

Zum carry over toxikologisch relevanter Polychlordibenzodioxin- und -furan Kongenere in die Milch laktierender Kühe

von A. Blüthgen, W. Heeschen und U. Ruoff
Institut für Hygiene der Bundesanstalt für Milchforschung, Kiel

1. Einleitung und Problemstellung

Die Weitergabe und stufenweise Akkumulation („Aufkonzentrierung“) persistenter Organochlorverbindungen in den lebensmittelliefernden Ökosystemen durch die Trophieverbundene Nahrungsketten und -netze ist kein neuer Aspekt lebensmittel-hygienischer Betrachtungen, sondern spätestens sei der Migration von DDT und anderen persistenten Chlorkohlenwasserstoffpestiziden in die Umwelt über den Zielorganismus hinaus bekannt, also seit etwa 45 Jahren.

Die intensive wissenschaftliche Bearbeitung der Dioxinproblematik in den letzten zwei Jahrzehnten hat neben der vorwiegend toxikologisch ausgerichteten Forschung zunehmend die ökologisch-chemischen Aspekte dieser teils hoch persistenten Umweltchemikalien aufgegriffen und zwischenzeitlich zu einem hohen Erkenntnisstand geführt, der die unabdingbare Grundlage für gesundheitspolitische Minimierungsstrategien bildet. Die theoretische Möglichkeit des Auftretens von insgesamt 210 polychlorierten Dibenzodioxin- und -furanverbindungen (135 Dibenzofurane und 65 Dibenzodioxine bei ausschließlicher Chlorierung) macht die Dioxinproblematik für alle wissenschaftlichen Disziplinen sehr komplex. Die Einführung eines Systems von Toxizitätsäquivalenzfaktoren (TEF) unterschiedlicher Abstufungen konnte, wenn auch nicht unumstritten, die pharmakologisch-toxikologischen Risiken vereinfachend durch Beschränkung auf bestimmte Chlorierungsmuster mit nur einem Zahlenwert beschreiben. In der ökosystemaren Betrachtung kann diese Größe wegen des sehr unterschiedlichen Umweltverhaltens und -vorkommens der einzelnen Kongenere nicht sinnvoll verwendet werden, so daß die individuelle Substanzbezogenheit bei der Betrachtung der stofflichen Flüsse vorrangig ist, so auch bei der Fragestellung des Überganges polychlorierter Dibenzodioxine und -furane aus Umweltkompartimenten über die Futterpflanze in die Lebensmittel tierischer Herkunft („carry over“).

Auf der Basis der Kenntnis, daß die in von Tieren stammenden Lebensmitteln gefundenen PCDD/F-Kongenere ein „metabolisch verschobenes“ Muster der umweltoriginären und -typischen PCDD/F-Belastung widerspiegeln, wurden am Institut für Hygiene der Bundesanstalt für Milchforschung in Kiel Fütterungsversuche zum Übergang ausgewählter, toxikologisch relevanter PCDD/F-Einzelkongenere in die Milch nach oraler Supplementierung an laktierende Kühe begonnen.

Ziel der Arbeiten ist es, bei standardisierter Bioverfügbarkeit einzeln applizierter Kongenere bis zum Gleichgewicht von Aufnahme, Verteilung, Metabolismus (wenn überhaupt nennenswert) und Ausscheidung den Übergang in das Milchfett zu quantifizieren, um auf der Basis der entsprechend erhaltenen Zahlenwerte

- das Kontaminationsrisiko einer futtermitteloriginären Deposition bzw. Immission für das Milchfett sowohl generell als auch im Einzelfall anwendbar zahlenmäßig zu beschreiben und

- in einem Verbundsystem staatlichen Handelns auf dem Gebiet der Gesundheitsvorsorge bis hin zur Intervention aus Gründen des Verbraucherschutzes die Entscheidungen wissenschaftlich begründet zu stützen.

Die letzte Konsequenz wären futtermittelrechtliche Höchstmengen für PCDD/F, die bekanntlich nur auf der Kenntnis der entsprechenden carry over-Raten ein wirksames Instrument zur Grenzwerteinhaltung im Lebensmittel tierischer Herkunft, wie hoch dieser auch sein mag, darstellen. Die grundsätzliche Problematik von Höchstmengenfestlegungen für umweltoriginäre Kontaminanten bleibt hiervon allerdings unberührt.

2. Lebensmittelhygienisch-ökologische Aspekte der Milchkontamination und carry over von PCDD/F in das Milchfett.

Die Auswahl der nur in (der lateralen) 2, 3, 7, 8-Position chlorierten Dibenzo-para-dioxin- und -furan kongenere für die Wichtung mit Toxizitätsäquivalenzfaktoren reduziert das infrage kommende Spektrum auf 10 PCDF und 7 PCDD, also 17 Verbindungen, wenn an dem für die Bundesrepublik Deutschland verbindlichen iTEF-System, (NATO-CCMS-System⁺⁾) festgehalten wird (1).

Die tägliche Nahrung des menschlichen Verbrauchers entstammt Ökosystemen, die dioxin- und furanhaltige Emissionen unterschiedlichster Quantität und Qualität über die Zeit integrieren und darüberhinaus (die in diesem Zusammenhang weitgehend unbedeutenden) sogenannten Altlasten dieser Verbindungen aufweisen. Die aus dieser Umwelt aufgenommenen Lebensmittel sind die Vehikel der ungewollten Zufuhr kleinster PCDD/F-Anteile, die in einer einigermaßen aktuellen Abschätzung für den Bereich der Bundesrepublik Deutschland (alte Bundesländer) folgendes Verteilungsmuster aufweisen (2) (Tab. 1).

Tab. 1: Tägliche Aufnahme von PCDD/F – Äquivalenten in Deutschland – 1992; pg iTE

Substrat	Zufuhr	Substrat	Zufuhr
Milch und Milchprodukte	41,7	Fertiggerichte	0
Fleisch, Eier	39,0	Atemluft	4,0
Fisch	33,9	Zigaretten u.ä.	2,3
pflanzliche Kost	6,3	Bodenpartikel (Kinder)	2,0
Brot und Backwaren	5,5	insgesamt	135,6
			(~ 22 pg 2,3,7,8-TCDD)
d.h. 94 % via Nahrung (ohne Boden), Rest inhalatorisch, kutan)			

Die Dominanz der vom Tier stammenden Lebensmittel ist offensichtlich. Bei einer Beteiligung von rund 84 % an der Gesamtaufnahme stellen sie mit einigem Abstand das größte Kontingent dar, während die pflanzlichen Lebensmittel nur etwa 10 % beisteuern, bei einem Rest von ca. 5 % für Nicht-Lebensmittel. Die vorab herausgestellte Abstufung zeigt ganz eindeutig den Effekt der Nahrungskettenakkumulation über die Zeit, wenn die Futterpflanzen auf eine Stufe mit der pflanzlichen Nahrung gestellt werden. Wenn auch durch küchentechnische Maßnahmen wie Waschen, Putzen, Schaben, Schälen usw. ein beträchtlicher Teil der extern aufliegenden PCDD/F-Anteile vor dem Verzehr entfernt worden sind, sich die o. a. zitierten 10 % also noch vergrößern können, ist die Bedeutung des Nahrungskettentransfers als sichtbares Resultat der carry-over-Vorgänge doch überaus eindeutig. Die ökosystemare Einbindung eines vom Tier stammenden Lebensmittels in die bislang skizzierten Zusammenhänge ist schematisch am Beispiel der Milch in der folgenden Übersicht (Abb. 1) dargestellt:

⁺) NATO = Nordatlantisches Verteidigungsbündnis;
CCMS = Committee of the Challenges on Modern Society

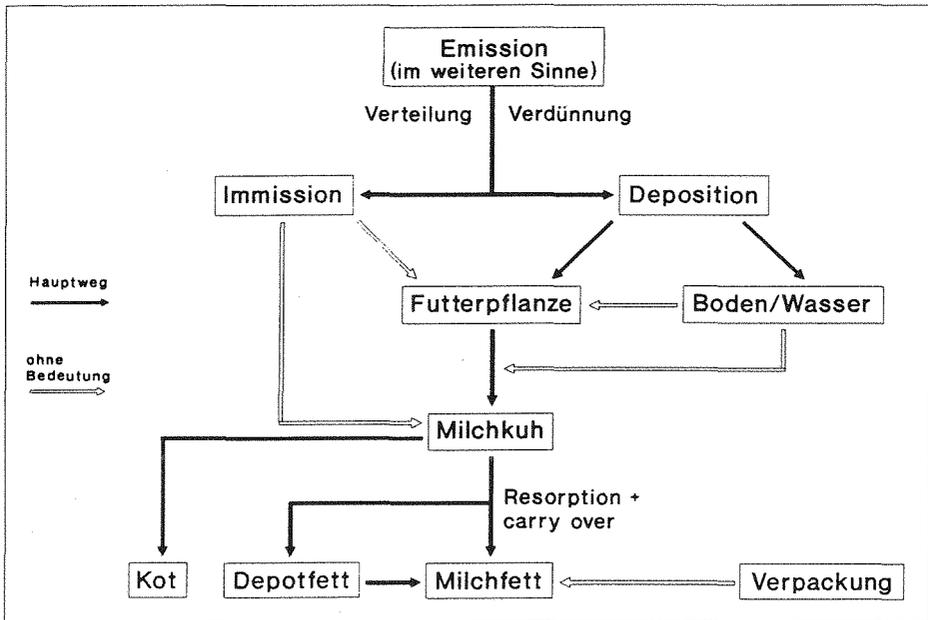


Abb. 1: Eintragswege polychlorierter Dibenzodioxine und -furane (PCDD/F) in das Milchfett

Ausgangsbasis der in der Milch gefundenen PCDD/F-Anteile (ausgedrückt in Absolutmengen pg/g Fett oder toxischen Äquivalentmassen pg i TE/g Fett) ist die PCDD/F-haltige Emission im weiteren Sinne. Aus ökologisch-chemisch/physikalischen Gründen kommt hier nahezu nur die frei mobile (gasförmige) Emission in Frage, deren PCDD/F-Anteile teils frei oder als Aerosol vorliegen. Für die Bundesrepublik Deutschland wird die jährlich derart emittierte PCDD/F-Menge auf bis zu 3.000 g in internationalen toxischen Äquivalenten geschätzt (3). Diese Emissionen werden zur Immission in biologischen Systemen bzw. zur Deposition auf Oberflächen aller Art. Kernpunkt für den folgenden Verlauf der skizzierten Zusammenhänge ist die Deposition auf der Futterpflanze. Von der Kuh ingestiert, ist ein variabler Anteil der PCDD/F nicht bioverfügbar, wobei die Adsorption an den jeweiligen Träger eine entscheidende Rolle spielt, und wird mit den Fäzes wieder ausgeschieden. Andere Anteile hingegen verlassen das wässrige Milieu des Magen-Darm-Traktes, verteilen sich in Primär- und Sekundärdepots des Organismus und erscheinen partiell im Milchfett. Er ist somit die freißbare, bioverfügbare Deposition von PCDD/F-Anteilen auf der Futterpflanze, die zu akkumulierten Anteilen im Milchfett führt. Im Bereich der Futterpflanze spielt die Aufnahme über die Wurzel praktisch keine Rolle, im Bereich des Milchfettes ist eine postsekretorische Kontamination weitgehend gegenstandslos.

Zum carry over, für die Milch vereinfacht als derjenige prozentuale Anteil definiert, der von der mit der täglichen Futtermittelration aufgenommenen Umweltkontaminante im Tagesgemelk wiedergefunden wird, sind einige Studien publiziert. Die carry over-Raten liegen zwischen 2 und 40 %, je nach individuellen PCDD/F-Kongeneren. Den Fallstudien ist gemeinsam, daß sie die Verhältnisse unter den Bedingungen der natürlichen, standorttypischen Kontamination der Futtermittelration - zum Teil unter Einschluß des Bodens (durchschnittliche Aufnahme 250 g/Tag bei Weidegang) - wiedergeben und somit trotz exakt definierter Massenströme die variable Bioverfügbarkeit nur zufällig implizieren.

Aus den Ergebnissen kann eindeutig abgeleitet werden, daß vorwiegend die tetra- bis hexasubstituierten PCDD/F-Kongenere einen namhaften Übergang aus dem Futter in das Milchfett zeigen, und daß sich gut 4/5 der im Milchfett gefundenen aufsummierten toxischen Äquivalente auf 4 bis 5 Einzelkongenere im Futter konzentrieren, die im Mittel eine summarische carry over-Rate von knapp 20 % zeigen (4,5).

3. Eigene Untersuchungen

3.1 Material und Methodik

Die eigenen Untersuchungen zum carry over toxikologisch relevanter PCDD und -F-Kongenere wurden von Anfang an so konzipiert, daß die orale Supplementierung additiver Kleinstmengen jeweils nur eines Kongeners pro laktierende Kuh vorgenommen wurde, um die zur Verfügung stehenden analytischen Möglichkeiten einschließlich der niederauflösenden Massenspektrometrie substanzoptimiert nutzen zu können und um durch Verwendung isotonenmarkierter Kongenere ($^{37}\text{Cl}_4$, $^{13}\text{C}_6$) die native Untergrundbelastung sowohl von Milchfett als auch Futterrational ausblenden zu können. Die Auswahl der supplementierten Kongenere gehorchte dabei dem in der folgenden Übersicht dargestellten Prinzip (Abb. 2).

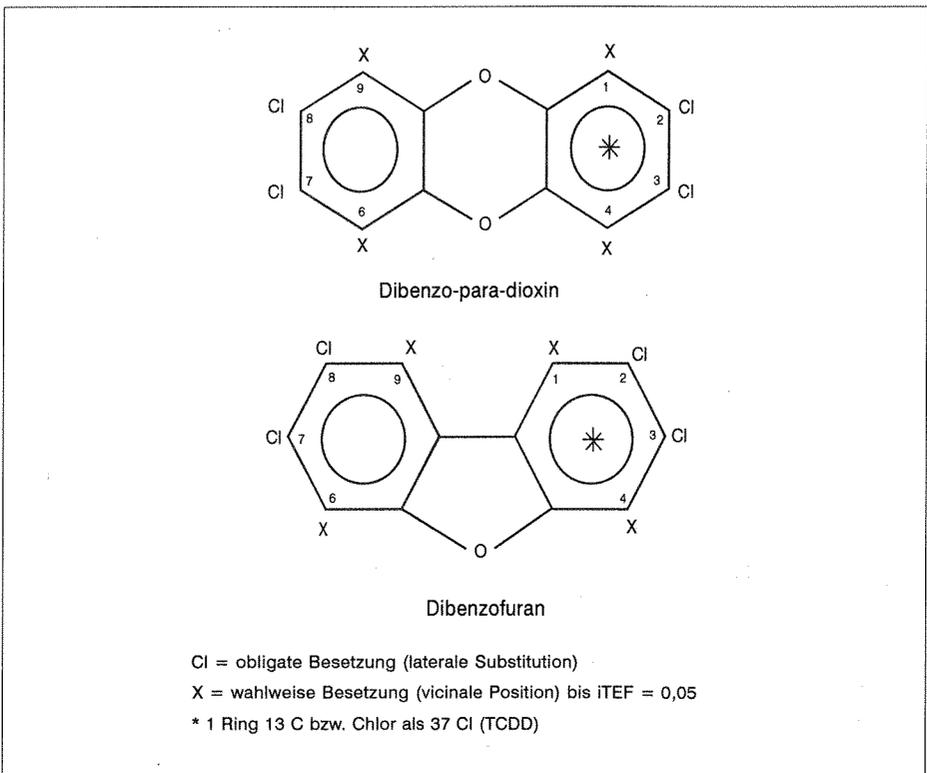


Abb. 2: PCDD/F-Kongenere in carry over Versuchen des Instituts für Hygiene der Bundesanstalt für Milchforschung in Kiel

Es werden sowohl nur die lateral (2,3,7,8-Position) substituierten Kongenere (zuzüglich diskreter vicinaler Substitutionen) als auch nur solche berücksichtigt, deren Wirkfaktor größer 0,05 ist. Die gesamte Auswahl der 2,3,7,8-substituierten Heptachlordibenzodioxin- und -furan kongenere sowie die Oktachlordibenzodioxin- und -furan kongenere mit Wirkfaktoren von 0,01 bzw. 0,001 sind sowohl von ihren Transferfaktoren in der Nahrungskette als auch der Wichtigkeit für die Summation der toxischen Äquivalente im Milchfett Verbindungen ohne hohe Priorität.

