

Polychlorierte Dibenzo-p-dioxine und Dibenzofurane (PCDD/F) in Lebensmitteln tierischer Herkunft - Dioxinuntersuchungen in der Schweiz

Autor(en): **Schmid, Peter / Gujer, Erika / Degen, Silvia**

Objektyp: **Article**

Zeitschrift: **Mitteilungen aus Lebensmitteluntersuchungen und Hygiene = Travaux de chimie alimentaire et d'hygiène**

Band (Jahr): **92 (2001)**

Heft 5

PDF erstellt am: **21.07.2024**

Persistenter Link: <https://doi.org/10.5169/seals-981919>

Nutzungsbedingungen

Die ETH-Bibliothek ist Anbieterin der digitalisierten Zeitschriften. Sie besitzt keine Urheberrechte an den Inhalten der Zeitschriften. Die Rechte liegen in der Regel bei den Herausgebern.

Die auf der Plattform e-periodica veröffentlichten Dokumente stehen für nicht-kommerzielle Zwecke in Lehre und Forschung sowie für die private Nutzung frei zur Verfügung. Einzelne Dateien oder Ausdrucke aus diesem Angebot können zusammen mit diesen Nutzungsbedingungen und den korrekten Herkunftsbezeichnungen weitergegeben werden.

Das Veröffentlichen von Bildern in Print- und Online-Publikationen ist nur mit vorheriger Genehmigung der Rechteinhaber erlaubt. Die systematische Speicherung von Teilen des elektronischen Angebots auf anderen Servern bedarf ebenfalls des schriftlichen Einverständnisses der Rechteinhaber.

Haftungsausschluss

Alle Angaben erfolgen ohne Gewähr für Vollständigkeit oder Richtigkeit. Es wird keine Haftung übernommen für Schäden durch die Verwendung von Informationen aus diesem Online-Angebot oder durch das Fehlen von Informationen. Dies gilt auch für Inhalte Dritter, die über dieses Angebot zugänglich sind.

Polychlorierte Dibenzo-*p*-dioxine und Dibenzofurane (PCDD/F) in Lebensmitteln tierischer Herkunft – Dioxinuntersuchungen in der Schweiz

Peter Schmid, Erika Gujer, Silvia Degen und Markus Zennegg, Eidgenössische Materialprüfungs- und Forschungsanstalt, Abteilung Organische Chemie, Dübendorf

Arnold Kuchen und Claude Wüthrich, Bundesamt für Gesundheit, Abteilung Lebensmittelwissenschaft, Bern

Eingegangen 19. Juni 2001, angenommen 6. Juli 2001

Einleitung

Seit der Entdeckung der Dioxine als ubiquitäre Umweltschadstoffe ist deren Eintrag in die Umwelt durch gezielte Massnahmen, hauptsächlich im Bereich der Emissionsbeschränkung bei Verbrennungsprozessen, in den letzten Jahren kontinuierlich zurückgegangen. Dies zeigt sich unter anderem im zeitlichen Verlauf der durchschnittlichen Dioxingehalte tierischer Lebensmittel, hauptsächlich der Kuhmilch, sowie in Muttermilch: Zwischen 1990 und 1998 ist beispielsweise in Deutschland der Durchschnittsgehalt in Kuhmilch von 1,4 auf 0,78 ng I-TEQ/kg zurückgegangen (1). Parallel dazu haben die mittleren Gehalte in deutscher Muttermilch von 31 (1991) auf 13 ng I-TEQ/kg (1998) abgenommen (2). Spezifische Kontaminationen von Futtermitteln haben jedoch seit 1997 in verschiedenen untereinander unabhängigen Fällen punktuell überdurchschnittlich hohe Dioxingehalte in Lebensmitteln verursacht.

