

Zur Eignung des 2,3,4,7,8-PeCDF als „Leitkongener“ des Dioxin-/Furangehaltes der Rohmilch

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

1. Einleitung und Problemstellung

Die Untersuchung von Tieren stammender Lebensmittel - so auch der Milch - auf persistente unerwünschte Stoffe aus der Umwelt verfolgt im allgemeinen 2 Ziele:

- Prüfung auf „Höchstmengenkongformität“ bei Vorliegen von Grenzwerten und
- Nutzung des Lebensmittels als Indikator für eine umweltoriginäre Kontaminationsquelle mit dem Ziel, diese zu verschließen.

Letzterer Aspekt ist bei Höchstmengen für Kontaminanten im Gegensatz zu solchen bei Rückstandsbildnern von entscheidender Bedeutung für eine nachhaltige Minimierung des Kontaminationsgeschehens, vor allem im Sinne einer vorsorgenden Gesundheitspolitik.

Bei den polychlorierten Dibenzodioxinen und -furanen (PCDD/F) - überaus persistente Umweltchemikalien mit weitgehend anthropogenem Ursprung und ausgeprägter Potenzierung über Nahrungsketten und Nahrungsnetze der lebensmittelliefernden Ökosysteme - sind derzeit justitiable Höchstmengen als Ableitung toxikologischer Grenzwerte nicht vorhanden, gleichwohl aber in der Diskussion. Erschwert wird die hiermit zusammenhängende Problematik durch die stoffliche Natur des in Frage kommenden Gemisches von theoretisch 210 verschiedenen chlorierten Einzelkongeneren, deren qualitativ gleichwertige pharmakologische Eigenschaften zur Einführung verschiedener Toxizitäts-Äquivalenzfaktoren-Systeme mit Wirkfaktoren zwischen 1 und 10^{-3} geführt haben. Wengleich die entsprechenden Gewichtungssysteme eine Fokussierung vorwiegend auf die in der lateralen 2,3,7,8-Stellung chlorierten Kongenere, also mindestens Tetrachlor-Verbindungen, berücksichtigen, sind nach dem für die Bundesrepublik Deutschland verbindlich (17. BImSchV von 1990) festgelegten sogenannten NATO-CCMS-System*) immer noch 17 entsprechend substituierte Dibenzodioxin- und Dibenzofurankongener (10 Furane, 7 Dioxine) zu messen und gewichtet aufzusummieren (1).

Die Analytik bedient sich ausschließlich der Kopplung von Gaschromatographie als Trennverfahren der in der Matrix akkumulierten Einzelkongenere mit der Massenspektrometrie als selektivem und absolut substanzspezifischem Detektor. Um mögliche Überlappungen des Signals durch Koextraktive ähnlichen Retentionsverhaltens und ähnlicher Masse auszuschalten, wird für die Untersuchung von Umwelt- und Lebensmittelproben die hochauflösende Massenspektrometrie eingesetzt, die allerdings technisch schwer beherrschbar, überaus kostenintensiv und im Probendurchsatz beschränkt ist.

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

Vor diesem vorab skizzierten Hintergrund war es das Anliegen, aus dem Dioxin- und Furanspektrum des Milchfettes ein Kongener als geeignet herauszufinden, das

- ergiebig in Emissionen und Depositionen als Indikator einer Emissionsquelle vorkommt,
- einen signifikanten carry over in die Milch zeigt (2,3),
- in der toxischen Äquivalenz dem 2,3,7,8-TCDD (iTEF = 1,0) nur wenig nachsteht und
- das im Milchfett sowohl massenmäßig als auch gewichtet prominent vorkommt.

Wenn zudem noch eine hohe Korrelation zu den einzelnen Komponenten der Dioxin-/Furansumme der untersuchten Matrix, in diesem Falle Milchfett, vorliegt, könnte ein solches Kongener eine Funktion als Leitkongener des PCDD/F-Gehaltes erfüllen, zu einer vereinfachten Untersuchung führen und somit größere Probenkollektive übersichtsmäßig untersuchbar machen. Unter Berücksichtigung aller o. a. Argumente zeichnet sich für das 2,3,4,7,8-Pentachlordibenzofuran (PeCDF) eine weitgehende Eignung der Funktion als Leitkongener des Polychlordibenzodioxin- und -furan Gehaltes des Milchfettes ab.