Die geraffte Übersicht zur Methodik geht aus der folgenden Zusammenstellung hervor (Tab. 2).

Tab. 2: Versuche zur Bestimmung der Carry-over-Rate von PCDD/F-Kongenere in das Milchfett – Material und Methodik –

- Nichttragende schwarzbunte Kühe mit \approx 15-25 kg Milch/Tag über Versuchsdauer
- Ein Kongener (50-100 ng auf Quellstärke) in Gelatine kapsel je Kuh und Tag ($13 C_8$; $37 Cl_4$; nativ)
- Probenahme 2 x wöchentlich
- Isolierung des Milchfettes und Aufreinigung über GPC – Florisil – Aktivkohle/Celite – Aluminiumoxid
- Messung der PCDD/F-Anteile im Milchfett in GC/MS/DS-Kombination nach chemischer Ionisation und Negativionenregistrierung (Finnigan MAT S50 710/VA 3400)

Eine detaillierte Beschreibung der Präparation des Milchfettes befindet sich in (6), die massenspektrometrischen Bedingungen wurden gegenüber der zitierten Arbeit leicht abgewandelt. (Die hochauflösenden ($m/\Delta m \geq 6000$) Messungen des 2,3,7,8-TCDD, des 2,3,7,8-TCDF sowie einiger Meßpunkte des 2,3,4,7,8-PeCDF zum Abgleich der Meßgenauigkeit wurden freundlicherweise von H. SANTL, Institut für Lebensmitteltechnologie und -verpackung, Fraunhofer Gesellschaft, München, durchgeführt, wofür an dieser Stelle herzlich gedankt sei).

3.2 Sicherheitsaspekte

Wenngleich der qualifizierte Umgang mit polychlorierten Dibenzodioxinen und -furanen in den labortypischen Stoffmassen von höchstens 50 μ g je Kongener in Lösung eine Gefährdung von Personal und Umwelt ausschließt, sind für die sachgerechte Durchführung der vorab skizzierten Versuche doch eine Reihe von administrativen Vorgaben zu beachten bzw. Maßnahmen zur Verhinderung der Dispergierung in die Umwelt zu treffen, die nachstehend übersichtsweise aufgelistet sind (Tab. 3):

Tab. 3: Versuche zur Bestimmung der Carry-over-Rate von PCDD/F-Kongenere in das Milchfett – Sicherheitsaspekte –

- Durchführung nur nach Überprüfung und Genehmigung durch die nach Landesrecht zuständigen Behörden
- Weiter Sicherheitsabstand zu den Grenzwerten der Gefahrstoff-VO
- Begrenzung der Dosis auf TE im Milchfett < Akkumulation im Menschen
- Isolierte Erfassung der Milch
- Verbutterung des Rahms, Verbrennung in MVA
- Isolierschlachtung der Tiere nach Versuchsende
- Entfettung der Schlachtkörper und gestaffelte Weitergabe zur Verbrennung (Fett) bzw. Tierkörperbeseitigung
- Gründliche Information der beteiligten Mitarbeiter

In jedem Fall ist eine Anzeige der Versuche nach § 8 des Tierschutzgesetzes erforderlich, wobei die ausdrückliche Genehmigung durch die zuständige Behörde Ermessenssache ist, da keinerlei blutige Eingriffe oder pharmakologische Wirkungen beabsichtigt sind bzw. erwartet werden können. Größter Wert wurde auf die isolierte Er-

fassung der in den Versuchen insgesamt anfallenden Milch gelegt, um dieses Substrat aus der Nahrungskette herauszunehmen. Die weitgehend unschädliche Beseitigung der dioxin- bzw. furanhaltigen Fette entspricht dem zugelassenen Stand der Technik, die entfetteten Schlachtkörper wurden mit behördlicher Genehmigung in kleinen Portionen von etwa 1/8 Rind zeitlich gestaffelt der Tierkörperbeseitigungsanstalt zugeführt.

4. Ergebnisse

Das nach oraler Supplementierung der einzelnen Kongenere nach dem Muster eine Kuh = ein Kongener erstellte Konzentrations-Zeitdiagramm ist ohne Glättung einzelner Kurvenabschnitte in der folgenden Abbildung 3 wiedergegeben:

Als Zusammenfassung von 2 Versuchsserien zu je 3 Kühen bei unterschiedlicher Dosis und unterschiedlichem Meßprinzip zeigt die Grafik zunächst im oberen Abschnitt eine gewisse Inhomogenität, die im wesentlichen der stör anfälligen und vergleichsweise unempfindlichen Messung des 2,3,7,8-TCDD mittels hochauflösender Massenspektrometrie nach Elektronenstoßionisation zuzuschreiben ist. Darüber hinaus sind die gedachten bzw. in einem Fall durchgezeichneten Kurvenverläufe typisch für Ausscheidungskurven lipophiler Verbindungen, bei denen eine Verteilung zunächst in Primärdepots bei anschließender Reverteiling in die Sekundärdepots und Auffüllen des Milchfettes durch das Konzentrationsgefälle Blut/Milchfett stattfindet. Die Dosierung der unteren Kurvenschar ist gegenüber den Dosen für 2,3,7,8-TCDD und 2,3,4,7,8-PeCDF halbiert, die Divergenz der Kurven ist jedoch größer als dieser Faktor 2, so daß hier deutlich die Abhängigkeit des carry over von Chlorierungsgrad und -muster in Erscheinung tritt.