Im September 1997 wurden in Baden-Württemberg erhöhte Dioxingehalte in Milchprodukten festgestellt (3). Bei der Überprüfung der verwendeten Futtermittel wurde als Dioxinquelle pelletierter Zitrustrester mit Gehalten über 5 ng I-TEQ/kg identifiziert (4, 5). Der gegenwärtige EU-Standard für Futtermittel liegt bei 0,5 ng I-TEQ/kg. Der mit Dioxinen verunreinigte Zitrustrester stammte aus Brasilien und ist ein Nebenprodukt der Fruchtsaftherstellung aus Agrumen. Zitrustrester selber

ist unproblematisch; zur Neutralisation der Fruchtsäuren wird aber ca. 2% Calciumhydroxid zugegeben, welches im vorliegenden Fall als Abfallprodukt aus der chemischen Industrie stammte und teilweise stark mit Dioxinen verunreinigt war. Nach bekannt werden der Kontaminationsquelle wurden Import, Auslieferung und Verwendung dieses Materials gestoppt. Europaweit mussten gegen 100 000 t des kontaminierten Materials vernichtet werden. Da dieser Zitrustrester auch in der Schweiz verfüttert wurde, wurden die kritischen Futtermittel stichprobenweise analysiert. Bei diesen Messungen wurden in den am höchsten belasteten Proben Gehalte von über 20 ng I-TEQ/kg gemessen.

Anderthalb Jahre später, im Frühjahr 1999, wurden in Belgien hohe Dioxingehalte in Geflügelprodukten festgestellt, welche ebenfalls auf dioxinbelastete Futtermittel zurückgeführt werden konnten. Ursache waren Speiseölabfälle im Futter, welchen mit PCB (polychlorierte Biphenyle) verunreinigtes Altöl beigemischt worden war (6). In der Schweiz wurden verdächtige Lebensmittel überprüft; es konnten aber in keinem Fall erhöhte Dioxingehalte entdeckt werden.

Bereits 1997 war in den USA eine Dioxinkontamination von Futtermitteln aufgetreten, welche auf einen belasteten Hilfsstoff, sogenannte «ball clay» (eine Tonerde), zurückgeführt werden konnte (7). Bis heute ist die Ursache für den hohen Dioxingehalt in diesem Material nicht geklärt; es wird aber davon ausgegangen, dass sie natürlichen Ursprungs ist (8). Im Jahr 1999 wurden auch in Europa Futtermittel mit hohen Dioxingehalten entdeckt, deren Dioxinmuster mit demjenigen der amerikanischen «ball clay» übereinstimmte. Als Ursache für die hohen Dioxingehalte wurde Kaolin (Sammelbezeichnung für Tonerderohstoffe) identifiziert, welches bei der Herstellung von Futtermitteln als Hilfsstoff (Antiklumpmittel) zugesetzt wird. Die belasteten Futtermittel wiesen bis 5 ng I-TEQ/kg auf. Dieses Kaolin (bolus alba), welches aus Lagerstätten in Rheinland-Pfalz (Deutschland) stammt, enthielt bis 200 ng I-TEQ/kg mit Gehalten der beiden typischen Kongenere HeptaCDD und OctaCDD von 1500 bzw. 25 000 ng/kg. Auch hier ist die Ursache der hohen Dioxingehalte – sie sind höchstwahrscheinlich ebenfalls natürlichen Ursprungs – bis heute nicht geklärt (9). Das Dioxinmuster entspricht jedenfalls recht genau demjenigen des Tonminerals «ball clay», welches 1997 in den USA als Dioxinquelle in Tierfutter identifiziert worden war. Kontaminiertes Kaolin wurde auch bei der Futtermittelproduktion in der Schweiz verwendet und in grösseren Mengen verfüttert. Anfangs Juli wurde vom Bundesamt für Landwirtschaft ein Einsatzverbot für Kaolin in Futtermitteln verfügt.

Erste Abklärungen

In einer Untersuchung von stichprobenweise erhobenen Verdachtsproben wurden die Dioxingehalte tierischer Lebensmittel (Milch, Eier, Hühner- und Schweinefleisch) gemessen und parallel dazu auch die zur Aufzucht verwendeten Futtermittel untersucht. Tabelle 1 zeigt die Ergebnisse dieser ersten Abklärung.

