden sollen.

Die Stoffklassen und Analytik der dioxinähnlichen Verbindungen

Mit dem Begriff „dioxinähnliche Verbindungen“ werden in der Regel 29 toxisch relevante Einzelverbindungen (Kongene-re) aus insgesamt drei Substanzklassen von aromatischen Organochlorverbindungen zusammengefasst. Zwei davon – die polychlorierten Dibenzo-*p*-dioxine (PCDD) und die Dibenzofurane (PCDF) sind tricyclische chlorierte aromatische Ether, die dritte Substanzklasse besitzt ein Chloraromatensystem mit Biphenyl-Grundstruktur (Abb. 1).

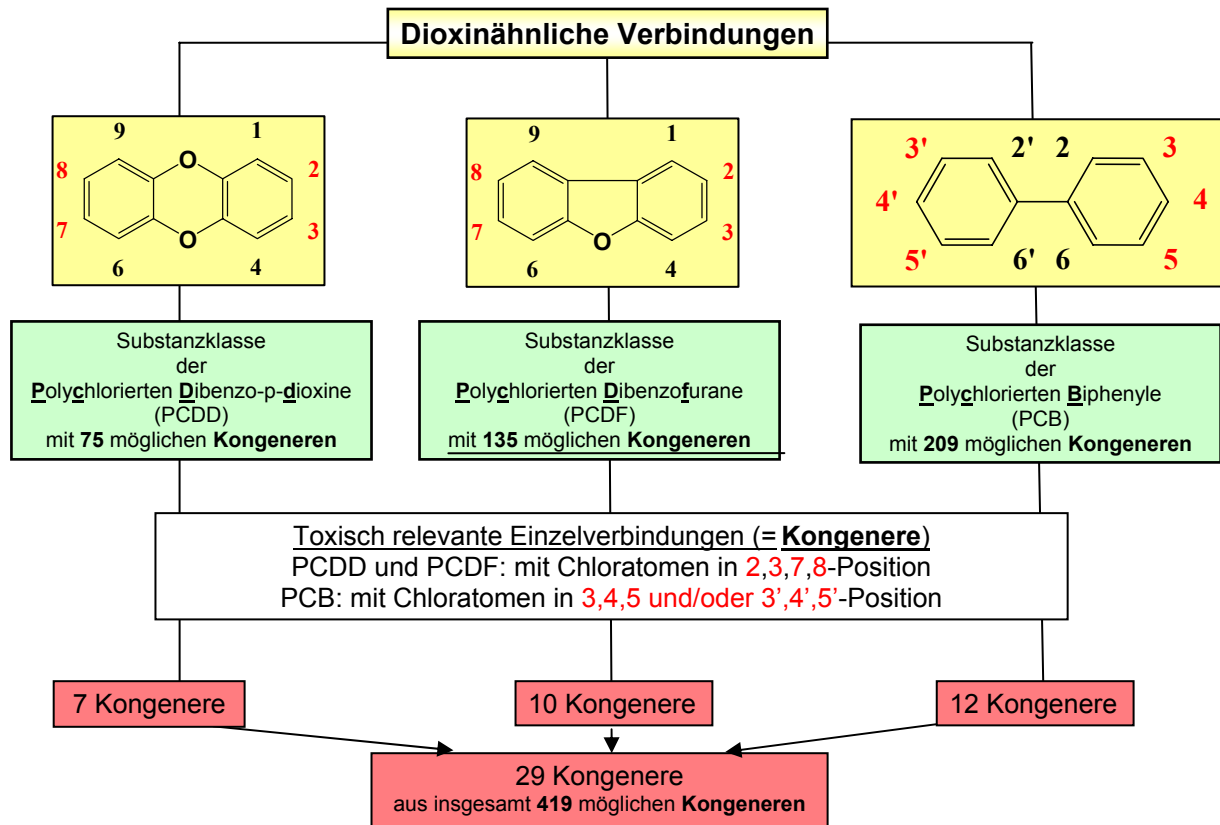


Abb. 1: Strukturen und toxikologisch relevante Kongenere der drei Stoffklassen der dioxinähnlichen Verbindungen

Von den möglichen insgesamt 419 chlorierten Einzelverbindungen (Kongeneren) besitzen aber nicht alle toxikologisches Wirkpotential, sondern nur diejenigen, bei denen das jeweilige Molekülgrundgerüst an bestimmten Positionen mit Chloratomen substituiert ist. Für die Stoffklassen der PCDD und PCDF sind dies die Molekülgrundgerüstpositionen 2,3,7 und 8, für die Substanzklassen der PCB sind dies die Positionen 3,4,5 und/oder 3', 4', 5'. Damit gibt es bei den PCDD sieben Kongenere, denen toxikologisches Wirkpotential zugeschrieben werden muss, bei den PCDF sind es zehn und bei den DL-PCB zwölf entsprechende Verbindungen. Ziel der modernen Spurenanalytik ist es nun, diese 29 Kongenere mit toxikologischem Gefährdungspotential in Umweltproben, Futter und Lebensmitteln aus den insgesamt 419 möglichen Einzelverbindungen dieser drei Substanzklassen abzutrennen, weitestgehend von störenden Matrixbestandteilen zu befreien und schließlich quantitativ zu erfassen.

Die Analytik zur Bestimmung von Dioxinen und dioxinähnlichen PCB erfolgte in Anlehnung an die jeweiligen EU-Richtlinien zur Bestimmung dieser Stoffe in Futter- (02/70/EG, Richtlinie der Kommission vom 26. Juli 2002 zur Festlegung der Probenahme- und Untersuchungsverfahren für die amtliche Kontrolle von Dioxinen sowie zur Bestimmung von dioxinähnlichen PCB in Lebensmitteln) und Lebensmitteln (02/69/EG, Richtlinie der Kommission vom 26. Juli 2002 zur Festlegung von Anforderungen an die Bestimmung der Gehalte an Dioxinen und dioxinähnlichen PCB in Futtermitteln).

Vor der eigentlichen analytischen Aufarbeitung (Abb. 2) ist es hilfreich, in den Proben den Wasseranteil möglichst schonend zu entfernen. Dazu wird in Kulmbach die Gefriertrocknung eingesetzt. Danach werden die Proben zerkleinert und homogenisiert. Anschließend werden die zu bestimmenden Stoffe aus der jeweiligen Probe quantitativ extrahiert. An der BfEL in Kulmbach wird hierzu seit einiger

Zeit erfolgreich die ASE-Technik (Accelerated Solvent Extraction) eingesetzt, bei der die Proben unter gleichzeitiger Anwendung hoher Drücke (bis zu 200 bar) und Temperaturen, die über dem jeweiligen Siedepunkt des verwendeten Extraktionsmittels bei Normaldruck liegen, extrahiert werden. In den sich daran anschließenden Clean-up-Schritten (Gelpermeationschromatographie, Chromatographie an Florisil, Chromatographie an Carboxypack B) erfolgt die Abtrennung von Biopolymeren, Fett und weiteren störenden Matrixbestandteilen, sowie die Anreicherung von Dioxinen und PCB in den Probenextrakten. Mit einem weitgehend automatisierten Chromatographieschritt an Carboxypack B™ – einer speziellen Aktivkohle – wird die Auftrennung der Dioxin- und PCB-Verbindungen in 3 Fraktionen (1. Fraktion mit mono- und di-ortho-PCB-Kongeneren, 2. Fraktion mit non-ortho-PCB-Kongeneren, 3. Fraktion mit PCDD- und PCDF-Kongeneren) erreicht. In diesen 3 Fraktionen werden Dioxine und dioxinähnliche PCB mit Hilfe der Gaschromatographie getrennt und in Verbindung mit einem hochauflösenden Massenspektrometer (HRGC/HRMS-System) getrennt.

Futtermitteluntersuchungen

Mit Hilfe eines möglichst repräsentativen Futtermittelbeprobungsplanes, der vom Institut für Tierernährung der Forschungsanstalt für Landwirtschaft in Braunschweig (FAL) unter Mitwirkung des BVL erstellt wurde, wurden am BfEL-Standort Kulmbach mehr als 200 Futtermittelproben auf Dioxine (17 WHO-PCDD/F-Kongenere) und dioxinähnliche PCB (12 WHO-PCB-Kongenere) untersucht. Die Probenahmen erfolgten durch die Futtermittelkontrollbehörden der jeweiligen Bundesländer.

Die Auswahl der beprobten Futtermittel hatte zum Ziel, die durchschnittliche Aufnahme von Dioxin- und PCB-Verbindungen durch landwirtschaftliche Nutztiere so repräsentativ wie möglich darzustellen.

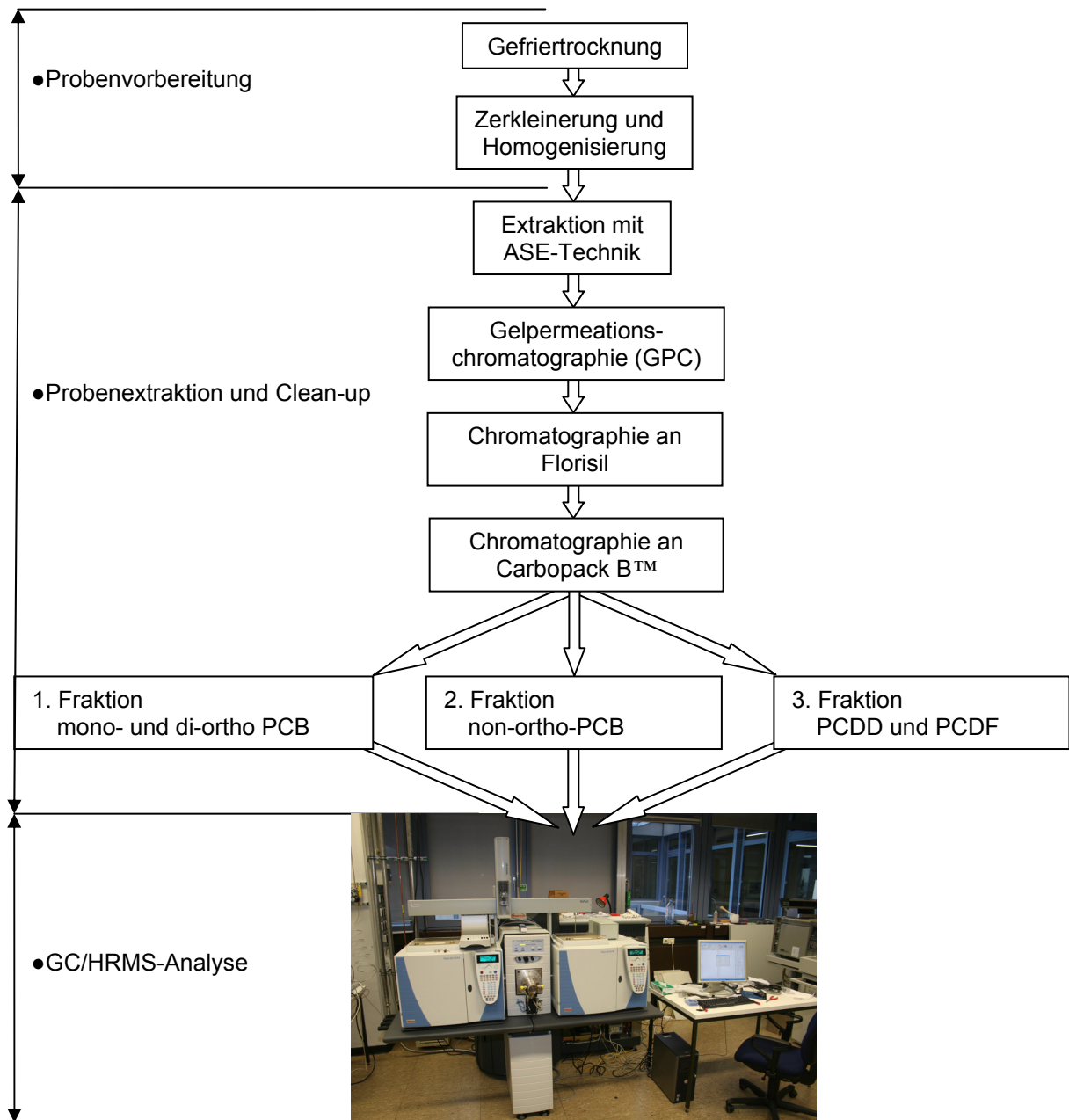


Abb. 2: Analysenschema zur Bestimmung von Dioxinen und dioxinähnlichen PCB in Futtermitteln und Fleischerzeugnissen

Dabei wurde prinzipiell davon ausgegangen, dass die tägliche Ration, die sich zum überwiegenden Anteil aus Grob- und Mischfuttermitteln zusammensetzt, die Höhe der Aufnahme an diesen unerwünschten Stoffen bestimmt. Mischfuttermittel enthalten hauptsächlich energiereiche (z.B. Getreide) und proteinreiche (z.B. Sojaextraktionsschrot) Konzentrutfuttermittel. Darüber hinaus sind Vitamine, Aminosäuren und weitere Zusatzstoffe enthalten. Die Analyse so gearteter Mischfuttermittel erfasst und berücksichtigt auf

diese Weise sowohl unterschiedliche Gehalte von Dioxin- und PCB-Verbindungen aller in das Mischfuttermittel eingehenden Einzelkomponenten als auch Fütterungsaspekte, da das Mischfuttermittel hinsichtlich seiner Energie- und Nährstoffzusammensetzung auf die jeweilige Tierkategorie abgestimmt ist. Im Rahmen der Stuserhebung wurden wichtige Einzelfuttermittel, die in die Mischfuttermittel eingehen, mituntersucht. Empfehlungen des Bundesamtes für Verbraucherschutz und Lebensmittelsicher-

heit (BVL) hinsichtlich einer möglichst repräsentativen Beprobungsrate von Grün- und Rauhfuttern wurden bei der Erstellung der Beprobungspläne berücksichtigt und integriert.

Seit Februar 2006 werden in der EU auch dioxinähnliche PCB in Futtermitteln erstmals geregelt. Zusätzlich zu den Höchstwerten für Dioxine gilt hier ein Höchstgehalt für Dioxine und dioxinähnliche PCB in Form eines Summenwertes (06/13/EG, Richtlinie der Kommission vom 03. Februar 2006 zur Änderung der Anhänge I und II der Richtlinie 200/32/EG des Europäischen Parlaments und des Rates über unerwünschte Stoffe in Futtermitteln in Bezug auf Dioxine und dioxinähnliche PCB), bei dem in Futtermittelausgangserzeugnissen pflanzlichen Ursprungs ein Höchstgehalt von 1,25 ng/kg Futtermittel bezogen auf 88 % Trockenmasse nicht überschritten werden darf. Darüber hinaus wurden für die Substanzklassen der Dioxine und der dioxinähnlichen PCB sogenannte Auslösewerte festgesetzt, bei deren Überschreiten die verursachenden Kontaminationsquellen zu ermitteln sind, um für entsprechende Eindämmung oder Beseitigung zu sorgen. Da Kontaminationsquellen für Dioxine und dioxinähnliche PCB in der Regel verschieden sind, wurden hier getrennte Auslösewerte für beide Substanzklassen festgesetzt.

Die WHO-TEQ-Gehalte von dioxinähnlichen PCB bzw. Dioxinen (Abb. 3) in den Futtermittelproben liegen im Median bei 0,018 bzw. 0,028 ng/kg 88 % Trockenmasse (TM). Diese Absolutwerte unterscheiden sich nicht gravierend. Interessant ist die größere Schwankungsbreite im Box-Whisker-Plot für die dioxinähnlichen PCB. Neben breiter variierenden physikalisch-chemischen Eigenschaften der untersuchten PCB-Verbindungen könnten die Gründe hierfür auch in den unterschiedlichen Kontaminationsquellen für beide Stoffklassen liegen.

Betrachtet man die gemessenen Gehalte für Dioxin und dioxinähnliche PCB in Mischfuttermitteln sowie Rauh- und Saftfuttermitteln nach Substanzklassen getrennt, so zeigt sich, dass Mischfuttermittel in der Regel geringere Gehalte an diesen unerwünschten Stoffen aufweisen als Rauh- und Saftfutter (Abb. 4 und 5). Eine mögliche Ursache hierfür ist wahrscheinlich darin zu sehen, dass in die Mischfuttermittel in der Regel vorgereinigte und/oder bereits prozessierte Einzelfuttermittel wie z.B. Getreidearten eingearbeitet werden, die deswegen eine geringere Oberflächenkontamination mit den untersuchten Zielanalyten aufweisen. Denn PCDD/F – aber auch viele PCB-Verbindungen – gelangen gebunden an feine Staubpartikel, die sich ausgehend von den jeweiligen Kontaminationsquellen über Luftströmungen verteilen, in die Umwelt. Durch Deposition gelangen diese Schwebstaubpartikel aus der Luft auf die Oberflächen der Böden und der Futterpflanzen, wo sie absorbiert werden. So sitzen Umweltkontaminanten wie Dioxine und PCB-Verbindungen beispielsweise in bzw. an den äußeren Schichten des Getreidekorns. Durch Transport- und Umladevorgänge von Getreide, aber auch bei Vermahlungsschritten, wird ein Großteil dieser äußeren Getreidekornschichten durch Abrieb entfernt und befindet sich dann in den sog. Getreidestaubfraktionen, die schon aus diesen Gründen Schadstoffsenken darstellen und deswegen aus der Nahrungskette zu entfernen sind.

Weder für die Stoffklasse der PCDD/F noch für die der dioxinähnlichen PCB waren in den untersuchten Futtermittelproben Höchstwertüberschreitungen zu beobachten. Die gesetzlichen Regelungen in der Bundesrepublik Deutschland zur Senkung der Dioxin- und PCB-Emissionen aus entsprechenden Quellen haben gegriffen und zeigen Wirkung.

Insgesamt kann als Ergebnis der Statuserhebung im Projektabschnitt „Futtermittel“ festgehalten werden, dass PCDD/F- und dioxinähnliche PCB-Gehalte in deutschen Futtermitteln erfreulich niedrig sind.

Erste Ergebnisse für Fleisch(erzeugnisse)

Derzeit wird in Kulmbach im Rahmen der Arbeiten am Forschungsprojekt „Statuserhebung zu Dioxinen und PCB in Futter und Lebensmitteln“ der Projektabschnitt „Fleisch(erzeugnisse)“ bearbeitet. Wie für den Abschnitt „Futtermittel“ war es zunächst erforderlich, einen Beprobungsplan mit möglichst hohem Repräsentativitätscharakter für Fleisch und Fleischprodukte zu erstellen. Aus diesem Grund wurde auf Grundlage des Ernährungsberichts 2004, des derzeitigen Verbraucherverhaltens sowie der aktuellen Einwohnerzahlen in den Bundesländern ein entsprechender Beprobungsplan erstellt, der es erlaubt mit etwa 200 Proben die aktuelle Belastungssituation von Fleisch und Fleisch(erzeugnissen) in der Bundesrepublik abzubilden. Die Probenahme von Schweine-, Rind- und Geflügelfleisch erfolgt in kleineren Fachgeschäften (Metzgereien) im gesamten Bundesgebiet. Die Probenahmen für Fleischerzeugnisse erfolgte bei DLG-Qualitätswettbewerben. Aus Gründen der Vergleichbarkeit wurde bei Fleisch immer das gleiche Teilstück beprobt (Tab. 1). Die Proben wurden so genommen, wie der Verbraucher sie auch kauft und verwendet. Bei den Fleischerzeugnissen wurden die Sektoren Brühwurst (Fleischwurst – fein zerkleinert), Kochwurst (Leberwurst – fein zerkleinert), Rohwurst (Salami) und rohe Pökelstückware (Schinkenspeck) beprobt. Derzeit liegen nur erste Ergebnisse vor, da die analytischen Arbeiten inklusive der statistischen Auswertungen noch in vollem Gange sind.

Tab. 1: Beprobte Fleischarten

Fleischart	untersuchtes Teilstück
Schwein	Kamm
Geflügel	Keule mit Haut
Rind	Hochrippe

Im Jahr 2004 wurden im Rahmen einer Dissertation auch Wildschweinproben auf dioxinähnliche PCB untersucht. Der PCB-TEQ-Wert in den untersuchten Proben lag

im Median bei 2,642 ng/kg Fett. Erste Ergebnisse für dioxinähnliche PCB in Schweinefleisch aus der laufenden Statuserhebung mit einem Medianwert von 0,086 ng/kg Fett zeigen, dass das Fleisch von Hausschweinen sehr viel weniger PCB enthält als das Fleisch von Wildschweinen (Abb. 6).

Im Rahmen der angelaufenen Statuserhebung wurden aus der Produktgruppe der Brühwürste insgesamt 46 Proben auf dioxinähnliche PCB untersucht. Der hierbei gemessene PCB-TEQ-Wert liegt im Median mit 0,071 ng/kg Fett sehr nah beim entsprechenden Wert für Schweinefleisch (Abb. 6), was auch nicht weiter verwunderlich ist, da viele Hersteller nach der BSE-Krise ihre Rezepturen ganz auf Schweinefleisch umgestellt haben und der Verbraucher diese Umstellung angenommen hat. Ein Vergleich mit Ergebnissen einer 1995/1996 durchgeführten Studie kann mit der Stoffklasse der dioxinähnlichen PCB nicht durchgeführt werden, da vor 10 Jahren die Analytik dieser Stoffklasse noch in den Kinderschuhen steckte und darüber hinaus auch noch keine Höchstgehaltsregelung existierte.

Ein Vergleich lässt sich vielleicht anstellen, wenn wir die Dioxinwerte für Brühwürste in der damaligen Studie betrachten. Damals wurden 40 Proben Brühwurst (wiederum Fleischwurst – einfach) auf Dioxine getestet. Der Dioxin-TEQ-Gehalt in den damals untersuchten Fleischwürsten lag im Median bei 0,128 ng/kg Fett (Abb. 7). Im Vergleich dazu liegen die Ergebnisse von 17 bislang im Rahmen der Statuserhebung 2006 gemessenen Proben im Median bei 0,049 ng/kg Fett. Damit ist davon auszugehen, dass der Dioxingehalt in Fleischwürsten rückläufig ist.

Fazit

Hinsichtlich eines vorsorgenden Verbraucherschutzes ist es notwendig, die Gehalte von Dioxinen und dioxinähnlichen PCB in Lebensmitteln so weit wie möglich zu minimieren. Da es sich bei beiden Stoffen um Umweltkontaminanten handelt,

die sich aufgrund ihrer stofflichen Eigenschaften durch Carry-over Effekte in der Nahrungskette anreichern, ist es sinnvoll, sie nicht nur in Lebensmitteln, sondern auch in Futtermitteln zu beobachten. Die bisherigen Ergebnisse haben gezeigt, dass in deutschen Futtermitteln sowohl die Gehalte an Dioxinen, als auch die Gehalte an dioxinähnlichen PCB keine Probleme aufwerfen. Ähnliches scheint sich bislang auch bei Fleisch(erzeugnissen) anzudeuten. In der Tendenz scheinen diese Stoffe zumindest in Fleischprodukten rückläufig zu sein. Die vom Gesetzgeber in der Vergangenheit ergriffenen Maßnahmen zeigen Wirkung.

Wir danken den Behörden von 14 Bundesländern.

Literatur

02/69/EG : 2002-07-26 Richtlinie 2002/69/EG der Kommission vom 26. Juli 2002 zur Festlegung der Probenahme- und Untersuchungsverfahren für die amtliche Kontrolle von Dioxinen sowie zur Bestimmung von dioxinähnlichen PCB in Lebensmitteln. ABI EG 2002, Nr. L 209, S. 5-14

02/70/EG : 2002-07-26 Richtlinie 2002/70/EG der Kommission vom 26. Juli 2002 zur Festlegung von Anforderungen an die Bestimmung der Gehalte an Dioxinen und dioxinähnlichen PCB in Futtermitteln. ABI EG 2002, Nr. L 209, S. 15-21

06/13/EG : 2006-02-03 Richtlinie 2006/13/EG der Kommission vom 03. Februar 2006 zur Änderung der Anhänge I und II der Richtlinie 2002/32/EG des Europäischen Parlaments und des Rates über unerwünschte Stoffe in Futtermitteln in Bezug auf Dioxine und dioxinähnliche PCB. ABI EG 2006, Nr. L 32, S. 44-53

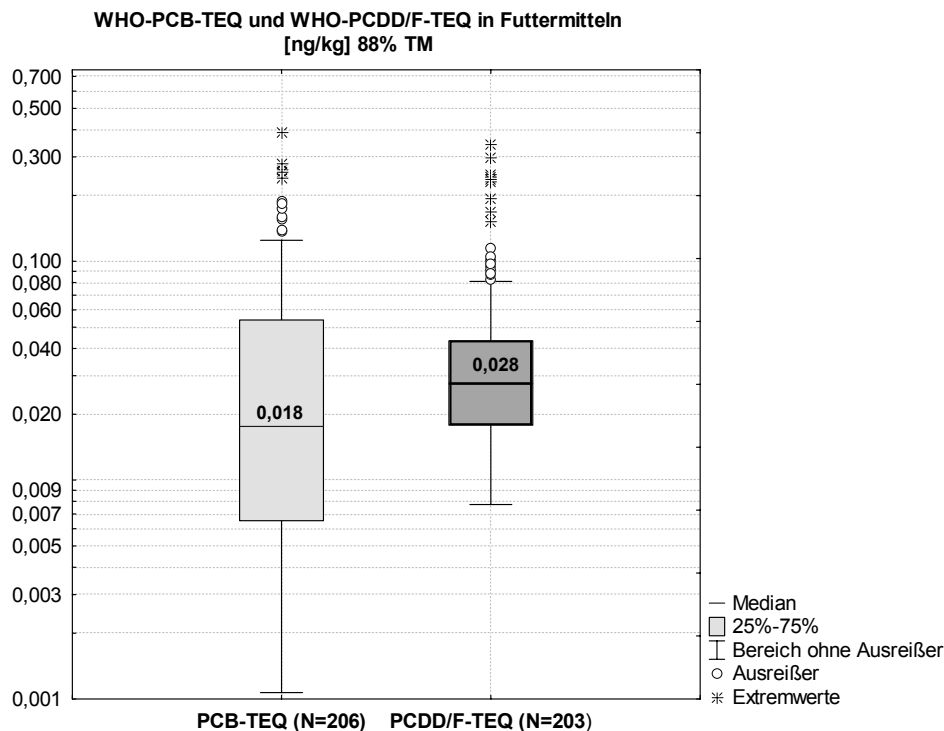


Abb. 3: WHO-PCB-TEQ- und WHO-PCDD/F-TEQ-Gehalte in den untersuchten Futtermitteln

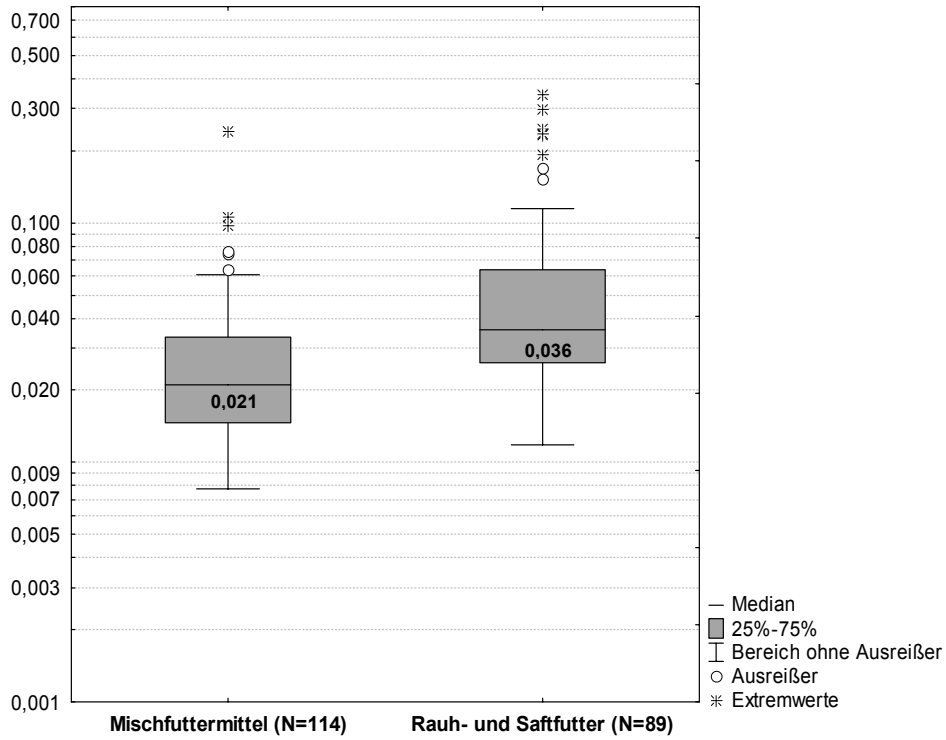


Abb. 4: WHO-PCDD/F-TEQ-Gehalte (ng/kg 88% TM) in Mischfuttermitteln sowie Rauh- und Saffuttermitteln

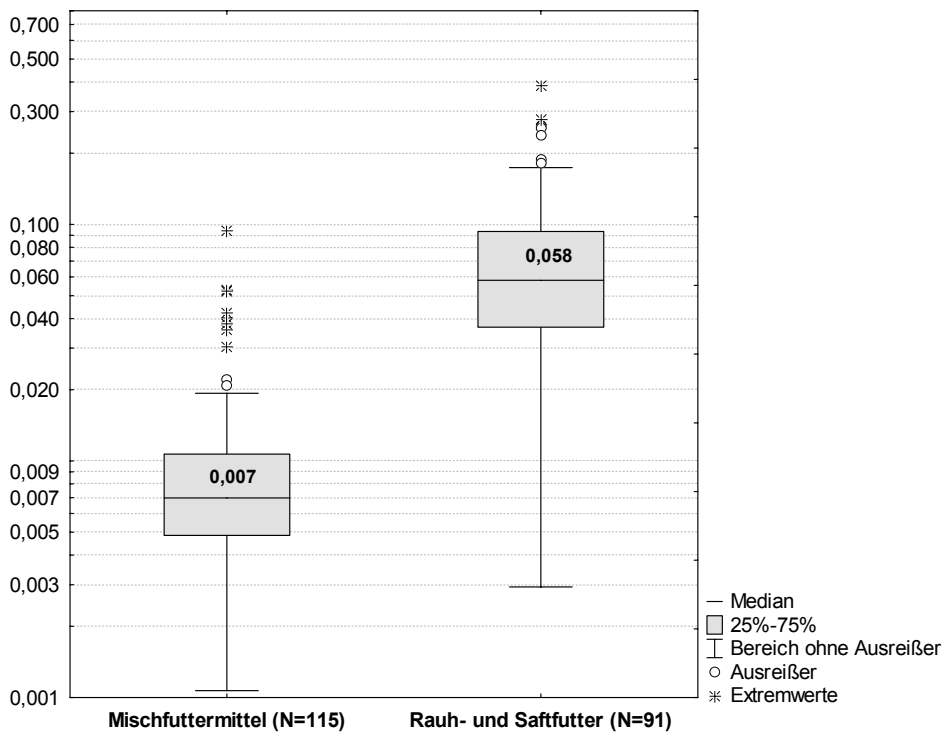


Abb. 5: WHO-PCB-TEQ-Gehalte (ng/kg 88% TM) in Mischfuttermitteln sowie Rauh- und Saffuttermitteln

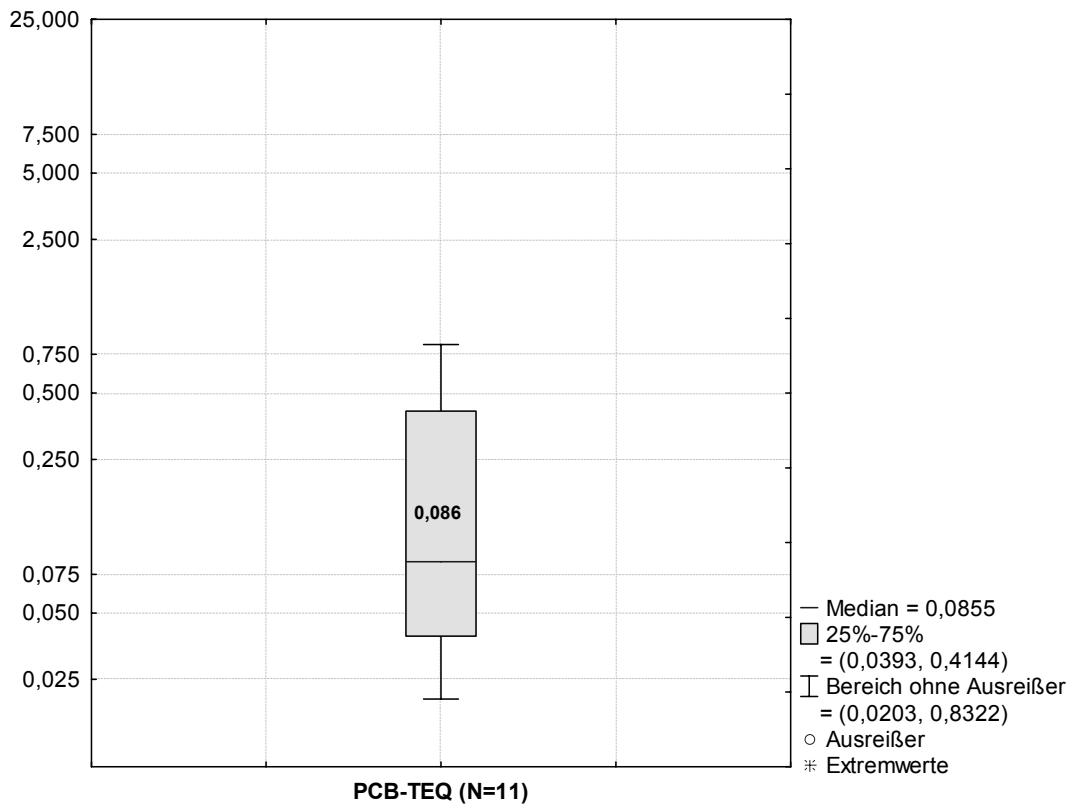
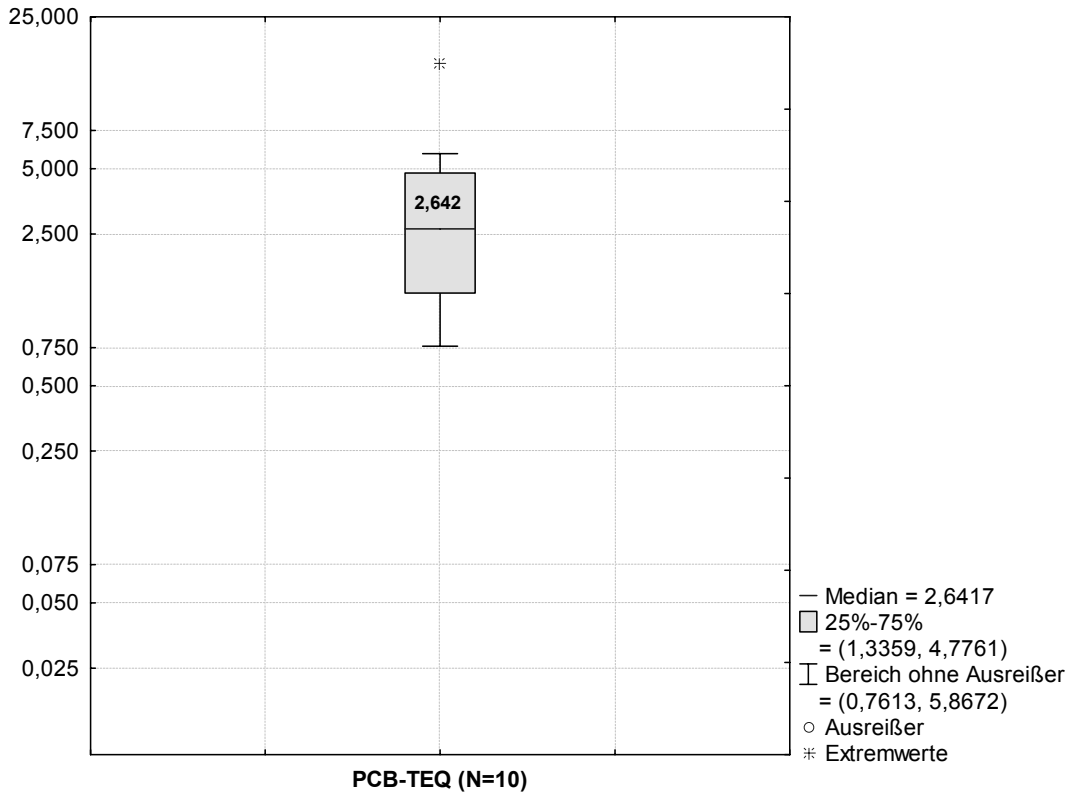


Abb. 6: WHO-PCB-TEQ-Gehalte (ng/kg Fett) im Fleisch von Wildschwein- (oben) und Hausschweinproben (unten)

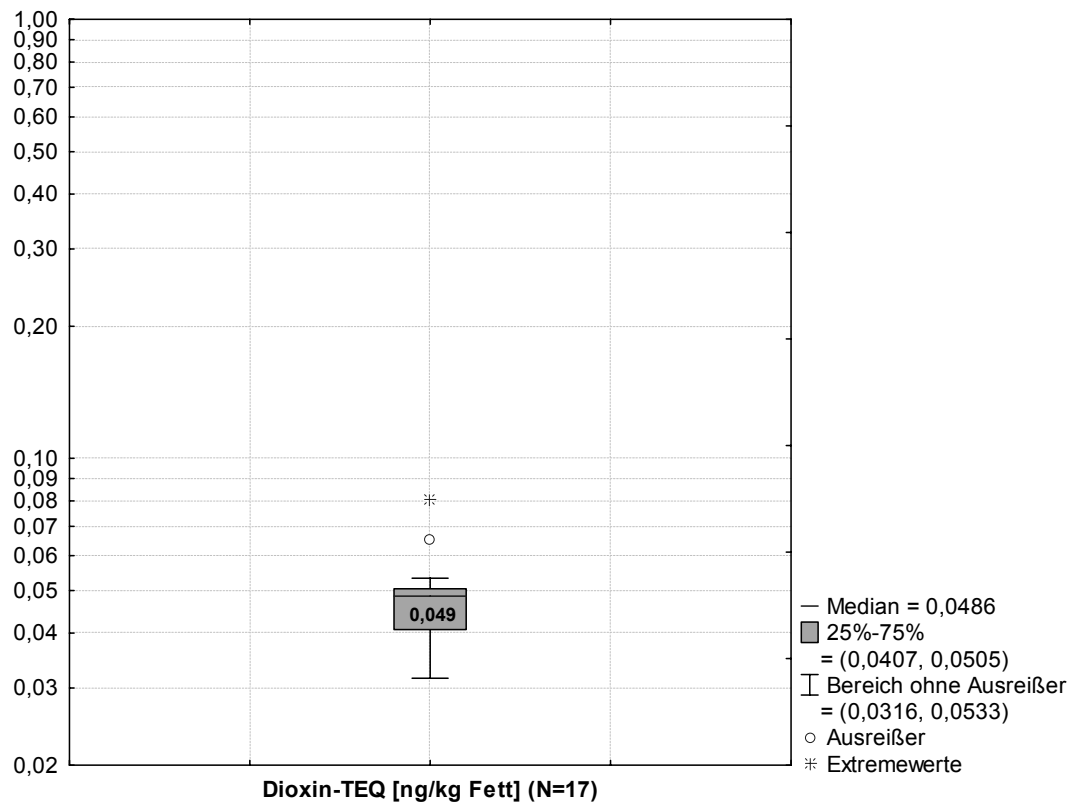
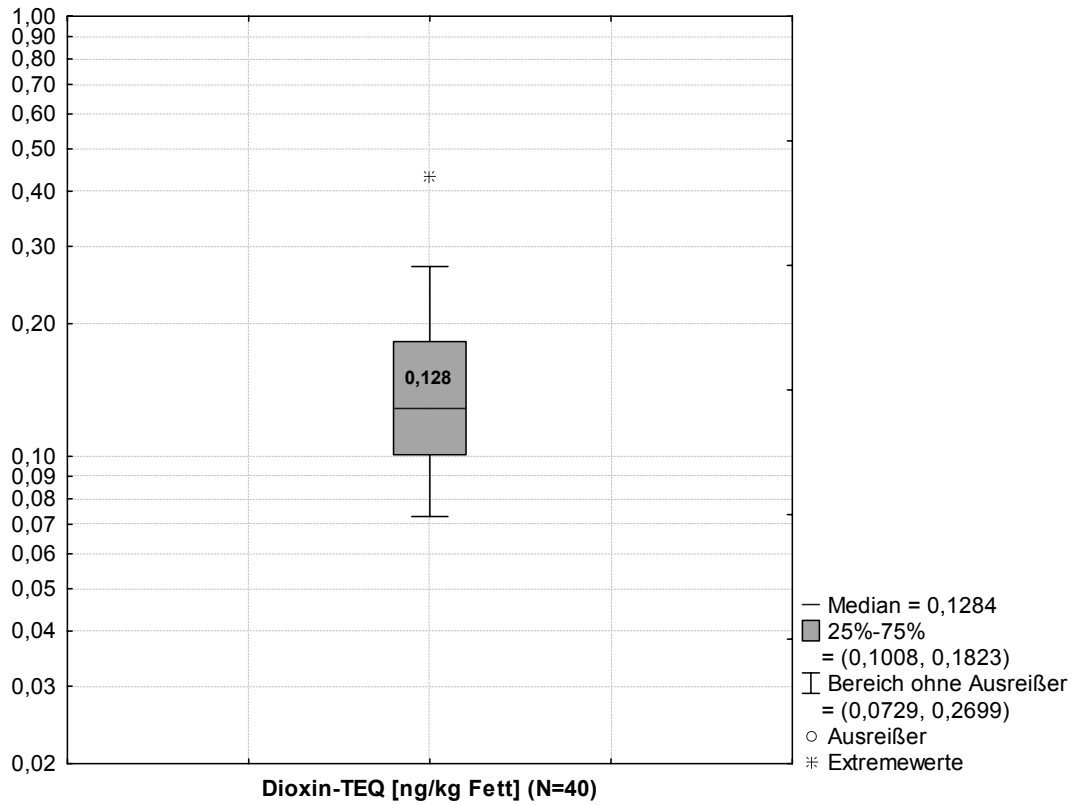


Abb. 7: WHO-PCDD/F-TEQ-Gehalte (ng/kg Fett) in Brühwurstproben aus der Studie von 1995/1996 (oben) und 2006 (unten)