

2 Organische Stoffe/Kontaminanten

2.1 Organochlorpestizide (L. Hüther)

2.1.1 Vorkommen und Bedeutung

Als Organochlorpestizide wird eine Gruppe chemisch ähnlicher organischer Verbindungen mit einem aromatischen Grundgerüst und einer unterschiedlichen Anzahl an Chloratomen bezeichnet. Dazu gehören Dichlordiphenyltrichlorethan (DDT), Aldrin, Dieldrin, Chlordan, Endrin, Heptachlor, Hexachlorbenzol (HCB), Hexachlorcyclohexan (HCH), Toxaphen und Endosulfan. Diese Substanzen wurden seit Beginn der 40er Jahre aufgrund ihrer insektiziden und akariziden Wirkung als Pestizide und Biozide sowie im human- und veterinärmedizinischen Bereich zur Bekämpfung von Ektoparasiten eingesetzt. Allen Verbindungen gemeinsam, mit Ausnahme von Endosulfan und Lindan, dem gamma-Isomeren des technischen HCH, ist eine ausgeprägte Fettlöslichkeit und chemische Stabilität. Da die meisten Stoffe dieser Gruppe ausgesprochen umweltsensibel sind - sie werden heute auch als persistente organische Kontaminanten (persistent organic pollutants; POP) bezeichnet - und durch Bakterien, Kleinlebewesen oder Pflanzen nur sehr langsam abgebaut werden, haben sich diese Stoffe in der Nahrungskette angereichert. Ein wichtiger Faktor für ihre globale Verteilung ist die Verdampfung und Ausbreitung über Niederschläge. Adsorbiert an Staubpartikel gelangen die Organochlorpestizide in Gewässer, wo sie vom Plankton aufgenommen und auch in der marinen Nahrungskette angereichert werden. Durch die Kontamination der Umwelt kann es zu hohen Konzentrationen in Raubfischen, Seevögeln, Meeressäugern und Greifvögeln kommen (Blüthgen, 2001; Institut für Veterinärpharmakologie und -toxikologie, 2004).

Nachdem 1978 mit der EU-Verbotsrichtlinie (79/117/EEC vom 21. Dez. 1978) ein EU-weites Anwendungsverbot von DDT, Aldrin, Dieldrin, Chlordan, Endrin, Heptachlor, Hexachlorbenzol (HCB) und technischem Hexachlorcyclohexan (HCH) beschlossen wurde (die Anwendung von Toxaphen wurde ab 1. Oktober 1984 (83/131/EEC vom 14. März 1983) EU-weit verboten), hat sich die Belastung der Umwelt mit Organochlorpestiziden seit 1982 auf einem niedrigen Pegel eingependelt, so dass heute zwar keine Gefahr mehr droht, die Belastung jedoch nur langsam weiter zurückgeht (Buchholz, 1994; Ueberschär, 1995; Blüthgen, 2001). Lediglich der Einsatz der schneller abbaubaren Wirkstoffe Endosulfan und Lindan (γ -HCH) ist zunächst noch erlaubt gewesen. Endosulfan ist in Deutschland seit 1991 nicht mehr zugelassen, in einigen EU-Mitgliedstaaten allerdings noch in zugelassenen Pflanzenschutzmitteln enthalten. Die Anwendung von Lindan als Pflanzenschutzmittelwirkstoff ist mit der Nichtaufnahme in Anhang I der Richtlinie 91/414/EWG EU-weit verboten (Entscheidung der Kommission 2000/801/EC vom 20. Dez. 2000). 1987 sind die Organochlorpestizide in die EU-Richtlinie 74/63/EC als unerwünschte Stoffe in Futtermitteln aufgenommen worden. Damit sind erstmals Höchstgehalte für die einzelnen Substanzen festgesetzt. Diese Grenzwerte sind mehrfach überarbeitet und den jeweils aktuellen Belastungen von Futtermitteln angepasst worden. In vielen Entwicklungsländern werden Organochlorpestizide zum Teil heute noch vielfach eingesetzt,

so z.B. DDT zur Malariabekämpfung in tropischen Ländern. Die Verwendung von DDT als Pflanzenschutzmittelwirkstoff ist inzwischen weltweit untersagt (Institut für Veterinärpharmakologie und –toxikologie, 2004).

Organochlorpestizide werden als gering bis hoch toxisch bei landwirtschaftlichen Nutztieren eingestuft. Sie können oral, über die Haut oder über die Lungen in den Körper eintreten und schnell ins Blut gelangen. Die meisten Vertreter dieser Stoffklasse weisen eine hohe Resistenz gegenüber chemischen oder enzymatischen Abbauprozessen auf, womit diese Verbindungen - zum Teil nach Epoxidierung (z.B. Aldrin, Heptachlor) oder Hydroxylierung (Endrin) - im Körperfett und in den Organen über Jahrzehnte gespeichert werden. Nur einige Vertreter dieser Stoffgruppe, wie Endosulfan, Lindan und Toxaphen zeichnen sich durch eine geringere Persistenz im Gewebe aus. Ein Teil der aufgenommenen Organochlorverbindungen wird direkt über Milch und Eier ausgeschieden (Deutsche Forschungsgemeinschaft, 1978; Institut für Veterinärpharmakologie und –toxikologie, 2004). Eine chronische Belastung äußert sich durch Anorexie, Gewichtsverlust, Leistungsabfall, Wachstums- und Fruchtbarkeitsstörungen. Nach einer längeren Latenzzeit kann aber auch die chronische Exposition zum Ausbruch akuter Vergiftungserscheinungen führen (Institut für Veterinärpharmakologie und –toxikologie, 2004). Aufgrund der strengen gesetzlichen Schranken gegen die Herstellung und Anwendung dieser Stoffe sind akute Tierverschüttungen in den Industrieländern inzwischen jedoch zu einer Seltenheit geworden. In Tabelle 2.1. sind die gegenwärtig erlaubten Höchstgehalte an Organochlorpestiziden in Futtermitteln zusammengestellt.

Tabelle 2.1. Höchstgehalte an Organochlorpestiziden in Futtermitteln (Anlage 5, Futtermittelverordnung, BgBL (2005))

Unerwünschte Stoffe	Futtermittel	Höchstgehalt (mg/kg mit 88%T)
Aldrin } Einzeln oder Diieldrin } Insgesamt, berechnet als Diieldrin	Alle Futtermittel, ausgenommen: - Fette	0,01 0,2
Camphchlor (Toxaphen)	Alle Futtermittel	0,1
Chlordan (Summe aus Cis- und Trans- Isomeren und aus Oxychloedan, berechnet als Chloedan)	Alle Futtermittel, ausgenommen: - Fette	0,02 0,05
DDT (Summe aus DDT-, TDE- und DDE-Isomeren, berechnet als DDT)	Alle Futtermittel, ausgenommen: - Fette	0,05 0,5
Endosulfan (Summe aus alpha- und beta- Isomeren und aus Endosulfan- sulfat, berechnet als Endosulfan)	Alle Futtermittel, ausgenommen: - Maiskörner und Erzeugnisse ihrer Verarbeitung - Ölsaaten und Erzeugnisse ihrer Verarbeitung - Alleinfuttermittel für Fische	0,1 0,2 0,5 0,005
Endrin (Summe aus Endrin und delta- Ketoendrin, berechnet als Endrin)	Alle Futtermittel, ausgenommen: - Fette	0,01 0,05
Heptachlor (Summe aus Heptachlor und Hepta-chlorepoxid, berechnet als Heptachlor)	Alle Futtermittel, ausgenommen: - Fette	0,01 0,2
Hexachlorbenzol (HCB)	Alle Futtermittel, ausgenommen: - Fette	0,01 0,2
Hexachlorcyclohexan (HCH)		
alpha-isomere	Alle Futtermittel, ausgenommen: - Fette	0,02 0,2
beta-isomere	Mischfuttermittel, ausgenommen: - Mischfuttermittel für Milchvieh Einzelfuttermittel, ausgenommen: - Fette	0,01 0,005 0,01 0,1
gamma-isomere	Alle Futtermittel, ausgenommen: - Fette	0,2 2,0