Tabelle 1

Dioxingehalte in tierischen Lebensmitteln und in den zugehörigen verwendeten Futtermitteln

Lebensmittel (Produkt)	Anzahl Proben	ng I-TEQ/kg (Fettbasis) ¹	Futtermittel ²	ng I-TEQ/kg
Kuhmilch	1	0,88 (1,5)	Ergänzungsfuttermittel	0,044
Hühnereier	1	3,7 (2,5)	Ergänzungsfuttermittel Ergänzungsfuttermittel	0,022 1,4
Hühnereier	1	6,0 (2,5)	Ergänzungsfuttermittel Ergänzungsfuttermittel	0,94 2,2
Hühnereier	1	15 (2,5)	Alleinfuttermittel	0,93
Hühnereier	1	21 (2,5)	Alleinfuttermittel	1,8
Hühnereier	1	15 (2,5)	Alleinfuttermittel	2,1
Mastpoulet	1	2,9 (2,5)	Mastfuttermittel	0,084
Schweinefleisch	1	3,8 (1,5)	Mastfuttermittel	2,6
Schweinefett	3	2,2 – 2,5 (1,5)	Ausmastfuttermittel Ausmastfuttermittel	0,69 0,84

¹ In Klammern ist die obere Grenze des Bereichs der üblichen Normalwerte, welche sich aus der Grundbelastung ergeben, angegeben.

² In einigen Fällen wurden gleichzeitig verschiedene Futtermittel mit unterschiedlichen Dioxingehalten verabreicht; deren Anteile an der gesamten Futtermenge sind aber nicht bekannt.

Nicht spezifisch belastete Futtermittel tierischer und pflanzlicher Herkunft weisen in der Regel Dioxingehalte unter 0,2 ng I-TEQ/kg Trockenmasse auf (10); davon ausgenommen sind Fischprodukte. Die meisten der in diese Voruntersuchung einbezogenen Futtermittel waren überdurchschnittlich belastet. Die Messergebnisse in Tabelle 1 zeigen, dass bei Verwendung von Futtermitteln mit erhöhten Dioxingehalten die Gehalte in den korrespondierenden Lebensmitteln über den jeweiligen Normalwerten der Grundbelastung liegen. Sie belegen damit den Übergang der Dioxine aus den belasteten Futtermitteln in Nutztiere und die entsprechenden Produkte. Aus diesem Grund wurden die Futtermühlen Ende Juli 1999 angewiesen, alle betroffenen Futtermittel zurückzurufen. Dies betraf insgesamt 107 t Futtermittel, welche durch Verbrennung in Spezialöfen vernichtet wurden. Gleichzeitig wurde vom Bundesrat ein Programm zur Überwachung von Dioxinrückständen angeordnet.

Dioxinüberwachungsprogramm 1999 des BAG und des BVET

Um das gesamte Ausmass der Lebensmittelkontamination durch die Verwendung von Kaolin mit erhöhten Dioxingehalten feststellen zu können und um eine davon ausgehende mögliche Gesundheitsgefährdung der schweizerischen Bevölke-

zung zu erkennen und abzuwenden, wurde vom Eidgenössischen Departement des Innern am 31. Juli 1999 das «Programm zur Überwachung von Dioxinrückständen in Lebensmitteln tierischen Ursprungs» initiiert. Rechtsgrundlage für die angeordneten Massnahmen ist Artikel 36 Absatz 3c des Lebensmittelgesetzes (LMG) der bestimmt, dass das zuständige Departement bei ausserordentlichen Verhältnissen bestimmte Vollzugsmassnahmen gegenüber den Kantonen anordnen kann. Das Untersuchungsprogramm, welches in Zusammenarbeit der Bundesämter für Gesundheit (BAG), Landwirtschaft (BLW), Veterinärwesen (BVET), der Eidgenössischen Forschungsanstalt für Nutztiere (RAP) und der Eidgenössischen Materialprüfungs- und Forschungsanstalt (EMPA) durchgeführt wurde, umfasste die folgenden Ziele:

- Durch gezielte Überwachung der Selbstkontrolle der betroffenen Betriebe sollen die Massnahmen speditiv und vollständig umgesetzt werden (Probenahmen nach Austausch von kontaminierten Futtermitteln).
- Die zu untersuchenden Proben von Milch und Eiern sowie von Hühner-, