

2.4 Polychlorierte Biphenyle (PCB) (K.-H. Ueberschär)

2.4.1 Vorkommen und Bedeutung

Die polychlorierten Biphenyle werden durch Chlorierung von Biphenyl synthetisiert und kommen natürlich nicht vor. Das Molekül kann ein bis zehn Chloratome enthalten. Das Syntheseprodukt ist ein komplexes Gemisch aus theoretisch 209 einzelnen Komponenten (Kongeneren), von denen etwa 50 in kommerziellen Produkten vorhanden sind (WHO-IPCS, 1992). Die Industriechemikalie wurde bis Ende der 70-iger Jahre weltweit in Mengen von etwa 1,5 Millionen Tonnen hergestellt und wegen ihrer günstigen chemischen und physikalischen Eigenschaften vielfältig z.B. als Dielektrikum in Transformatoren und Kondensatoren, als Weichmacher in Farben und Dichtmitteln, in Wärmeaustauschern, Hydrauliksystemen, in Schmierölen und als Flammschutzmittel verwendet. Durch die früher mögliche Anwendung in offenen Systemen (Dichtmittel, Farben) und den sorglosen Umgang gelangten große Mengen in die Umwelt. Wegen der hohen chemischen, physikalischen und metabolischen Stabilität, der geringen Wasser-, aber guten Fettlöslichkeit ist die Chemikalie auch etwa 20 Jahre nach Einstellung der Produktion in Europa in der Umwelt (Wasser, Sediment, Boden), weit verbreitet und in Pflanzen und Lebewesen in geringen Konzentrationen nachzuweisen. Nutztiere werden hauptsächlich durch die Futtermittel belastet (BML, 1993; Thomas et al., 1999; De Vos et al., 2003; Hoogenboom et al., 2004). PCB wird auch heute noch aus geschlossenen Systemen als Bestandteil von Geräten etwa durch Leckagen und durch illegale Entsorgung und thermische Prozesse freigesetzt. Die Außerbetriebnahme sämtlicher PCB enthaltender Geräte und die Beseitigung der PCB ist geregelt und soll bis 2010 erfolgt sein.

Zwölf PCB-Kongeneren mit keinem (Nicht-ortho PCB) oder nur einem Chloratom (Mono-ortho PCB) in ortho-Position haben dioxinähnliche, toxische Eigenschaften und werden als dioxinähnliche PCB den Dioxinen zugeordnet (s. Abschnitt 2.2). In Tabelle 2.5. sind die Toxizitätsäquivalent-Faktoren für dioxin-ähnliche PCBs nach WHO-TEF (EU, 2006) zusammengestellt. Die Hauptmenge der anderen Kongeneren ist erheblich weniger toxisch. Die IARC klassifizierte die PCB als mögliches Kanzerogen des Menschen. Als tolerierbare tägliche Menge (TDI) wurde 1988 von der OECD für den Menschen 1 µg Gesamt-PCB/kg Körpergewicht vorgeschlagen, die in Europa im Mittel zu etwa 10 % ausgeschöpft wird (SCAN, 2000). Durch die Anreicherung der PCB innerhalb der Nahrungskette können Nahrungsmittel tierischen Ursprungs einen Anteil von etwa 90 % an der PCB-Belastung des Menschen haben (SCAN, 2003). In Fischen wurden meist die höchsten PCB-Konzentrationen gemessen. Die Konzentration der Summe von sieben PCB-Kongeneren betrug für See- und Farmfische von 4,1-12 µg/kg, Aale hatten in Mündungsgewässern mehr als 100-fach höhere Gehalte (Van Leeuwen, 2004). In den vergangenen Jahren ist die Belastung rückläufig, wie sich an Frauenmilch zeigen ließ (Vieth et al., 2000; Vieth, 2002).

Nutztiere werden hauptsächlich durch Futtermittel belastet. Pflanzliche Futtermittel enthalten keine bis sehr geringe PCB-Konzentrationen in der Nähe der Nachweisgrenze (BML, 1993). Eine von der EU erstellte Liste ausgewählter Daten (1997-2004) aus verschiedenen Mitgliedsländern ist in Tabelle 2-12. wiedergegeben (EFSA, 2005). Auch in mineralischen

Futtern fanden sich sehr geringe PCB-Konzentrationen, soweit die wenigen Daten eine verlässliche Aussage zulassen. Steigende Gehalte wurden in Misch- und Fischfutter, in Fischprodukten und in Fischölen nachgewiesen, die deutlich mit einem mittleren Gehalt der Summe der sechs Indikatorkongenere von 54,7 ng/g die höchsten PCB-Gehalte aufwiesen (Tabelle 2.12.). Insgesamt zeigten die Daten der sechs Futterkategorien große Ähnlichkeit der Kongenerenmuster. Während PCB 138 und 153 und manchmal auch PCB 180 die höchsten Gehalte aufwiesen, fanden sich für die Kongenere 28 und 52 die niedrigsten Konzentrationen.

Ein PCB-Transfer vom Boden in die Pflanzen konnte nicht nachgewiesen werden, so dass Rückstände durch aerogene Immission oder durch Kontaminationen mit belastetem Boden bzw. durch Klärschlammanwendung erklärbar sind. Pflanzenteile unter 20 cm können durch anhaftende Bodenpartikel und knapp über der Erde befindliche Pflanzenteile können durch Ausgasung der PCB aus kontaminiertem Boden betroffen sein. Getreidekörner sind sehr wenig kontaminiert, während Getreidestroh höhere PCB-Konzentrationen aufweisen kann.

Tabelle 2.12. PCB-Gehalte (Mediane und Mittelwerte) in Futtermitteln und Futterkomponenten (EFSA, 2005). Gehalte in ng/g.

Futter u. Futterkomp.	N	PCB Kongenere						Σ_6 (PCB)
		PCB 28	PCB 52	PCB 101	PCB 138	PCB 153	PCB 180	
Futterpflanzen	55	0,40	0,40	0,40	3,60	2,80	1,00	10,0
		0,70	0,76	1,10	3,45	3,17	1,56	10,7
Mineralstoffe	4	0,26	0,25	0,27	1,07	0,52	0,26	2,62
Fischöl	29	2,00	6,68	9,80	11,4	15,4	3,20	48,6
		3,30	6,12	10,5	13,7	16,7	4,45	54,7
Fisch u. -produkte	17	0,33	0,73	1,87	1,75	2,42	0,76	7,47
		1,10	2,85	4,65	6,86	8,12	1,99	25,6
Mischfutter	20	0,07	0,07	0,16	0,24	0,30	0,09	0,85
		0,71	0,75	0,94	1,94	1,68	1,30	7,31
Fischfutter	46	0,65	1,63	2,77	3,25	4,28	1,15	13,9
		1,01	1,63	3,42	5,71	5,96	1,65	19,4

Akute toxische Erscheinungen bei Nutztieren wurden erst nach hohen Kontaminationen des Futters beobachtet. Die Symptome sind im Allgemeinen unspezifisch. Hühner zeigten nach Verfütterung eines hoch mit PCB verunreinigten Futters u.a. Reproduktionsstörungen, Ödeme und neurologische Störungen (Bernard et al., 1999). Dabei trugen vermutlich Dioxine, die in technischen PCB-Mischungen als Verunreinigungen enthalten sind, zur toxischen Wirkung bei. Der PCB-Übergang vom kontaminierten Futter in die Milch und das Fett von Rindern wurde mehrfach berichtet. Als Kontaminationsquelle wurden Futtersilos, die mit PCB-haltiger Farbe behandelt waren, festgestellt. In der Literatur sind PCB-Carryover Versuche mit Rindern und anderen Nutztieren von mehreren Autoren zusammen gestellt (BML, 1993; Hoogenboom, 2004).

Bei Gehaltsangaben ist der Bezug auf den gesamten PCB-Gehalt problematisch, weil sich die PCB z.B. durch Metabolismus und Abbau in der Umwelt in der Zusammensetzung ändern. Es

wurden deshalb sechs Kongenere als Marker für den Nachweis einer PCB-Belastung ausgewählt: PCB-28, -52, -101,-138, -153 und -180 (DFG, 1988). Die im Futtermittelrecht (Entel et al., 2004) festgelegten Orientierungswerte von je 5 µg PCB-Kongener/kg Futtertrockenmasse für die maximale PCB Belastung von Futtermitteln beziehen sich auf die stabilen und anreicherungsfähigen PCB-Kongenere 138, 153 und 180.

Von der EU wurden kürzlich Höchstgehalte für die Summe der Dioxine und dioxinähnlicher PCB in Futtermitteln festgesetzt (s. Tab. 2.8., EU, 2006).

2.4.2 Vermeidung

Emissionen durch industrielle Aktivitäten und das Aufbringen von Klärschlamm können landwirtschaftlich genutzte Böden und Futterpflanzen mit PCB belasten. Nutztiere nehmen Bodenpartikel direkt und mit durch Bodenanhafungen verunreinigten Pflanzen auf, was zur Belastung der Tiere mit PCB führt, die mit steigendem PCB-Gehalt des Bodens zunimmt. Neben Klärschlammdüngung können Kompostausbringung und Abwasserberegnung ebenso zur Belastung von Boden und Pflanzen beitragen (Schöppe und Kube-Schwickardi, 1998). Generell ist die Belastung um so geringer, je sauberer das Erntegut ist. Folgende Maßnahmen sind denkbar, um die Belastung durch Aufnahme von Bodenmaterial zu senken (Böcker et al., 1995):