2. 2,3,4,7,8-PeCDF im Milchfett

Der Anteil des 2,3,4,7,8-PeCDF am Gesamtanteil der 135 möglichen chlorierten Dibenzofurane beträgt 0,74 %, bei Betrachtung aller 210 theoretisch möglichen chlorierten Dibenzodioxine und -furane nur 0,48 %. Das Molekulargewicht ist 341,9 g/mol. Damit liegt dieses Kongener in dem für organische persistente Umweltkontaminanten fast typischen Massebereich zwischen etwa 280 und knapp 500 Dalton. In Immissionen und Depositionen ist dagegen der relative Anteil des o. a. Kongeners beträchtlich gesteigert und liegt je nach Emissionstyp zwischen 5 und 15 % ohne Gewichtung nach Toxizitätsäquivalenzfaktoren (4). Milchfett als „biologische Senke“ persistenter lipophiler umweltoriginärer Kontaminanten enthält das 2,3,4,7,8-PeCDF in einem Ausmaß, das mengenmäßig im oberen Anteil der Depositionsmuster angesiedelt ist, während die Wichtung nach der relativen Toxizität fast die Hälfte der im Milchfett aufzusummierenden Toxizitätsäquivalente nach dem internationalen System ergibt (Tab. 1):

Tab. 1: 2,3,4,7,8-PeCDF in Milchfett – Anteile ohne und mit iTEF-Gewichtung –

Massengehalt an PCDD/F:		Wichtung nach TE:	
15 %	2,3,4,7,8-PeCDF	48 %	2,3,4,7,8-PeCDF
18 %	∑ HxCDF	13 %	2,3,7,8-TCDD
17 %	∑ HxCDD	12 %	HxCDF
31 %	∑ Hp + OCDD	11 %	HxCDD
10 %	Hp + OCDF	6 %	1,2,3,7,8-PeCDF
5 %	PeCDD (1,2,3,7,8-)	6 %	1,2,3,7,8-PeCDD
2 %	2,3,7,8-TCDD	1 %	∑ HpCDD/F
ad 100	TCDF und 1,2,3,7,8-PeCDF	ad 100	OCDD/F
Verhältnis ∑ TE : Massengehalt ca. 1:6,6			

Da die Nahrungskettenakkumulation der PCDD/F bis hin zum Milchfett bereits eine Vorsortierung nach Umweltpersistenz und höheren Transferfaktoren darstellt, sollte eine nicht zu weite Korrelation der im Milchfett nachweisbaren Kongenere untereinander zu erwarten sein. Grundsätzlich finden sich verschiedene, prozeßtypische Emissionsmuster als Dioxin-/Furanquellen für die betroffenen Ökosysteme, so daß die Berechnung der jeweiligen probentypischen Korrelationskoeffizienten nur in regional sehr eng defi-

nierten Proben sinnvoll und möglich ist. Eine Auswertung der in (5,6) ausgewiesenen Milchproben nach den einzelnen 2,3,7,8-substituierten Kongeneren der PCDD/F zeigt ohne jegliche Restriktion auf den Ort der Probenahme immerhin eine positive Korrelation des Gehaltes an 2,3,4,7,8-PeCDF zu den übrigen lateral substituierten Kongeneren von 0,42. Dieser Wert ist bei der Zufälligkeit der infrage kommenden Emissionsmuster als hoch anzusehen. Wird dagegen das Probenkollektiv einer emissions-/immissionstypischen Region herangezogen, steigt der Korrelationseffizient auf 0,99! Die in Milchproben gemessenen Gehalte sind naturgemäß variabel, spiegeln aber aufgrund der carry over-Rate dieses Kongeners von 25-30 % die Konzentrationen in der täglichen Futtermittelration der Milchkuh wieder. Als Bereich für die Herdensammelmilch als Milch der ersten Vermischungsebene sind Konzentrationen von etwa 0,5-2,0 pg/g Fett anzutreffen. In toxischen Äquivalenten ausgedrückt würden sich die Werte halbieren. Typisch ist auch der relativ kleine Faktor zwischen Minimal- und Maximalwert, der bei 4-7 einzuordnen ist (5).

Der Nachweis des 2,3,4,7,8-PeCDF mit Hilfe der kombinierten Gaschromatographie/Massenspektrometrie (GC/MS) wird durch das chemisch-physikalische Faktum enorm begünstigt, daß langsame, nicht mehr fragmentierende Primär- und Sekundärelektronen (Filament und Reaktantgas) das Molekül negativ laden, ohne es signifikant zu fragmentieren, so daß negativ geladene Molekularionen mit hoher Ausbeute erhalten werden und zur Signalerzeugung im Sekundärelektronenvervielfacher zur Verfügung stehen. Damit ist gegenüber der klassischen Elektronenstoßionisation ein Empfindlichkeitsgewinn von gut 2 Zehnerpotenzen nutzbar, der sowohl bei der Auswahl kleinerer Tischquadrupolmassenspektrometer (benchtopGC/MS) als auch in einem größeren Verdünnungsgrad des Extraktes genutzt werden kann.