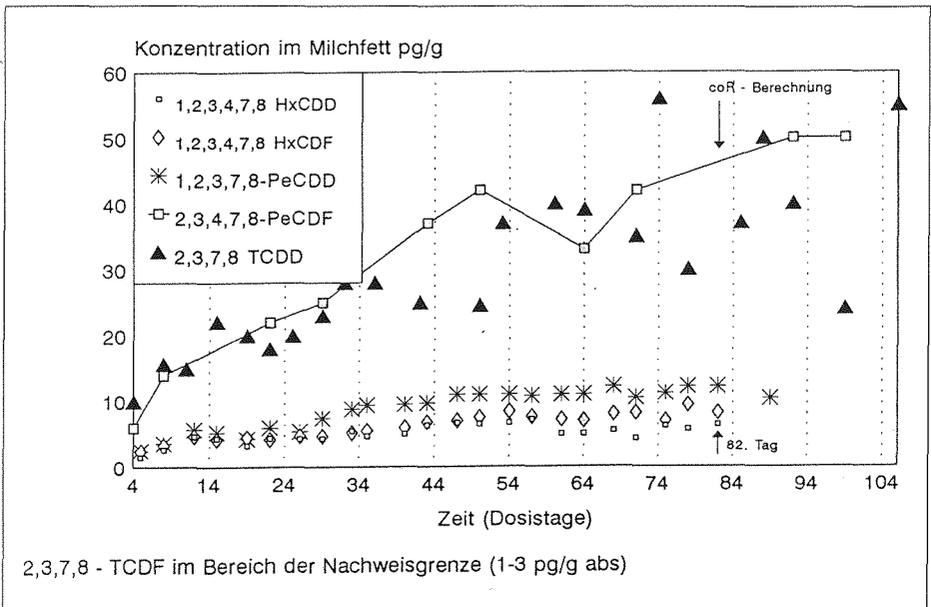


Abb. 3: Anstieg ausgewählter PCDD/F-Kongenere im Milchfett nach oraler Supplementierung (50-100 ng/d)

Eine zahlenmäßige Auflösung der Kurven in diskrete Punkte gibt einen Anhalt zur Kinetik des Überganges in das Milchfett, wobei ein Erreichen des Ausscheidungsplateaus, also der Zustand des Gleichgewichtes zwischen Aufnahme und Abgabe mit dem Milchfett auf den 82. Supplementierungstag (bei täglich gleicher Dosis) festgelegt wurden (Tab. 4).

Tab. 4: Carry-over von PCDD/F in das Milchfett – Dynamik der Gleichgewichtseinstellung –

Kongener und tägliche Dosis	4. Tag		12. Tag		20. Tag		41. Tag		82. Tag (Plateau)	
	C ^a	% ^b	C	%	C	%	C	%	C	%
2,3,7,8 -TCDD 100	10	28	18	50	20	55	25	70	36	100
1,2,3,7,8 -PeCDD 50	2,1	17	5,7	46	5,0	41	9,5	78	12,2	100
2,3,4,7,8 -PeCDF 100	6	13	1,7	38	20,5	46	33	73	45	100
1,2,3,4,7,8 -HxCDD 50	1,3	20	4,7	73	4,0	63	5,0	78	6,4	100
1,2,3,4,7,8 -HxCDF 50	2,0	24	4,7	57	4,5	55	6,0	73	8,2	100
2,3,7,8 -TCDF 100	< 1		< 1		< 1		< 1		< 1	

^a in ng/kg Fett, ^b relatives Erreichen des Ausscheidungsplateaus

Bei linearem Anstieg der Konzentrationen im Milchfett wäre ein Plateau nach dem 18 ± 2. Tag zu erwarten. Das Angebot massereicher bzw. gut perfundierter Depots im Körper führt jedoch zu einer deutlichen Streckung der Ausscheidung, so daß für das letzte Viertel bis zum Erreichen der Plateausättigung noch etwa genausoviel Zeit benötigt wird, wie bis zum Erreichen des 3/4-Sättigungswertes (bezogen auf das Milchfett) verstrichen ist.

Zusammengefaßt sind im Plateau die carry over-Raten als Prozente der im Milchfett des Tagesgemelkes wiedergefundenen täglichen Dosis in der Tab. 5 wiedergegeben.

Tab. 5: Carry-over von PCDD/F in das Milchfett – Übergang im Gleichgewicht von Zufuhr und Ausscheidung* – (82. Versuchstag)

Kongener	iTEF	tägl. Dosis absolut (ng)	Carry-over Rate (%)
2,3,7,8 -TCDF	0,1	100	< 1
2,3,7,8 -TCDD	1,0	100	36
2,3,4,7,8 -PeCDF	0,5	100	27
1,2,3,7,8 -PeCDD	0,5	50	15
1,2,3,4,7,8 -HxCDF	0,1	50	10
1,2,3,4,7,8 -HxCDD	0,1	50	8
> 80 % der Milchfett-TE			Ø 19,2

* „Eine Kuh = ein Kongener“

Während 2,3,7,8-TCDF im Gegensatz zu seinem dioxinoiden Partner praktisch keinen carry over in das Milchfett zeigt, sind für 2,3,7,8-TCDD und 2,3,4,7,8-PeCDF etwa gleichartige Größenordnungen zu beobachten. Die in der Tabelle mit aufgeführten internationalen (NATO/CCMS) Toxizitätsäquivalenzfaktoren haben mit 0,1 für die 6fach chlorierten 2,3,7,8-Kongeneren das signifikant summationsfähige Minimum erreicht. Alle

7- bzw. 8-fach chlorierten Kongenere, gleich ob Dibenzodioxine oder Dibenzofurane, sind mit Faktoren von 0,01 bzw. 0,001 ausgestattet und tragen somit kaum zu einer Steigerung des Gesamt-TE-Gehaltes des Milchfettes bei. Somit repräsentieren die in der Tabelle 5 aufgeführten Verbindungen auch gut 80 % der MilchfettTE, für die dann eine mittlere carry over-Rate von 19,2 % im kontrollierten Experiment zu berechnen ist.

5. Diskussion der Ergebnisse und Schlußfolgerungen

Aspekte wie Versuchsdurchführung, tierindividuelle Unterschiede, Zweckmäßigkeit des Konzepts und einige andere Fragestellungen sollen an dieser Stelle noch nicht überbetont werden, da sich die beschriebenen Versuche aus modellmäßigen Pilotansätzen zu einem durchaus tragfähigen Konzept entwickelt haben bzw. entwickelt werden und mit einer Beendigung erst später bei Berücksichtigung aller Erfahrungen zu rechnen ist. Von Vorteil ist in dem eingehaltenen Konzept in jedem Fall die weitgehende Verwendung chemisch identischer, aber nicht umweltoriginärer Kongenere, die eine eindeutige Festlegung des Startpunktes für die Kontamination des Milchfettes erlauben und die bei Feldversuchen eine fälschlicherweise als konstant angenommene Belastung der Umweltmatrix Futtermittel eliminieren. Hinzu kommt der Fortfall der zwangsläufig notwendigen Futtermitteluntersuchung auf das Kongenerenmuster in kürzeren Abständen, was die Meßmöglichkeiten für das Substrat Milch schmälert, bei dem erhebliche Schwankungen von Tag zu Tag auftreten können. Wichtiger erscheint es aber, die erhaltenen Ergebnisse für die carry over-Rate individueller, für die Quantifizierung des toxikologischen Risikos maßgeblicher Einzelkongenere in ihrer Bedeutung für den beobachteten Abschnitt der Nahrungskette - das System Futtermittel-Milch - zu diskutieren. Die Fugazität der Dioxine und Furane aus dem Kompartiment Futterpflanze über den Organismus des Tieres in das Milchfett ist formal zu beschreiben. Nach Elimination der Zeitfunktion für Sättigung in den jeweiligen Verteilungs- und Aufnahmesubstraten resultiert ein relativ einfacher Ausdruck, der in Tab. 6 dargestellt ist (7):

Tab. 6: Formaler Zusammenhang zwischen PCDD/F-Konzentration im Futter (F), Carry-over-Rate (cor) und erwarteter Konzentration im Milchfett C_{MF}

$$C_{MF} = Q_F \cdot C_F \cdot \frac{cor}{100} \cdot \frac{1000}{Q_M \cdot Q_{MF}} \quad [\text{ng/kg}]$$

C in ng/kg, Q in kg, Q_{MF} in g

aufgelöst nach C_F :

$$C_F = \frac{C_{MF} \cdot Q_M \cdot Q_{MF} \cdot 100}{1000 \cdot cor \cdot Q_F} \quad [\text{ng/kg}]$$

Bei Kenntnis der Größen Milchleistung pro Tag, Fettgehalt der Milch, Umfang der Futterration und carry over-Rate läßt sich somit bei bekannter Kontamination des Futters der zu erwartende Gehalt im Milchfett relativ genau kalkulieren. Dabei muß aber für eine Nutzenanwendung dieses Zusammenhanges darauf geachtet werden, daß carry over-Rate und infrage kommende Kontaminante(n) zusammengehören. Die übliche Angabe der Konzentrationen für PCDD/F in Milchfett und Futtermitteln in Toxizitätsäquivalenten setzt dann voraus, daß für die Futtermittel der Term C in iTE angesetzt wird und die carry over-Rate diesem komplexen Gemisch entspricht. Die Anwendung auf Einzelkongenere setzt umgekehrt voraus, daß die carry over-Rate individuell bekannt ist. Wegen der me-

tabolen Verschiebung des TE-Musters im Futter in dasjenige im Milchfett ist der Pauschalansatz nicht ganz richtig, näherungsweise aber zu tolerieren, da der carry over für tetra- bis hexachlorierte Kongenere das Bild im Milchfett weitgehend bestimmt. Somit kann eine carry over-Rate von 20 % für die relevanten Kongenere als praktikable Hilfsgröße herangezogen werden, um bei bekannter Belastung der Futtermittel, etwa in einem emissionsgefährdeten oder offenkundig belasteten Gebiet, die Konzentration im Milchfett zu berechnen (Tab. 7).

Tab. 7: Berechnung des PCDD/F-Äquivalentgehaltes in Milchfett und Futtermitteln

Annahme:	Q_F	=	17	kg	TS/d	
	C_F	=	0,2	ng	ITE/kg TS	
	cor	=	20	%		
	Q_M	=	20	kg		
	Q_{MF}	=	43	g		
Beispiel I: C_{MF} ?						
	C_{MF}	=	$17 \cdot 0,2 \cdot \frac{20}{100} \cdot \frac{1000}{20 \cdot 43}$	=	0,79 ng ITE/kg	
Beispiel II: Zielgröße $C_{MF} = 0,6$ ng ITE/kg, C_F ?						
	C_F	=	$\frac{0,6 \cdot 20 \cdot 43 \cdot 100}{1000 \cdot 20 \cdot 17}$	=	0,15 ng ITE/kg TS	

Damit wäre für eine grenzwertorientierte Entscheidung (Milchfett) der Bereich Futtermittel als bekannte Größe direkt verwertbar. Umgekehrt kann bei Fixierung einer Zielgröße im Milchfett über die carry over-Rate, entweder individuell oder pauschaliert gewichtet, die maximale Konzentration im Futtermittel mit einiger Sicherheit bestimmt werden, die nicht überschritten werden darf.

Damit sind die Ergebnisse der Versuche in einem System von Grenzwerten unterschiedlicher Wichtung, praktisch vom Richtwert (nach dem sich gerichtet werden kann) bis hin zur justifizierten Höchstmenge, direkt verwendbar. Weitere Untersuchungen werden den Übergang der supplementierten Kongenere in eßbare Organe und Gewebe des Rindes sowie zum plazentaren Transfer und zur Eliminationskinetik zum Gegenstand haben.

6. Literatur

1. Siebzehnte Verordnung zur Durchführung des Bundes-Immissionsschutzgesetzes (Verordnung über Verbrennungsanlagen für Abfälle und ähnliche brennbare Stoffe - 17. BImSchV) vom 23. November 1990. BGBl. I vom 30. November 1990, 2545-2552.
2. Blüthgen, A., Heesch, W. (1993): Polychlorierte Dibenzodioxine und -furane (PCDD/F) im Ernährungsbereich. AID-Verbraucherdienst **38** (5) 91-101.
3. Büchen, M. et al. (1991): Dioxine und Furane in der Hessischen Umwelt - Meßergebnisse aus Hessen. Umweltplanung, Arbeits- und Umweltschutz **126**, 1-154.
4. McLachlan, M. (1992): Das Verhalten hydrophober chlororganischer Verbindungen in laktierenden Rindern. Inauguraldissertation Universität Bayreuth, Fakultät für Biologie, Chemie und Geowissenschaften.
5. Jilg, T. in: The Toxicology Forum (Hrsg.) (1993): Current Views on the Impact of Dioxins and Furans on Human Health and the Environment: Carry over of polychlorinated dibenzodioxins (PCDD) and dibenzofurans (PCDF) from feed into the milk of the dairy cow. 558-566.
6. Fürst, P., Fürst, C., Meemken, H.A., Groebel, W. (1989): Analysenverfahren zur Bestimmung von polychlorierten Dibenzodioxinen und Dibenzofuranen in Frauenmilch. Z. Lebensm. Unters. Forsch. **189**, 338-345.
7. Vreman, K., Poortvliet, L.J., van den Hoek, J. (1980): Transfer of organochlorine pesticides from feed into the milk and body fat of cows. Long-term experiment with intake of low levels. Neth. Milk Dairy J. **34**, 87-105.

7. Zusammenfassung

Blüthgen, A., Heeschen, W., Ruoff, U.: **Zum carry over toxikologisch relevanter Polychlordibenzodioxin- und -furan kongenere in die Milch laktierender Kühe.** Kieler Milchwirtschaftliche Forschungsberichte **46** (2) 139–150 (1994)

06 Milchhygiene (Dibenzodioxine und -furane, carry over)

Ansätze zur Bestimmung der carry over-Rate polychlorierter Dibenzodioxin- und furankongenere können im vereinfachten Fall durch Vergleich kohärenter Daten für Futtermittel und Milchfett unter Annahme einer typischen Futterration erfolgen. Da in diesem Fall die sehr variable Bioverfügbarkeit der aufgenommenen toxischen Äquivalente unerkannt in die Kalkulation eingeht und zumeist wesentlich schlechter ist, als dem Meßwert nach mehrstündiger Lösungsmittelextraktion der Futtermittel entspricht, kann dieses Verfahren nur näherungsweise zur Abschätzung der Situation dienen. Kontrollierte Experimente mit einzelnen laktierenden Kühen, unter Umweltbedingungen gehalten, sind mit methodischen Fehlerquellen wie etwa der Annahme des Gleichgewichtes von Aufnahme und Ausscheidung wegen Fehlen eines definierten Supplementierungsbeginnes und durch umfangreiche Untersuchungen der beteiligten Matrices (Futter und Milch) mit hoher Frequenz erheblich belastet. Aus diesem Grunde wurden carry over-Versuche zu den relevanten Kongeneren der umweltoriginären PCDD/F-Expositionen durchgeführt, die durch Verwendung speziell markierter Kongenere (13 C₆, 37 Cl₄) neben der individuellen carry over-Rate auch die Kinetik des Depotaufbaues bzw. der Ausscheidung mit dem Milchfett in Abhängigkeit von der Supplementierungsdauer experimentell aufzeigen. Im Ansatz „eine Kuh = ein Kongener“ ist eine substanzoptimierte GC/MS-Messung durchführbar, was der Analytik beträchtliche Reserven an Empfindlichkeit und Stehzeit des Systems verschafft. Die individuellen carry over-Raten der auf Weizenquellstärke supplementierten Kongenere (50 bzw. 100 ng/Tag) betragen für 2,3,7,8-TCDF <1 %, für 2,3,7,8-TCDD 36 %, für 1,2,3,7,8-PeCDD 15 %, für 2,3,4,7,8-PeCDF 27 %, für 1,2,3,4,7,8-Hx-CDF 10 % und für 1,2,3,4,7,8-HxCDD 8 %. Insgesamt gehen damit knapp 20 % (19,2 %) der toxikologisch relevanten Kongenere in das Milchfett über. Auf der Basis dieser Kenngröße kann dann aus formalem Zusammenhang gefolgert werden, daß für die Einhaltung des Hintergrundwertes von etwa 0,6 pg i TE/g Milchfett die Futtermittel nicht über 0,15 ng i TE/kg Trockensubstanz belastet sein dürfen. Entsprechend kann für die Einzelkongenere kalkuliert werden.

Summary

Blüthgen, A., Heeschen, W., Ruoff, U.: **Carry over of toxicologically relevant polychlorinated dibenzodioxin- and -furan congeners into the milk of lactating cows.** Kieler Milchwirtschaftliche Forschungsberichte **46** (2) 139–150 1994

06 Milk-hygiene (dibenzodioxin and -furan, carry over)

Approaches for determining the carry-over rate of polychlorinated dibenzodioxin- and furan congeners are, in a simplified manner, possible by comparing coherent data as regards feedingstuff and milk fat by assuming a typical feed ration. Since, in this case, the rather variable bioavailability of the toxic equivalents ingested enters unrecognised the calculation and is mostly much worse compared with the measuring value after solvent extraction of the feedingstuffs for several hours this method can only be approximately used for estimating the situation. Controlled experiments with individual lactating cows,

kept under environmental conditions, are with high frequency considerably burdened with methodical error sources such as assumption of the balance of uptake and excretion because of the lack of a defined supplementation beginning and by extensive analyses of the matrices involved (feedingstuff and milk). For this reason carry-over trials on the relevant congeners of the PCDD/F-expositions originating from the environment were performed. Using specially labelled congeners (13 C₆, 37 Cl₄) they show experimentally, besides the individual carry-over rate, also the kinetics of depot buildup and excretion with the milk fat as a function of supplementation time. With the pattern „one cow = one congener“ a substance-optimized GC/MS measurement is feasible, which procures the analytics a great deal of reserves as to sensitivity and operation time. The individual carry-over rates of the congeners (cows orally supplemented on wheat starch: 50 and 100 ng/day) were < 1% for 2,3,7,8-TCDF, 36% for 2,3,7,8-TCDD, 15% for 1,2,3,7,8-PeCDD, 27% for 2,3,4,7,8-PeCDF, 10% for 1,2,3,4,7,8-Hx-CDF and 8% for 1,2,3,4,7,8-HxCDD. Hence, altogether roughly 20% (19.2%) of the toxicologically relevant congeners passes into the milk fat. On the basis of this value it can formally be concluded, that for observing the background value of approximately 0.6 pg i TE/g milk fat feedingstuffs must not be contaminated with quantities exceeding 0.15 ng i TE/kg dry matter. Corresponding calculations can be done for the individual congeners.

Résumé

Blüthgen, A., Heesch, W., Ruoff, U.: **Le carry-over de congénères de dibenzodioxines et de furanes polychlorés d'importance toxicologique dans le lait de vaches en lactation.** Kieler Milchwirtschaftliche Forschungsberichte 46 (2) 139–150 1994

06 L'hygiène du lait (dibenzodioxine et -furane, carry over)

Des approches pour déterminer le „carry-over rate“ de congénères de dibenzodioxine et de furane polychlorés sont, de façon simplifiée, possible en comparant des données cohérentes concernant des aliments du bétail et de la matière grasse du lait en supposant une ration typique. Comme, dans ce cas, la biodisponibilité très variable des équivalents toxiques ingérés entre dans la calculation sans être reconnue et est, le plus souvent, beaucoup plus mauvaise comparé à la valeur mesurée après l'extraction du solvant des aliments du bétail de plusieurs heures, cette méthode ne peut servir que de façon approximative pour estimer la situation. Des expériences contrôlées avec des vaches en lactation individuelles, entretenues dans des conditions du milieu, sont avec une fréquence élevée considérablement chargées de sources d'erreurs méthodiques, comme par exemple la supposition de la balance de l'ingestion et de l'excrétion due à la manque d'un début de supplémentation défini et par des analyses extensives des matrices en cause (aliment du bétail et lait). Pour cette raison, on a réalisé des expériences (carry-over) concernant les congénères d'importance des expositions de PCDD/F d'origine du milieu qui, en utilisant des congénères spécialement marqués (13 C₆, 37 Cl₄), montrent expérimentellement non seulement le „carry-over rate“ individuel, mais aussi la cinétique de la construction du dépôt et l'excrétion avec la matière grasse du lait en fonction de la durée de la supplémentation. Avec le patron „une vache = un congénère“ un mesurage GC/MS optimisé par rapport à la substance est réalisable, ce qui procure à l'analytique des réserves considérables concernant la sensibilité et vie utile du système. Des „carry-over rates“ individuels des congénères (des vaches supplémentées oralement sur l'amidon de blé: 50 et 100 ng/jour) étaient de < 1% pour 2,3,7,8-TCDF, 36% pour 2,3,7,8-TCDD, 15% pour 1,2,3,7,8-PeCDD, 27% pour 2,3,4,7,8-PeCDF, 10% pour

1,2,3,4,7,8-Hx-CDF et 8% pour 1,2,3,4,7,8-HxCDD. Par conséquent, au total presque 20% (19.2%) des congénères d'importance toxicologique passent dans la matière grasse du lait. En se basant sur cette valeur on peut formellement conclure que pour observer la valeur de fond d'approximativement 0.6 pg i TE/g de matière grasse du lait les aliments de bétail ne doivent pas être contaminés avec des quantités dépassant 0.15 ng i TE/kg du matière sèche. Des calculations correspondantes sont possibles pour les congénères individuels.