- Beschränkung des Weidegangs oder der Futtergewinnung in Überschwemmungs- und Belastungsgebieten
- Weidemanagement: Zugangsbeschränkung bei ungünstigen Bodenverhältnissen und zu geringem Bewuchs
- Vermeidung der Kontamination mit Bodenmaterial bei der Ernte: optimale Schnitthöhe bei der Bergung der Ernte, geringer Bodenanteil bei Wurzeln und Knollen durch verbesserte Erntetechnik
- Für die Silage vorgesehene Erntegüter sollten nur bei trockenem Wetter geerntet werden
- Wurzeln und Knollen sollten vor der Verfütterung gewaschen werden
- Auswahl bestimmter Pflanzenteile für Futterzwecke
- Begutachtung des Bodens auf dem Freiland/Bodenhaltung betrieben wird
- Vermeidung von Stroh aus gelagertem Getreide
- Umstellung der Klärschlammaufbringung auf Injektionstechnik, um direkte und indirekte (Verdampfung der PCB aus dem Boden) Kontamination der Pflanzen zu minimieren.

Von der Codex Alimentarius Kommission wurden weitere Vorschläge gemacht, um Kontaminationen zu minimieren (Codex, 2005). Diese Vorschläge beziehen sich jedoch auf Dioxine und dioxin-ähnliche PCB, die sich teilweise auf „normale“ PCB übertragen lassen. Zur Vermeidung von Sekundärkontaminationen sollten nur originäre Futtercontainer verwendet werden, in denen keine anderen Materialien gelagert oder transportiert werden. Belastete Milch sollte nicht an Jungtiere ohne Entfernung des Fettes verfüttert werden. Weitere Vorschläge beziehen sich auf mineralische Futterzusätze und die sorgfältige Auswahl der zur Trocknung von Futter im direkten Trocknungsverfahren verwendeten Heizmittel. Altöl, behandeltes Holz und anderes PCB-kontaminiertes Brennmaterial können zu Kontaminationen des mit den Verbrennungsgasen in Kontakt kommenden Futters führen,

wobei neben den aus PCB entstehenden Dioxinen auch die Neubildung der PCB analog der Bildung der PAK diskutiert wird (Lorenz und Neumeier, 1983).

Die Ursachen für Kontaminationen lagen oft auch im Vorfeld der Futtermittelgewinnung, -herstellung und -lagerung wie: Altanstriche in Futtermittelsilos, die illegale Verwendung von Altöl als Futterzusatz, mit Altöl imprägniertes Sisalbindegarn für Raufutter, Wandanstriche, Dichtmaterial und Plastikgegenstände in Ställen (Hansen et al., 1997). Sanierungsvorhaben, wie das einfache Überstreichen PCB-haltiger Farben in Futter- und Fahrsilos für Silage, waren nicht erfolgreich, weil die PCB rasch durch die neuen Lackschichten diffundierten und es erneut in Abhängigkeit von der Einlagerungszeit zu Kontaminationen des Futters kam. Die Schadstoffe waren oft tief in das Baumaterial eingedrungen, so dass eine oberflächige Entfernung der Lacke die Kontaminationen nur teilweise beseitigte und der Abriss der Silos bzw. Gebäude notwendig war (De Alencastro et al., 1984; Willet et al., 1985).

Die Nebenprodukte aus der Nahrungsmittelindustrie sind eine bedeutende Rohstoffquelle für die Herstellung von Futtermitteln. Diese Nebenprodukte und Rezyklate können auch zur Belastung des Futters mit persistenten organischen Stoffen beitragen. Schlachtabfälle, Tiermehle und Fleischknochenmehle, deren Verwendung als Futter für Nutztiere in Deutschland verboten ist, haben den höchsten Anteil an der Belastung, wenn der Fettanteil und die Produktionsmengen maßgebend für die Gesamtbelastung gesehen werden. Danach folgen Nebenprodukte aus der Fischverarbeitung und Getreidestroh. Mittlere Beiträge stammen von gebrauchten Ölen und Fetten, Nebenprodukten aus der Verarbeitung von Hülsenfrüchten, der Pflanzenölherstellung und der Früchte- und Gemüseverarbeitung. Einen niedrigen Anteil haben Nebenprodukte der Milch- und Olivenverarbeitung und Stäube aus der Getreidereinigung (EC, 2002). Hier wäre im Einzelfall zu prüfen, ob nicht andere Wege der Verwertung wie energetische Nutzung oder Kompostierung sinnvoller sind.

2.4.3 Reinigung (Verminderung oder Entfernung)

Knollen und Wurzeln

Knollen und Wurzeln sind in besonderem Maße mit Erde belastet. Der maximal zulässige Erdanteil von 75 g T/kg Rüben T sollte nicht überschritten werden, wenn die Rüben als Futter verwendet werden. Im Gegensatz zu den Produkten, die der menschlichen Ernährung dienen, werden die für die Tierernährung bestimmten Teile häufig nicht von anhaftender Erde befreit. Durch Behandlung mit Wasser, Wasser/Luftgemisch, Luft oder durch einfaches mechanisches Bearbeiten in Siebtrommeln, auch unter Einsatz von Bürsten, lassen sich 1/3 bis 2/3 der erdigen Verunreinigungen von Knollen und Wurzeln entfernen (ATB/KTBL, 1998).

In einem Translokationsversuch mit PCB kontaminierter Erde gingen nur begrenzte PCB Mengen in Mohrrüben und Zuckerrüben über, die sich vor allem an der Oberfläche und der Schale wiederfanden. Durch Schälen wurden 97 % der PCB entfernt (Moza et al., 1979; Iwata und Gunther, 1976). Gleiches gilt für Kartoffeln. In den Schalen wurden deutlich höhere PCB-Konzentrationen als in geschälten Kartoffeln gefunden. Die Transferfaktoren des PCB-Übergangs vom Boden in die Schalen bzw. die geschälte Knolle unterschieden sich mehr als 20-fach (LfU, 2004).

Getreide

Die Kontamination des Getreides mit PCB erfolgt in erster Linie über die Luft. Auch wenn sich PCB Gehalte je nach Standort und Industrienähe im Boden finden, ist die Aufnahme über das Gefäßsystem der Pflanze gering (DFG, 1980). Bei der Lagerung des Getreides in Silos mit PCB-haltigen Innenanstrichen erfolgt die Aufnahme der PCB über die Gasphase und führt in Abhängigkeit von der Lagerdauer zu erheblichen Kontaminationen.

Bei der Reinigung von Getreidekörnern in Getreidemühlen fallen Aspirationsstäube an, die in Deutschland nicht mehr den Kleien, die bei der Weiterverarbeitung der Körner zu Mehl als Nebenprodukte entstehen, beigemischt werden dürfen. In einer Untersuchung zu Nebenprodukten der Müllerei (Wolff und Blüthgen, 2004) wurden die höchsten PCB-Konzentrationen in den Stäuben festgestellt. Neben den leichter flüchtigen, niedrig chlorierten Indikator-PCB-Kongeneren 28, 52 und 101 traten die höher chlorierten und schwer flüchtigen PCB-Kongeneren 138, 153 und 180 auf. Etwa 10-fach niedriger als die Stäube war das Silogetreide belastet, und in der Kleie fand sich im Vergleich zum Silogetreide etwa die doppelte Konzentration (Tabelle 2.13.).

Tabelle 2.13. PCB-Gehalte (Mediane) in Staubfraktionen, Silogetreide und Kleie (Wolff und Blüthgen, 2004). Gehalte in $\mu\text{g}/\text{kg}$.

Indikator-PCB-Kongeneren	Staubfraktionen ($\mu\text{g}/\text{kg}$)	Silogetreide ($\mu\text{g}/\text{kg}$)	Kleie ($\mu\text{g}/\text{kg}$)
PCB 138	0,428	0,055	0,126
PCB 153	0,510	0,075	0,165
PCB 180	0,224	0,021	0,039

Unter der Annahme, dass bei der Getreidereinigung durchschnittlich 2% als Getreidestaub anfällt, berechnen sich die PCB Konzentrationen der drei Kongeneren im ungereinigten Getreidekorn zu 0,064 μg PCB-138/kg; 0,085 μg PCB-153/kg und 0,025 μg PCB-180/kg, was einem geringen Reinigungseffekt von 14 %, 12 % und 16 % entspricht. Bei einem Kleieanfall von 25 % finden sich 40-50 % der PCB-Menge des ungereinigten Getreides in der Kleie wieder.

In einem Mahlversuch mit hoch kontaminiertem Weizen verblieben durch Abtrennen der äußeren Kornrandteile (Grießkleie, Schrotkleie) 77 % der PCB in der Kleie. Die PCB-Gehalte folgen im Allgemeinen dem Lipidgehalt der Mahlfraktionen (DFG, 1980). Während bei diesem Verfahren etwa 15 % der Kornmasse abgetrennt werden, sind es bei der einfachen Getreidereinigung nur etwa 0,5-5 %, die als Stäube entfernt werden (Brüggemann et al., 1983).

Futtermittel lassen sich außerdem mit die Entfernung von leicht flüchtigen Stoffen durch Gefriertrocknung oder durch die Abtrennung des Fetts reinigen, worin sich lipidlösliche Substanzen wie die PCB anreichern. Bei diesem Verfahren werden meist spezielle Lösemittel zur Fettextraktion verwendet, das Fett kann aber auch durch Anwendung von Hitze (Ausschmelzen des Fettes) entfernt werden.

Andere Reinigungsverfahren, etwa die Extraktion mit speziellen Lösungen, sind nicht bekannt.

2.4.4 Dekontamination (Inaktivierung, Detoxifikation)

Fischmehl und Fischöl

Fischmehl und Fischöl sind wegen des hohen Anteils an ungesättigten Fettsäuren wichtige Futtermittel. In der EU werden etwa 1 Mill. t/a Fischmehl verbraucht, davon entfallen jeweils 20 % auf die Herstellung von Geflügel- und Schweinefutter und etwa 50 % für Fischfutter. Der EU-Fischölverbrauch beträgt etwa 313 000 t/a. Die Hauptmenge wird für Fischfutter verwendet und nur geringe Mengen für Landnutztiere. Fischfutter kann bis zu 25 % Fischöl und bis zu 60 % Fischmehl enthalten, während der Anteil Fischmehl in der Ration von Landnutztieren etwa 5 % betragen kann. Fische aus dem Gebiet der nördlichen Hemisphäre sind im Vergleich zu denen aus der südlichen Hemisphäre höher mit PCB belastet. Entsprechend wurden Gesamt-PCB-Gehalte von 50,7 ng/g in Fischölen aus Südamerika und mit 426 ng/g fast 10-fach höhere Gehalte in Fischölen aus Nordamerika gemessen. Rapsöl ist mit 5,8 ng/g nochmals deutlich niedriger belastet (Halseth, 2004).

Zur Reduktion der PCB und anderer organischer unerwünschter Stoffe, die sich als lipophile Substanzen vor allem im Fett von Fischen und ihren Produkten anreichern, wurde vorgeschlagen, die saisonale Fettabnahme nach dem Laichen zu nutzen, die Fettabtrennung aus Fischmehlen zu verbessern und den Fettgehalt in Fischmehlen durch Extraktion mit Hexan oder Isopropanol zu reduzieren. Mit den beiden Techniken ließ sich eine 30 – 40 % bzw. 80 – 90 %ige Verminderung des Fettgehaltes und eine entsprechende Abnahme der unerwünschten Stoffe erreichen. Eine deutliche Reduktion um 80 %, wie am Beispiel der mono-ortho PCB gezeigt, erfolgte auch durch Extraktion/Verteilung mit Öl ohne wesentliche Änderung des Fettgehaltes (Oterhals, 2004).

In einer halbtechnischen Anlage fanden Addison und Ackman (zit. in Thomas, 1982), dass bei Seetierölen mit Gehalten bis zu 13 mg/kg PCB durch Dämpfung neben p,p'-DDT u.a. die PCB-Rückstände beseitigt werden konnten. Die Entfernung der PCB war mit dem höheren Dampfdruck der PCB im Vergleich zu p,p'-DDT erklärt worden. Die Dämpfungstemperatur beim Desodorieren hat einen wesentlichen Einfluss auf die Menge der im Öl verbleibenden chlorierten Chemikalien, wie bei einigen Pestiziden in Sojaöl gezeigt werden konnte. Auch der mögliche Effekt der Dampfmenge wird diskutiert (Thomas, 1982). Wenn die Ergebnisse von p,p'-DDT auf die PCB übertragen werden, sollte eine Kurzzeitdämpfung von 20 min bei 270 °C effektiver sein als eine 6-stündige Behandlung bei 190 °C mit Reduktionen von etwa 80 bzw. 40 %. Die in der Praxis üblichen Dämpfungsbedingungen sind nach Thomas (1982):

- Temperatur: 180-260 °C
- Zeit: 1 - 6 Stunden
- Vakuum: 1- 6mm Hg
- Trägerdampf: bis zu 4 % des Ölgewichtes.

Es wird mit Verlusten von ca. 0,2 % bei der Desodorierung gerechnet.

Zur Reduktion der PCB und anderer organischer Stoffe in Fischöl gibt es die Behandlung mit Aktivkohle, die Dampfdestillation - auch Desodorierung genannt - und die Kurzwegdestillation (Short Path Distillation, SPD). Die Filtration durch Aktivkohle schließt sich an die Vorbehandlung der Öle mit Säure, Lauge, und Wasser an und führt zu einer 13 %igen Verminderung des PCB-Gehaltes (Tabelle 2.14.). Diese Methode wird hauptsächlich zur Entfernung von Dioxinen angewendet. Sie ist noch nicht für PCB optimiert (Robb, 2004). Durch nachfolgende Dampfdestillation lässt sich der Gesamt-PCB-Gehalt

wahrscheinlich um bis zu 50 % reduzieren. Alle drei Behandlungen zusammen werden als Dreiphasenreinigung bezeichnet. Die noch nicht zur Marktreife gelangte und mit ausreichender Kapazität arbeitende Kurzwegdestillation, die mit Säure und Lauge vorbehandeltes Fischöl verarbeitet, soll sehr wahrscheinlich alle organische Kontaminanten entfernen können (Halseth, 2004).

Tabelle 2.14 Reinigung von Fischölen durch Behandlung mit Aktivkohle (Robb, 2004)

	Fischöl	Fischöl, gereinigt*	Differenz
Gesamt-PCB (ng/g)	53,5	46,5	13 %

* mit Säure, Lauge vorbehandeltes Fischöl

Eine Fischölreinigung wurde im Pilot-Maßstab (40 L Chargen) mit einer Neutralisation, Behandlung mit Bleicherde und Desodorierung durchgeführt, um die Effektivität der einzelnen Reinigungsschritte zur Entfernung von organischen Stoffen zu untersuchen (Hilbert et al., 1998). Leicht flüchtige Verbindungen wurden bis zur Nachweisgrenze entfernt, während sich die Konzentration der PCB bis zur Hälfte verringerte. Im Vergleich zum Rohöl wird durch die Neutralisation und die Behandlung mit Bleicherde die PCB Konzentration im Öl nur geringfügig bis gar nicht verringert, während sich durch Behandlung mit Dampf unter Vakuumbedingungen (Desodorierung) eine deutliche Reduktion des PCB Gehaltes erreichen läßt (Tabelle 2.15.). Neben den Gesamt-PCB, die auf das technische Gemisch Arochlor 1260 bezogen sind, wurden auch die Einzelkongenere PCB 138, 153 und 180 angegeben. Der Reinigungseffekt ließ sich bei den niedrig chlorierten und weniger stabilen PCB 28 und 52 nicht dokumentieren, weil diese schon im Rohöl nicht nachweisbar waren.

Tabelle 2.15. PCB Gehalte (Mittelwerte aus 4 - 6 Proben) in unbehandeltem Fischöl und nach den einzelnen Reinigungsstufen (Hilbert et al., 1998)

	Konzentration im Fischöl (ng/g)			
	Roh	Neutralisiert ¹⁾	Gebleicht ²⁾	Desodoriert ³⁾
PCB 138	86	88	76	40
PCB 153	97	98	88	43
PCB 180	12	10	13	7
Gesamt-PCB (Arochlor 1260)	292	257	265	213
Differenz		2 bis -17 %	8 bis -12 %	-27 bis -56 %

¹⁾ Neutralisation: Behandlung des Öls mit wässriger Natronlauge und Na-K-Silikat-Lösung zur Entfernung von freien Fettsäuren, Pigmenten und Metallspuren bei 90 °C, neutral waschen mit wässriger Zitronensäure und trocknen im Vakuum

²⁾ Bleichung: Adsorption von Pigmenten und Oxidationsprodukten an Bleicherde (1 % Tonsil Optimum) bei 90 °C, Filtration nach 30 min

³⁾ Desodorierung: 2 Stunden im Vakuum bei 180 °C erhitzen, Öl mit 7 % Wasserdampf bei 5 mbar behandeln

Mit steigender Desodorierungstemperatur steigt zwar die Menge der entfernten organischen unerwünschten Stoffe, gleichzeitig nimmt aber der Gehalt an Gesamttocopherol und Carotinoiden ab und es bilden sich trans-Fettsäuren und polymere Zersetzungsprodukte (DGF, 1992).

Adsorbentien

Durch Zugabe von Bindemitteln, die zur Detoxifikation von Mykotoxin-belasteten Futtermitteln geeignet sein sollen, wurde in 14- und 32-tägigen Versuchen mit Legehennen untersucht, ob sich die Bioverfügbarkeit der PCB im Futter durch den Zusatz beeinflussen lässt. Die Bindung der PCB konnte durch 0,5 % Zugabe von vier Adsorbentien (Exal H, MycoAd A-Z, Klinofeed und Humac) zu jeweils vier PCB-dotierten Futtermitteln nicht oder nur in geringem Umfang erreicht werden. Die PCB-Gehalte im Abdominal- und Eifett unterschieden sich nur wenig von der Kontrollgruppe. Die Futtermittel waren mit Gehalten von 32 ng Summe 7 Indikator-PCB/g nur gering belastet (Traag et al., 2004).

Restriktive Fütterung und Zusätze

Durch strenge restriktive Fütterung und Verabreichen von 10 % Mineralöl, Vaseline oder Propylenglykol in der Ration ließ sich bei Broilern die Elimination der PCB beschleunigen und führte zu einer bis zu 50 – 70 % Reduktion der PCB-Mengen im Gesamtkörper (Polin et al., 1989). Ohne die 50 %ige Futterrestriktion wurde durch 5 % Zusatz von Vaseline oder Gallosalzen maximal eine 30 %ige Reduktion erreicht. Mineralöl war weniger wirksam. Durch die Futterrestriktion wird mit den Fettdepots PCB mobilisiert und in den Darm sezerniert und durch Bindung an Mineralöl ausgeschieden. Die mit der restriktiven Fütterung verbundenen erheblich geringeren Gewichtszunahmen der Tiere machen diese Dekontaminationsmaßnahme für die Praxis jedoch unattraktiv.

Andere Dekontaminationsmaßnahmen für PCB sind nicht bekannt.

2.4.5 Schlussfolgerungen und Forschungsbedarf

Die Belastung der Futtermittel durch PCB ist im allgemeinen durch die geringe Hintergrundbelastung bestimmt, wie sich auch an der seit Jahren stetig abnehmenden Belastung des Menschen zeigt. Fischöle und –mehle bilden die Ausnahme. Fischöle sind wegen ihres hohen Anteils an mehrfach ungesättigten Fettsäuren ernährungsphysiologisch wertvoll für den Menschen, sie sind neben Fischmehlen auch eine wesentliche Komponente der Futtermittel von Farmfischen. Es wird deshalb Forschungsbedarf gesehen, effiziente, kostengünstige und praxistaugliche Dekontaminationsverfahren zu finden bzw. weiter zu entwickeln, weil Fischöle durch Pflanzenöle nicht ersetzt werden können und künftig von einem weiter steigenden Bedarf auszugehen ist (FIN, 2005)

Durch die teilweise enge Kopplung mit Dioxingehalten (s. Abschnitt 2.2) dürften die Maßnahmen zur Reduktion der Dioxinmissionen auch zu einer weiteren Reduktion der PCB-Gehalte in der Umwelt und damit auch in Futtermitteln führen. Auch wurden Vorschläge zur Behandlung bzw. Vorsortierung von PCB-haltigen Abfällen gemacht, sodass weitere diffuse Emissionsquellen verstopft werden können und positive Auswirkungen sich künftig zeigen sollten (Detzel et al., 1998). Es kann eine weitere Abnahme der PCB-Gehalte in Futtermitteln

erwartet werden, sodass allgemein ein Forschungsbedarf zur Reinigung und Dekontamination PCB-haltiger Futtermittel für nicht erforderlich gehalten wird.

2.4.6 Literatur

- ATB/KTBL (1998) Reinigung von Gemüse und Kartoffeln : Vorträge des ATB/KTBL-Kolloquiums 2.-3. Dezember 1997 in Potsdam-Bornim. Münster : KTBL-Schriften-Vertrieb im Landwirtschaftsverl, 84 p KTBL-Arbeitspapier 257
- BML (1993) Zum Carry-over von Polychlorierten Biphenylen (PCB): PCB-Kontamination von Futtermitteln und Auswirkungen auf die tierische Erzeugung (BML, ed.), Münster : Landwirtschaftsverl, SchrR. Bundesminist. Ernähr. Landwirtsch. Forsten R A Angew. Wiss. 418
- Böcker J, Meyer-Burgdorf KH, Abel H (1995) Bodenaufnahme beim Weidegang oder bei der Fütterung von Rindern. Landesumweltamt NRW (ed.)
- Bernard A, Hermans C, Broeckart F, De Poorter G, De Cock A, Houins G (1999) Food contamination by PCBs and dioxins. *Nature* 401, 231-232
- Chaubert C (1995) Die Nebenprodukte der Lebensmittelherstellung. *Agrarforschung (Switzerland)* 2 (2), 49-52
- Codex (2005) Proposed Draft code of practice for the prevention and reduction of dioxin and dioxin-like PCB contamination in foods. Joint FAO/WHO Food Standards Progr., 37th Session, The Hague, 25.-29. April 2005: 12 p
- De Alencastro LF, Prelaz V, Tarradellas J (1984) Contamination of Silos in Switzerland by PCB Residues in Coatings. *B Environ Contam Tox* 33: 270-276
- Detzel A, Patyk A, Fehrenbach H, Franke BW, Gingrich J, Lell M, Vogt R (1998) Ermittlung von Emissionen und Minderungsmaßnahmen für persistente organische Schadstoffe in der Bundesrepublik Deutschland. Berlin : Umweltbundesamt, Texte Umweltbundesamt 98/74
- DeVos S, Maervoet J, Schepens P, DeSchrijver R (2003) Polychlorinated biphenyls in broiler diets: their digestibility and incorporation in body tissues. *Chemosphere* 51 (1): 7-11
- DFG (1980) Deutsche Forschungsgemeinschaft / Kommission zur Prüfung von Rückständen in Lebensmitteln Bewertung von Rückständen in Getreide. Weinheim: Verl. Chemie, Mitteilung VIII
- DFG (1988) Deutsche Forschungsgemeinschaft / Kommission zur Prüfung von Rückständen in Lebensmitteln Polychlorierte Biphenyle. Weinheim: Verl. Chemie, Mitteilung / Kommission zur Prüfung von Rückständen in Lebensmitteln 13
- DGF (1992) Die Dämpfung von Speisefetten und -ölen zur Desodorierung und Entsäuerung VIII. *Fett Wiss Technol* 94 (1): 1-8
- EC (2002) Dioxins and other POPs in by-products, recyclates and wastes and their potential to enter the food chain, Report for the European Commission, DG Environment
- EFSA (2005) Opinion of the CONTAM panel related to the presence of non dioxin-like polychlorinated biphenyls (PCB) in feed and food. *The EFSA Journal* 284: 1-137
- Entel HJ, Förster N, Hinckers E (2004) Futtermittelrecht, 37. Ergänzungslieferung. Stuttgart: Parey, Losebl.-Ausg.
- EU (2006) Richtlinie 2006/13/EG der Kommission 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, Amtsblatt der EU, L 32 vom 04.02.2006, 10 p.
- FIN (2005) Fish meal information network. (<http://www.gafta.com/fin/finfacts4.html>)
- Halseth V (2004) Challenges with various POP levels in fish feed and raw materials. EU-Workshop, 03. Sept. 2004, Brussels
- Hoogenboom LAP (2004) Behavior of polychlorinated and polyaromatic hydrocarbons in foodproducing animals. In: Annual Reviews in Food and Nutrition, Preedy VR and Watson RR, eds., Taylor and Francis, London, pp 269-299
- Hoogenboom LAP, Kan CA, Bovee TFH, van der Weg G, Onstenk C, Traag WA (2004) Residues of dioxins and PCBs in fat of growing pigs and broilers fed contaminated feed. *Chemosphere* 57: 35-42
- Iwata, U. und Gunter, F.A. (1976) Translocation of the polychlorinated Biphenyl Arochlor 1254 from soil into carrots under field conditions. *Arch Environ Con Tox* 4, 44-
- Moza, P. et al. (1979) Studies with 2,4,5-trichlorobiphenyl-¹⁴C and 2,2,4,4,6-pentachlorobiphenyl-¹⁴C in carrots, sugar beets and soil. *J. Agric. Food Chem.* 27(5), 1120-
- LfU (2004) Literaturstudie zur Ermittlung des Depositionsgrades von Dioxinen, Furanen und dioxinähnlichen PCB, Landesanstalt für Umweltschutz, Karlsruhe, Baden-Württemberg
- Lorenz H, Neumeier G (eds) (1983) Polychlorierte Biphenyle (PCB): ein gemeinsamer Bericht des Bundesgesundheitsamtes und des Umweltbundesamtes. München: MMV Medizin-Verl, 201 p bga-Schriften 1983,4
- Oterhals A (2004) Reduction of persistent organic pollutants (POPs) in fish oil and fish meal- Technical possibilities and perspectives. EU-Workshop, 03. Sept. 2004, Brussels
- Polin D, Underwood M, Lehning E, Olson B, Bursian S (1989) Enhanced withdrawal of polychlorinated biphenyls: a comparison of colestipol, mineraloil, propylene glycol and petroleum jelly with or without restricted feeding. *Poultry Sci* 68: 885-890
- Robb D (2004) Reductions of undesirable substances in aquaculture feeds. EU-Workshop, 03. Sept. 2004, Brussels
- SCAN (2000) Dioxin contamination of feedingstuffs and their contribution to the contamination of food of animal origin. Opinion of the Scientific Committee on Animal Nutrition, EU-Com., Brussels 06.11.2000: 105p
- SCAN (2003) Opinion of the scientific committee on animal nutrition on undesirable substances in feed. EU-Com., Brussels, 25.4.2003
- Schöppe G, Kube-Schwickardi Ch (1998) Eintragungspfade von PCDD/PCDF- Belastungen und landwirtschaftliche Rohstoffe und Futtermittel in die menschliche Nahrungskette. *Z. Umweltchem. Ökotox.* 10 (2), 107-108
- Thomas A (1982) Über die Entfernung von Schadstoffen bei der Dämpfung von Speiseölen und -fetten. *Fett Wiss Technol* 84 (4): 133-136
- Thomas GO, Sweatman AJ, Jones KC (1999) Input-output balance of polychlorinated biphenyls in a long-term study of lactating dairy cows. *Environ Sci Technol* 33 (1): 104-112
- Traag W, Kan K, Zeilmaker M, Hoogerbrugge R, Van Eijkeren J, Hoogenboom R (2004) Carry-over of dioxins and PCBs from feed and soil to eggs at low contamination levels.

- Influence of binders on the carry-over from feed to eggs. RIKILT Report 2004.016, 77 S, RIKILT, Wageningen
- Van Leeuwen S, Traag W, De Boer J (2004) Monitoring of brominated flame retardants, dioxins, PCBs and other organohalogen compounds in fish from The Netherlands. *Organohalogen Compounds* 66, 1764-1769
- Vieth B (2002) Stillen und unerwünschte Fremdstoffe in Frauenmilch, Teil 1: Datenlage und Trends in Deutschland. *Umweltmedizinischer Informationsdienst (UMID)* 2, 2002, 20-23.
- Vieth B, Heinrich-Hirsch B, Mathar W (2000) Trends in dioxin intake and human milk levels in Germany. 20th. International symposium on Halogenated Environmental Pollutants and POPs, Monterey (California, USA) 13.-17.08.2000, *Organohalogen Compounds* 47, 300.
- WHO-ICPS (1992) Polychlorinated biphenyls and terphenyls, *Environmental Health Criteria* 140, Genf, Schweiz
- Willet LB, Liu TTY, Durst H, Cardwell BD, Renkie ED (1985) Quantification and distribution of polychlorinated biphenyls in farm silos. *B Environ Contam Tox*: 51-60
- Wolff J, Blüthgen A (2004) Untersuchungen an Nebenprodukten der Müllerei auf unerwünschte Stoffe und deren futtermittelrechtliche Bewertung. *Schriftenreihe des BMVEL, Reihe A: Angewandte Wissenschaft, Heft 496*: 153 S.