Heute stehen diese Pestizide auch im Verdacht, negative Effekte auf den Hormonhaushalt auszuüben. Als Stoffe mit endokriner Wirkung greifen sie störend in das Hormonsystem ein und erzeugen damit schädigende Wirkungen an Mensch und Tier. Im Vordergrund stehen dabei die geschlechtshormonähnlich wirkenden Stoffe, da diese eng mit Reproduktions- und Entwicklungsstörungen in Zusammenhang gebracht werden. Zum Beispiel sind chronische Schädigungen von DDT auf die Fruchtbarkeit von Vögeln bekannt geworden. Durch eine Störung des Calciumstoffwechsels wurden die Eier einiger Vogelarten dünnwandig und zerbrachen in den Nestern. Die darin enthaltenen Vogelembryonen zeigten Erscheinungen von Feminisierung. Überaus deutliche östrogene Wirkungen zeigten sich bei Alligatoren in Florida, als ein Unfall in einer chemischen Fabrik im Jahre 1980 zur starken Verschmutzung eines Sees mit DDT führte. Dabei wurde bei den Alligatoren eine 90 %ige Reduktion der Geburtenrate und feminisierende Wirkungen beobachtet. Die Testosteronkonzentration im Serum der Männchen war stark erniedrigt und lag in einem Bereich, der normalerweise bei Weibchen gefunden wird (Institut für Veterinärpharmakologie und -toxikologie, 2004).

2.1.2 Vermeidung

Aufgrund des seit vielen Jahren bestehenden EU-weiten Verwendungsverbotes für Organochlorpestizide (Altpestizide) in der Landwirtschaft gibt es gegenwärtig keine neuen Einträge in die Umwelt und Futterpflanzen kommen durch pflanzenbauliche Maßnahmen nicht mehr mit diesen Stoffen in Kontakt. Die nur noch in Spuren in Futtermitteln aus der EU vorkommenden Altpestizide stammen fast ausschließlich aus Altlasten, die nach der Anwendung in die Böden gelangt sind, sich dort angereichert haben und wegen ihres langsamen Abbaus noch heute nachweisbar sind. Futterpflanzen werden somit nur durch direkten Kontakt mit Bodenpartikeln und über die Luft kontaminiert. Die Pestizide bleiben in der Regel auf der Oberfläche der Futterpflanzen haften. Nur durch längere Kontaktzeit gelangen die lipophilen Altpestizide über die Wachsschichten in die inneren Schichten der Pflanzen. Damit ist die Belastung umso geringer, je sauberer das Erntegut ist. Zu den Maßnahmen, die zu einer geringeren Verunreinigung des Erntegutes mit Bodenmaterial führen, gehören das Einhalten einer geeigneten Schnitthöhe bei der Ernte und die Verbesserung der Erntetechnik bei Knollen und Wurzeln. Darüber hinaus sollten sie vor der Verfütterung gewaschen werden. Für die Silierung vorgesehene Erntegüter sollten nur bei trockenem Wetter geerntet werden. Durch Auswahl bestimmter Pflanzenteile, die für Futterzwecke eingesetzt werden, könnte ebenfalls die Belastung des Futters reduziert werden.

2.1.3 Reinigung (Verminderung oder Entfernung)

Getreide

Bei Getreide führt die Art der Besselzung - fester Spelzenschluss bei Weizen, lockerer bei Roggen - zu einer geringeren Kontamination des Weizens und der Weizenkleie gegenüber Roggen und dessen Kleien (Wolff *et al.*, 2004). Bei der Getreidereinigung (Schälprozess) werden die auf der Oberfläche der Pflanzen haftenden Pestizide weitgehend entfernt und reichern sich in den Stäuben - u.a. zusammen mit Spelzen, Sand und Bodenpartikeln - an. Obwohl ein Großteil der Altpestizide damit in die Staubfraktion übergeht, macht sich das

beim Vergleich der Konzentrationen von ungereinigtem und gereinigtem Getreide kaum bemerkbar. Tabelle 2.2. zeigt dies für die Hauptkontaminanten Lindan, DDT und Endosulfan an Proben, die im Zeitraum 2000 - 2001 aus 16 Futtermühlen gezogen wurden. Die Konzentrationen der anderen Altpestizide aus der Gruppe der Organochlorverbindungen (Heptachlor, Heptachlorepoxyd, Aldrin/Dieldrin) haben bei allen untersuchten Proben der beiden Getreidearten und deren Kleien unterhalb der Nachweisgrenze gelegen und sind daher nicht aufgeführt.

Tabelle 2.2. Medianwerte der Gehalte an Altpestiziden in Getreide in $\mu\text{g}/\text{kg}$ T (Wolff et al., 2004)

	α -HCH	Lindan	$\alpha + \beta$ -HCH	HCB	Σ DDT	Σ Endosulfan
Weizen (gereinigt) (n = 48)	0,013	0,15	0,057	0,016	0,047	0,077
Stäube ^{*)} (n = 48)	0,042	1,1	0,09	0,06	1,2	0,38
Weizen (ungereinigt; 1% geschätzter Besatz) (n = 48)	0,013	0,16	0,058	0,017	0,059	0,08
Weizenkleie (n = 48)	0,038	0,46	0,093	0,027	0,15	0,18
Roggen (n = 8)	0,027	0,19	0,065	0,026	0,079	0,22
Roggenkleie (n = 8)	0,032	2,0	0,10	0,019	0,19	0,58

^{*)} die bei der Getreidereinigung anfallende Stäube (Spelzen, Sand, Schalen) sind keine Futtermittel

In der Tierproduktion wird ungereinigtes Getreide verwendet, das nur geringfügig höher mit Altpestiziden belastet ist als das z.B für die Mehlgewinnung verwendete gereinigte Getreide (Tabelle 2.1.). Die früher gängige Praxis, die höher belasteten Stäube den in der Mehlmüllerei anfallenden Nebenprodukten (Kleien und Futtermehlen) beizumischen, ist inzwischen aufgegeben worden. Auch in der Positivliste der Futtermittel (Normenkommission für Einzelfuttermittel, 2003) werden Kleien und Futtermehle als Nebenerzeugnisse aus gereinigtem Getreide beschrieben.

2.1.4 Dekontamination (Detoxifikation)

Informationen zur Dekontamination von Organochlorpestizidrückständen bei Futtermitteln für die Praxis liegen mit Ausnahme von Ölen und Fetten nicht vor. Aufgrund des seit vielen Jahren bestehenden Anwendungsverbotes dieser Stoffe in den Industrieländern und der sinkenden Gehalte in Futtermitteln ist im Normalfall mit einer Gefährdung von Mensch und Tier allerdings auch nicht zu rechnen.

Öle und Fette

Die bei der Gewinnung und Verarbeitung von Ölen und Fetten angewendeten Verfahren wie die Entschleimung, Entsäuerung und Desodorierung haben in vielen Fällen als Nebeneffekt eine Dekontamination der Rohprodukte von unerwünschten Stoffen zur Folge. So werden beim Dämpfen - der Behandlung des pflanzlichen Rohöls im Vakuum mit Wasserdampf bei 180 - 250 °C - unerwünschte Geruchs- und Geschmacksstoffe, aber auch Pestizide und andere wasserdampfvlüchtige unerwünschte Substanzen nahezu vollständig entfernt (Helme, 1980). Laut Information der Deutschen Gesellschaft für Fettwissenschaft sind in raffiniertem Sonnenblumenöl, im Vergleich zum Rohprodukt mit einem Pestizidgehalt von etwa 0,2 mg/kg, keine Pestizide mehr nachweisbar. Auch wenn es fraglich erscheint, ob die hier genannte Pestizidkonzentration noch die tatsächliche Belastungssituation von Ölen darstellt, zeigt sich aber die Möglichkeit, ein kontaminiertes Öl effektiv von Pestiziden zu befreien. In der Fütterungspraxis werden Öle und Fette teilweise als unbehandelte Rohware, aber überwiegend als entschleimtes oder (teil)-raffiniertes Produkt eingesetzt (Normenkommission für Einzelfuttermittel, 2003).

Im Vergleich zu den mit Pestiziden kaum belasteten pflanzlichen Ölen lassen sich in Fischölen deutlich höhere Gehalte nachweisen. In Untersuchungen von Hilbert et al. (1998) wurden natürlich kontaminierte Fischölproben einer Reinigungsprozedur unterzogen und die Proben nach den einzelnen Reinigungsstufen auf ihren Gehalt an Organochlorverbindungen untersucht. Während durch die Neutralisation und Bleichung die Konzentration der Kontaminanten fast unverändert blieb, ließen sich durch die Desodorierung - entgasen im Vakuum, zweistündiges Erhitzen auf 180 °C und einblasen von Wasserdampf - die Konzentrationen der leicht vlüchtigen Verbindungen wie α -HCH, Lindan und HCB bis unter die Nachweisgrenze reduzieren. Die Gehalte der weniger vlüchtigen Organochlorpestizide (Dieldrin, DDT) nahm im Vergleich zum Fischrohöl etwa um die Hälfte ab (Tabelle 2.3.). β -HCH, Heptachlorepoxid und p,p'-DDT ließen sich bereits im Rohöl nicht nachweisen.

Tabelle 2.3. Organochlorpestizide in unbehandeltem Fischöl und nach verschiedenen Reinigungsstufen in $\mu\text{g}/\text{kg}$ (Hilbert et al., 1998); angegeben sind Mittelwert^{*)} sowie (min.-max.)-Werte

	α -HCH	Lindan	HCB	Dieldrin	p,p'-DDE	p,p'-DDD
Nachweisgrenze	5	5	5	8	8	10
Rohöl (n = 6)	5 (n.n.-13)	31 (18-45)	11 (7-18)	41 (21-53)	36 (23-62)	21 (12-27)
Neutralisation (n = 4)	10 (8-12)	33 (16-51)	10 (7-15)	37 (26-45)	41 (30-60)	26 (17-34)
Bleichung (n = 6)	12 (6-20)	25 (10-36)	11 (n.n.-16)	39 (20-49)	39 (17-64)	17 (n.n.-26)
Desodorierung (n = 6)	< 5 (n.n.-n.n.)	< 5 (n.n.-n.n.)	< 5 (n.n.-n.n.)	26 (16-36)	25 (17-40)	17 (n.n.-30)

^{*)} zur Berechnung des Mittelwertes wurden Werte unterhalb der Nachweisgrenze mit der halben Nachweisgrenze gerechnet; n.n.= nicht nachweisbar

Schon in früheren Arbeiten wurde vor allem die Desodorierung als ein effektiver Schritt zur Verringerung des Gehaltes an Organochlorpestiziden in Ölen erkannt und der positive Einfluss einer höheren Desodorierungstemperatur beschrieben (Hilbert *et al.*, 1998).

Es gibt Überlegungen, Fischmehl und -öl mit Rückständen an unerwünschten Stoffen durch weitere und effektivere Verfahren zu dekontaminieren (s. Abschnitt 2.2.4). POP-Rückstände in Fischmehl könnten durch die Extraktion mit Hexan um etwa 90 % reduziert werden. Bei der Reinigung wird das Öl vollständig vom Mehl entfernt und man erhält ein neues Fischmehlprodukt mit einem Restfettgehalt von 1 %. Das Fischöl kann nach erfolgter Reinigung durch Adsorption der unerwünschten Substanzen an Aktivkohle dem Mehl wieder zugegeben werden. Die Verwendung von Stripping-Verfahren (Versprühen des Fischöls bei erhöhter Temperatur im Vakuum) und die Durchweg-Destillation könnten weitere Möglichkeiten zur Reinigung des Fischöls sein. Das letztgenannte Verfahren ist jedoch noch nicht in der Praxis erprobt worden (Europäische Kommission, 2004).

Futtermittel allgemein

In einer neueren Studie konnten Prasad und Chhabra (2002) mit *in vitro* Untersuchungen eine starke Bindungskapazität von DDT an Aktivkohle und eine deutlich geringere an Bentonit nachweisen. Beim Einsatz von 100 mg Aktivkohle und 375 µg DDT wurden 99 % des Pestizids innerhalb einer Stunde bei einer Temperatur von 39 °C adsorbiert. Entsprechende Versuche mit Bentonit führten lediglich zu einer Adsorption von 18 % des zugesetzten DDT. Inwieweit derartige Adsorbentien tatsächlich geeignet sind, Futtermittel (in vivo) zu dekontaminieren, ist derzeit allerdings noch unbekannt.

2.1.5 Schlussfolgerungen und Forschungsbedarf

Eine Kontamination von Futtermitteln mit Organochlorpestiziden im Spurenbereich ist grundsätzlich nicht vermeidbar. Aufgrund des seit Jahren bestehenden Anwendungsverbotes von Organochlorpestiziden - mit Ausnahme von Endosulfan - und der sinkenden Gehalte in Futtermitteln gibt die derzeitige Rückstandssituation nach Auffassung des Scientific Committee on Animal Nutrition (SCAN) bezüglich einer Belastung von Mensch und Tier durch Produkte aus Europa keinen Anlass zur Besorgnis (Europäische Kommission, 2003). Trotzdem erscheint es empfehlenswert, beim Einsatz von Fetten und Ölen als Futtermittel, insbesondere Fischöl, einen Reinigungsschritt zur Dekontamination der Produkte vorzuschalten.

Was die Einfuhr von Futtermitteln aus Ländern betrifft, in denen Organochlorpestizide noch eingesetzt werden, müssen die Wirtschaftsbeteiligten durch stichprobenartige Kontrollen sicherstellen, dass belastete Rohstoffe nicht in den Verarbeitungsprozess gelangen.

2.1.6 Literatur

BGBl (2005) Neufassung der Futtermittelverordnung vom 7. März 2005, BGBl, Teil I, Nr. 15, 522-666

Blüthgen A (2001) 25 Jahre Organochlorverbindungen. Vom DDT zum Dioxin [online]. In: Kolloquium „30 Jahre Carry-over-Forschung, Kulmbach, 19.-20. Juni 2001“. Zu finden in <<http://www.bfa-fleisch.de/Carryover.kurzf.htm>> [zitiert am 11.10.2004]

- Buchholz H (1994) Organische Spurenstoffe – Vorkommen in Futtermitteln und in Lebensmitteln. Übersichten Tierernährung 22(1):202 – 209
- Deutsche Forschungsgemeinschaft (1978) Rückstände in Geflügel und Eiern: Bericht über das Kolloquium am 28. Mai 1975. Boppard: Boldt, ISBN 3-7646-1700-4
- Europäische Kommission (2003) Opinion of the Scientific Committee on Animal Nutrition on Undesirable Substances in Feed [online]. Brüssel, zu finden in <<http://europa.eu.int/comm/food/fs/sc/scan/out126.pdf>> [zitiert am 27.03.2003]
- Europäische Kommission (2004) Possibilities of decontamination of fish oils and fish meal for Dioxins, PCBs and other persistent organochlorine compounds, Workshop, 3. September 2004, Brüssel
- Helme J-P (1980) Influence of Techniques on the Quality of food Products in the fat and oil Industry. Revue francaise des CORPS GRAS 27:121-130
- Hilbert G, Lillemark L, Balchen S, Hojskov C-S (1998) Reduction of organochlorine contaminants from fish oil during refining. Chemosphere 37:1241-1252
- Institut für Veterinärpharmakologie und –toxikologie (2004) Chlorierte cyclische Kohlenwasserstoffe – Wiederkäuer [online]. Zürich, zu finden in <http://www.vetpharm.unizh.ch/clinitox/toxdb/WDK_019.htm> [zitiert am 11.10.2004]
- Deutsche Gesellschaft für Fettwissenschaft (Knuth M) Wie werden Fette hergestellt und modifiziert? [online]. Zu finden in <www.dgfett.de/material/technologie.htm> [zitiert am 11.10.2004]
- Normenkommission für Einzelfuttermittel im Zentralausschuss der Deutschen Landwirtschaft (2003) Positivliste für Einzelfuttermittel (Futtermittelausgangserzeugnisse) [online]. Frankfurt, zu finden in <<http://www.dlg.org/de/landwirtschaft/futtermittelnet/index>> [zitiert am 11.10.2004]
- Prasad K-S-N, Chhabra A (2002) *in vitro* evaluation of adsorbents and biological agents and degradation of organo-chlorine pesticide residues. Indian Journal of Animal Science 72(4):304-305
- Ueberschär K-H (1995) Rückstände in Hühnereiern und Geflügelfleisch aus unerwünschten Stoffen im Futter – Schwermetalle und Organochlorverbindungen. Arch Geflügelk 59(6):342-351
- Wolff J, Blüthgen A, Brüggemann J, Dänicke S, Hecht H, Jira W, Sender I, Rabe E, Schenkel H, Schwind K-H, Ubben E-H, Ueberschär K-H, Valenta H (2004) Untersuchungen an Nebenprodukten der Müllerei auf unerwünschte Stoffe und deren futtermittelrechtliche Bewertung. Münster-Hiltrup : Landwirtschaftsverl, 153 p, Angewandte Wissenschaft, Heft 496