3. Eigene Untersuchungen

3.1 Material

Um die Eignung des 2,3,4,7,8-PeCDF als „fiktives“ Leitkongener des Gesamt-PCDD/F-Gehaltes von Milchfett aufgrund der vorstehend genannten Vorzüge überprüfen zu können und um in einem problemangepaßten Rahmen eine signifikante Probenanzahl mittelregional geprägter Proben zur Untersuchung zu ziehen, wurden von 43 Meiereien in Schleswig-Holstein Tankwagensammelmilchproben an 2 Tagen im Februar genommen. Damit sind die Einflüsse der Weidefütterung nicht gegeben. Die typische regionale Depositionslage ist mit dem konservierten Winterfutter kontaminationswirksam. Insgesamt wurden 112 Proben genommen und bis zur partienweisen Untersuchung tiefgefroren gelagert. Als Probengefäße dienten Polyethylenflaschen ohne Zusätze von Konservierungsmitteln, da Jahreszeit und betrieblich organisierte Kühlkette die Frische der Probe gewährleisten.

3.2 Methodik

Die übliche, aber belastende Fettgewinnung aus Milch mit Diethylether, Methanol und Oxalsäure wurde zugunsten der viel einfacheren und bei frischer Milch sehr ergebnisreichen Verteilungstrennung zwischen Aceton, Pentan und Milchserum fallen gelassen. Der interne Standard 13C_{12} wurde dem portioniertem Milchfett (3,0 g) zugegeben (30 pg/g). Die Grundzüge der Methodik, die eine Abwandlung der für Frauenmilch erfolgreich angewendeten Präparationstechnik darstellt (7), sind in der nachstehenden Tabelle 2 gefaßt wiedergegeben:

Tab. 2: Polychlorierte Dibenzo-*p*-dioxine und -furane in Tankwagensammelmilch
– Grundzüge der Methodik –

- Probenahme (250 ml)
- Fettgewinnung (AOAC single step)
- Zugaben der 13 C₁₂ internen Standards
- Chromatographische Aufreinigung
 1. Gelpermeation über Polystyrolgel
 2. Florisilsäule n-Hexan/Toluol
 3. Aktivkohle-/Celitesäule LM-Gemisch/Toluol
 4. Aluminiäsäule 2 x n-Hexan/Dichlormethan; 2. Eluat
- Einstellen des Endvolumens 20-50 µl Toluol
- Wahlweise Zugabe des Spritzenstandards
- Injektion von 1-2 µl in GC/MS/DS-Kombination
- Messung von M⁺ (außer 2,3,7,8-TCDD) nach chemischer Ionisation

Die erste Aufreinigung über Gelpermeationschromatographie im automatisiert arbeitenden Gelpermeationschromatographen (Firma ABC, Modell 1002 (A)) führt zu sehr weit vorgereinigten Rohextrakten, deren weitere Behandlung den Verzicht auf die Mischsäule Schwefelsäure/Kalilauge ermöglicht. Die quantitative Beladung des Gerätes ist in (7) beschrieben. Die Aktivkohle/Celite-Säule kann für mehrere Milchfettproben benutzt werden (10±3). Die Auswahl des Aluminiumoxids ist sehr kritisch für die Wiederfindung des PeCDF. In jedem Fall muß ein Aktivitätstest mit Azobenzol durchgeführt werden.

Die wesentlichen Einstellungen an der GC/MS/DS-Kombination sind in Tab. 3 auszugsweise wiedergegeben:

Tab. 3: Nachweis von 2,3,4,7,8-PeCDF in Milchfett – GC/MS-Bedingungen –

Gerätekombination:	Finnigan MAT SSQ 710 Varian 3400		
Einstellungen:	Injektor	280 °C	
	Säule	30 m DB 5 0,1 µ	
	Temperatur	1'	bei 100 °C
		4'	auf 180 °C
		20'	auf 280 °C
		10'	bei 280 °C
	Trägergas	Helium, 2,0 ml/min	
	Massenbereich	330-360 amu	
	Scanzeit	0,3 sec	
	Emission	300 µA	
	SEV	1,2 kV	
	Reaktantgas	CH ₄	
	Quellendruck	~ 750 Pa	
	Systemdruck	6 · 10 ⁻⁴ Pa	
	Quellentemperatur	240 °C	

Das zur Verfügung stehende Quadrupolmassenspektrometer mit einem Massenbereich bis 2000 amu ist ein hochleistungsfähiges Spitzengerät, dessen Empfindlichkeitspotential durch die Untersuchungen nur zu einem ganz geringen Anteil ausgeschöpft wurde. Die relativ hohe Quellentemperatur ist atypisch für Messungen empfindlicher Verbindungen im Modus der chemischen Ionisation. Das 2,3,4,7,8-PeCDF ist jedoch so stabil, daß die Energie der thermischen angeregten Reaktantgasmoleküle bzw. -radikale unter der Bindungsenergie der Chlor-Kohlenstoffbindung bleibt und somit kollisionsbedingte Dechlorierungen (noch) nicht eintreten. Diese werden unter den gewählten Bedingungen erst bei hexa- und höher chlorierten Dibenzodioxinen beobachtet. Der Vorteil der heißen Ionenquelle ist ihre stark redu-

Die untere Spur entspricht einer injizierten Menge von 900 fg $13 C_{12}$ -PeCDF, die obere Spur einer solchen von 128 fg des nativen PeCDF. Das Signal-Rauschverhältnis ist weit von einem kritischen Wert 3 für die Quantifizierung entfernt.

4. Ergebnisse

Die summarische Darstellung der Ergebnisse der Untersuchung von 112 Tankwagensammelmilchen auf das 2,3,4,7,8-Pentachlordibenzofuran ist in Tab. 4 wiedergegeben. Die Unterlegung mit dem 1., 2. und 3. Quartil deutet ein leichtes Auswandern der oberen Perzentile zu überproportional höheren Konzentrationen an:

Tab. 4: 2,3,4,7,8-PeCDF in Tankwagensammelmilch aus Schleswig-Holstein (Februar 1993, pg/g Fett)

Probenanzahl	x_{\min}	\bar{x}_G	\bar{x}_A	x_{\max}
112	0,23	0,56	0,62	1,63
Quartile:	1. 0,38	2. 0,53	3. 0,74	

Die in 5- bzw. 10-Perzentintervallen ausgezogene sigmoide Volldarstellung der kumulativen Konzentrationsfrequenzen ist in Abb. 2 gezeigt:

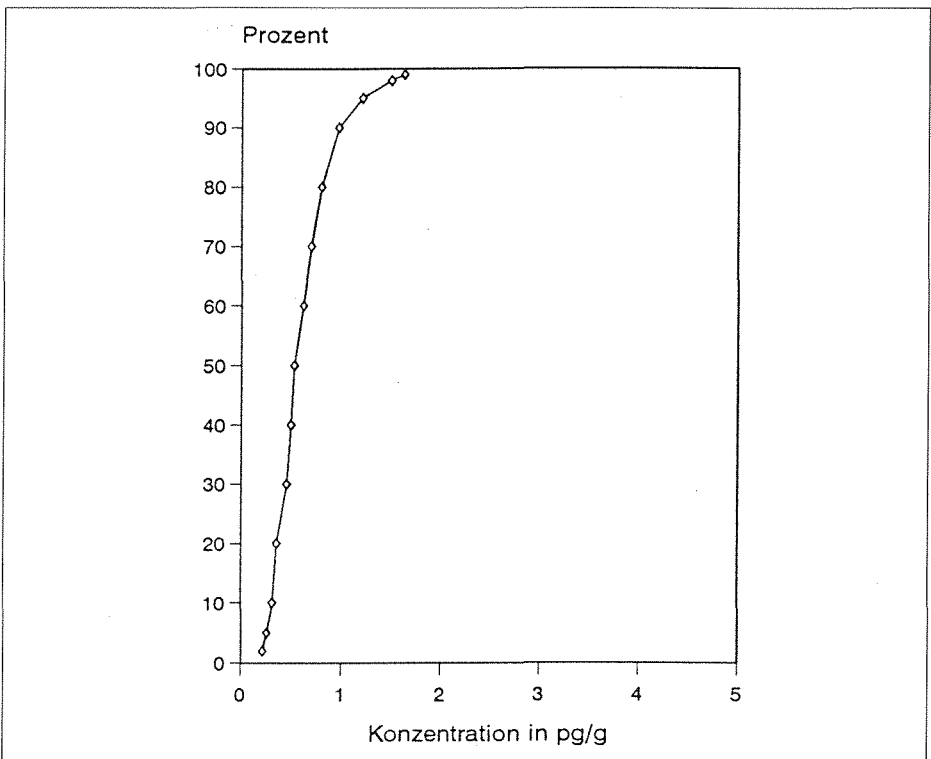


Abb. 2: Verteilung von 2,3,4,7,8-PeCDF in Tankwagensammelmilch aus Schleswig-Holstein, Februar 1993, n=112, pg/g Fett

Die Abszisse wurde bewußt auf einen Wert gespreizt, der im Material nicht annähernd erreicht wird, um gegenüber einem noch fiktiven Richtwert von 5 pg gesamt TE/g Milchfett, der etwa 5 pg 2,3,4,7,8-PeCDF/g entsprechen würde, wie später gezeigt wird, den relativ großen Abstand graphisch deutlich zu machen.

Ein Histogramm der Befunde zeigt Abb. 3:

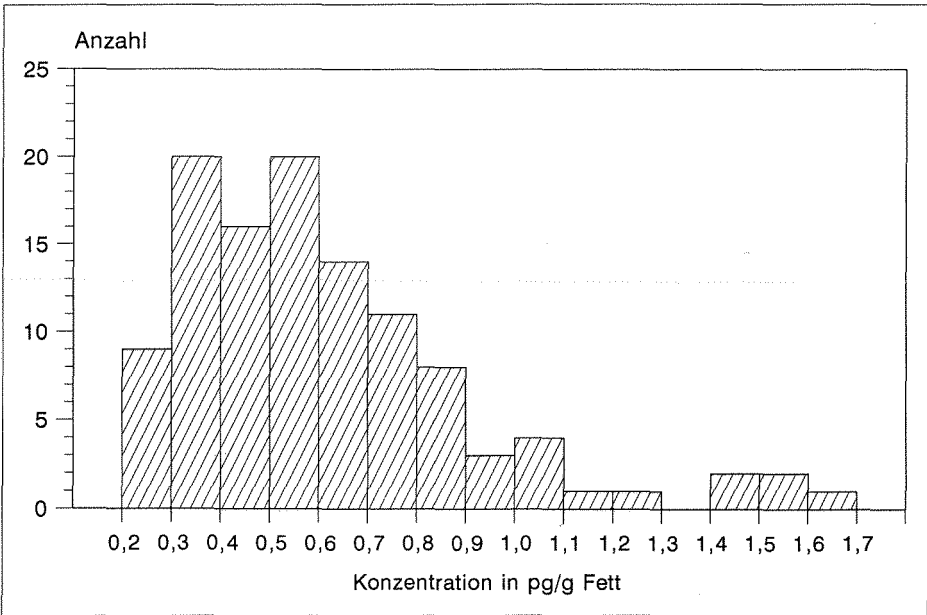


Abb. 3: 2,3,4,7,8-PeCDF in Tankwagensammelmilch aus Schleswig-Holstein, Februar 1993, n=112, pg/g Fett

Da die Nachweisempfindlichkeit des Gerätes deutlich unter dem ausgewiesenen Minimalwert von 0,23 pg/g liegt, ist der Linksbeginn der Glockenkurve unverfälscht. Die fast stetige Rechtsschiefe wird von 12 Proben mit einem Gehalt >1,0 pg/g bewirkt. Insgesamt zeigt die Masse der Proben eine Konzentration zwischen 0,4 und 0,7 pg/g Fett.

5. Diskussion der Ergebnisse und Schlußfolgerungen

Die mit der skizzierten Methodik erhaltenen Ergebnisse sind unter den Aspekten der methodischen Sicherheit und Aussagefähigkeit für die Belastung mit den GesamtTE auf der Basis der Messung nur einer Komponente zu diskutieren.

Dank der Quantifizierung über chemisch identische interne Standards ist die Dioxinanalytik, unabhängig von der Untersuchung des erweiterten Kongenerenkollektivs oder nur einer Einzelkomponente, weitgehend genau, richtige Standards vorausgesetzt. Fehler in der Konzentrationsberechnung des nativen Analyten sind praktisch nur bei schlechter Wiederfindung als Folge der Nichtlinearität des Geräteansprechens möglich. In einer laborinternen Validierung des Analysenverfahrens konnten mit einem Neunfachansatz einer niedrig kontaminierten Herdensammelmilch die folgenden Bewertungsgrößen erarbeitet werden (Tab. 5):

Tab. 5: 2,3,4,7,8-PeCDF in Milchfett – Validierung der Methodik –

Ausgang:			
9-fach-Ansatz einer niedrig kontaminierten Herdensammelmilch			
Natives PeCDF:	\bar{x}_A	=	0,215 pg/g
	s	=	0,019 pg/g
	VK	=	9,02 %
13 C ₁₂ PeCDF:	\bar{x}_A	=	3,0 pg
	s	=	0,16 pg
	VK	=	5,3 %
Wiederfindung der zugesetzten Anteile:			80 ± 4,3 %
			VK = 5,3 %

Die Zahlen zeigen deutlich die bekannte Abhängigkeit der Nachweispräzision von der Konzentration, die bei der niedrig kontaminierten Sammelmilch die Situation der Hintergrundbelastung in Reinluftgebieten repräsentiert. Wenngleich die Wiederfindung durch das Prinzip der Standardzugabe zur Probe weitgehend unkritisch ist, sollte ihre Größenordnung durchaus bekannt sein. Im o. a. Beispiel ist eine mittlere Wiederfindung von 80 ± 4,3 %, verglichen mit einem externen Standard, zu erhalten. Mehrfachelutionen und häufiger Gefäßwechsel des jeweils weiter zu verarbeitenden Probenextraktes können nicht ohne Verlust von Anteilen des Analyten durchgeführt werden. Maximale Wiederfindungen von 95 % sind durchaus erreichbar.

Die Eignung des 2,3,4,7,8-PeCDF als Leitkongener des Gesamt PCDD/F-Gehaltes des Milchfettes setzt, wie eingangs erwähnt wurde, voraus, daß dieses Kongener in Emissionen, Depositionen/Immissionen und carry over-Rate bevorzugt ist und unter definierten Bedingungen hoch mit den Kongeneren des übrigen Spektrums korreliert. In der Tabelle 6 ist der Versuch gemacht worden, durch eine Hochrechnung des Meßwertes von 2,3,4,7,8-PeCDF in Milchfett auf den vereinfachten aufsummierten Gesamt PCDD/F-Gehalt, sowohl in Massenanteilen als auch toxischen Äquivalenten, ein Bild der Milchkontamination in einem Nicht-Expositionsgebiet zu erhalten:

Tab. 6: Hochrechnung der PCDD/F-Äquivalente und Gesamtmasse in Milchfett auf der Basis des Befundes von 2,3,4,7,8-PeCDF

Kongener bzw. - Summe		pg/g	pg iTE/g
2,3,7,8	-TCDD	0,08	0,08
2,3,7,8	-TCDF	0,05	0,005
1,2,3,7,8	-PeCDF	0,04	0,002
2,3,4,7,8	-PeCDD	0,62	0,31
1,2,3,7,8	-PeCDD	0,21	0,11
HxCDF		0,74	0,074
HxCDD		0,70	0,070
Hp + OCDD		1,24	<0,005
Hp + OCDF		0,41	<0,001
Summe:		4,1	~0,65

Die einzelnen Relationen basieren auf der prozentualen Wichtung der in (5) und (6) aufgelisteten Einzelmilchproben (n = 95), wobei der Korrelationskoeffizient des 2,3,4,7,8-PeCDF zum Gesamtgehalt nahezu 1,0 sein kann. Trotz des Vergleichs regional nicht vergleichbarer Proben ist eine Abweichung von höchstens ±15 % vom Idealwert auf der Basis r = 0,99 gegeben. Die Tabelle zeigt, daß der Gehalt an 2,3,4,7,8-PeCDF und die aufsummierten Gesamtäquivalente nach dem NATO-CCMS-System nahezu gleiche Zahlenwerte liefern. So betrachtet scheint das ausgewählte Kongener zu-

fällig durch seinen hohen Wirkfaktor von 0,5 und die Verteilung der übrigen Chlorierungsprofile und -muster als Leitkongener zumindest prioritär geeignet zu sein. Ein endgültiges Urteil wird allerdings erst dann abzugeben sein, wenn regionalisierte Volluntersuchungen in Reinluft- und Emissionsgebieten die Tragfähigkeit dieses Vorgehens belegen. Der Zeitfaktor für eine Milchfettuntersuchung ist kaum zu beeinflussen, wesentliche Einsparungen ergeben sich durch den Verzicht auf 16 andere sehr kostenintensive interne Standards und die Möglichkeit, diese Untersuchungen auch mit einem kleinen Tischgerät einer GC/MS-Kombination (Preis ca. 200 ± 50 TDM) durchführen zu können. Damit könnte die ungleich aufwendigere hochauflösende massenspektrometrische Identifizierung und Messung den wirklichen Problemfällen vorbehalten bleiben, wodurch sich für diese Matrices die Datenlage durch mehr Meßkapazität deutlich verbessern ließe.

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. Iig, 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.
3. McLachan, M. (1992): Das Verhalten hydrophober chlororganischer Verbindungen in laktierenden Rindern. Inauguraldissertation Universität Bayreuth, Fakultät für Biologie, Chemie und Geowissenschaften.
4. Büchen, M. et al. (1991): Dioxine und Furane in der Hessischen Umwelt - Meßergebnisse aus Hessen. Umweltplanung, Arbeits- und Umweltschutz **126**, 1-154.
5. Ende, M. (Bearb.) (1991): Untersuchungen von landwirtschaftlichen Produkten und Bioindikatoren auf polychlorierte Dibenzodioxine und Dibenzofurane sowie andere Umweltschadstoffe im Umfeld der ehemaligen Sonderabfalldeponie Mönchshagen. Bericht des Staatlichen Chemischen Untersuchungsamtes Oldenburg.
6. Schmid, P., Schlatter C. (1992): Polychlorinated Dibenzo-*p*-dioxins (PCDDs) und Polychlorinated Dibenzofurans (PCDFs) in Cow's Milk from Switzerland. Chemosphere **24** (8), 1013-1030.
7. 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.
8. Blüthgen, A., Heeschen, W., Ruoff, U.: Zur Eignung des 2,3,4,7,8-Pentachloridibenzofuran als „Leitkongener“ des Dioxin-/Furangehaltes der Milch am Beispiel von Tankwagensammelmilch in Schleswig-Holstein. Deutsche Gesellschaft für Milchwissenschaft, Milchkonferenz 1993, Potsdam.

7. Zusammenfassung

Blüthgen, A., Heeschen, W., Ruoff, U.: **Zur Eignung des 2,3,4,7,8-PeCDF als „Leitkongener“ des Dioxin-/Furangehaltes der Rohmilch.** Kieler Milchwirtschaftliche Forschungsberichte **46** (2) 127–137 (1994)

06 Milchhygiene (Dibenzodioxine und -furane, Höchstmengenkonformität)

Um aus einem Kongenerengemisch, wie es die theoretisch möglichen 210 polychlorierten Dibenzodioxine und -furane bzw. die 17 lateral substituierten Kongenere darstellen, eine Verbindung als typisches Leitkongener definieren zu können, muß die infrage kommende Verbindung wesentliche Kriterien erfüllen. Dazu gehören das prominente Auftreten in Emissionen und Depositionen/Immissionen, Transferfaktoren innerhalb der Nahrungskette, die eine Anreicherung beim Substratwechsel belegen sowie hohe carry over-Raten bei der Betrachtung der von Tieren stammenden Lebensmittel. Hinzu kommen spezielle Vorzüge bei der Analysierbarkeit wie empfindliches Ansprechen des Nachweissystems und kostengünstige Meßtechnik. Das 2,3,4,7,8-PeCDF scheint diesen Katalog weitgehend zu erfüllen, da es knapp die Hälfte der toxischen PCDD/F-Äquivalente im Milchfett repräsentiert, eine carry over-Rate aus dem Futter in das Milchfett von 25 - 30 % zeigt, mit den übrigen Kongeneren des Gemisches in der Matrix sehr hoch korreliert ist und mit Hilfe der chemischen Ionisation bei Negativionenregistrierung in ein-

fachen GC/MS-Kombinationen hochempfindlich und massenselektiv nachgewiesen werden kann. Eine umfangreiche und weitgehend koextraktivfreie Probenpräparation ist allerdings unabdingbar, so daß auf dieser Ebene kaum Vorteile gegenüber der klassischen hochauflösenden Massenspektrometrie zu erwarten sind. Das Hauptargument für die Beschränkung der Dioxin-/Furanmessung in Milchfett auf das Leitkongener liegt in der überaus engen Korrelation dieser Verbindung zu den übrigen untersuchten Dioxinen und Furanen von bis zu $r = 0,99$ bei wirklich vergleichbaren Proben. Hinzu kommt ein beträchtlich geringerer technisch-finanzieller Aufwand für die Endbestimmung, so daß zumindest Übersichtsuntersuchungen („Screening“) zur Aufdeckung der Hintergrundbelastung von PCDD/F im Milchfett ein Einsatzgebiet dieser Methode sein könnten.

Summary

Blüthgen, A., Heeschen, W., Ruoff, U.: **On the suitability of 2,3,4,7,8-PeCDF as „pilot congener“ of the dioxin-/furan content in raw milk.** Kieler Milchwirtschaftliche Forschungsberichte **46** (2) 127–137 (1994)

06 Milk-hygiene (dibenzodioxin and -furan, limit conformity)

To be able to define a compound as typical pilot congener from a congener mixture, as represented by the theoretically possible 210 polychlorinated dibenzodioxins and -furans and the 17 laterally substituted congeners, the compound coming into consideration has to fulfill essential criteria, e.g. the prominent occurrence in emissions and depositions/immissions, transfer factors within the food chain furnishing proof of an enrichment with substrate change, high carry-over rates considering foodstuffs originating from animals; further, special analytical advantages e.g. sensible response of the detection system and a measuring technique at reasonable cost. The 2,3,4,7,8-PeCDF seems to fulfill these requirements to a far extent, because it represents roughly half of the toxic PCDD/F equivalents in milk fat, shows a carry-over rate from feedingstuff into milk fat of 25 - 30%, is very highly correlated with the other congeners of the mixture in the matrix and can be detected with high sensitivity and mass selectively by means of chemical ionization with negative ion registration in simple GC/MS combinations. On the other hand, extensive and, to a far extent, coextractive-free sample preparation is indispensable, so that here almost no advantages are to be expected compared with the classical high resolution mass spectrometry. The main argument for restricting the dioxin-/furan measurement in milk fat to the pilot congener is its rather close correlation to the other dioxins and furans studied (up to $r=0.99$) with actually comparable samples. In addition, the expenditure for the final determination is considerably lower from the point of view of technique and cost, so that at least „screening“ for detecting the background contamination of PCDD/F in milk fat could be an „area of application“ for this method.

Résumé

Blüthgen, A., Heeschen, W., Ruoff, U.: **L'aptitude de 2,3,4,7,8-PeCDF comme „congénère pilote“ de la teneur en dioxine/furane du lait cru.** Kieler Milchwirtschaftliche Forschungsberichte **46** (2) 127–137 (1994)

06 L'hygiène du lait (dibenzodioxine et -furane, conformité de valeurs)

Pour pouvoir définir un composé comme congénère pilote typique à partir d'un mélange de congénères comme le représentent les 210 dibenzodioxines et furanes poly-

chlorés qui sont théoriquement possibles et les 17 congénères substitués latéralement, le composé qui entre en ligne de compte doit satisfaire aux critères essentiels, e.g. l'apparition éminente dans des émissions et des dépôts/immissions, des facteurs de transfert dans la chaîne alimentaire qui prouvent un enrichissement lors du changement du substrat, des „carry-over rates“ élevés en considérant des aliments provenant des animaux; en outre, des avantages analytiques spéciaux comme une réaction sensible du système de détection et une technique de mesurage avantageuse par rapport aux coûts. Le 2,3,4,7,8-PeCDF satisfait apparemment largement à ces critères, comme il représente presque 50% des équivalents PCDD/F toxiques dans la matière grasse du lait, montre un „carry-over rate“ à partir des aliments du bétail dans la matière grasse du lait de 25-30%, est très hautement corrélé avec les autres congénères du mélange dans la matrice et peut être mis en évidence très sensitivement et „mass selectively“ à l'aide de la ionisation chimique avec l'enregistrement d'ions négatifs dans des combinaisons GC/MS simples. D'autre part, une préparation d'échantillons extensive et largement „coextractive-free“ est indispensable de manière que, à ce niveau, on ne peut guère s'attendre à des avantages comparé à la spectrométrie de masse à haute résolution classique. L'argument principal pour restreindre le mesurage de dioxine/furane dans la matière grasse du lait au congénère pilote est la corrélation extrêmement étroite de ce composé aux autres dioxines et furanes étudiés (jusqu'à $r=0.99$) avec des échantillons qui sont effectivement comparables. En outre, les dépenses pour la détermination finale du point de vue de la technique et des coûts sont beaucoup moins importants, de manière qu'au moins „screening“ pour déceler la contamination de fond de PCDD/F dans la matière grasse du lait pourrait être un „champ d'application“ pour cette méthode.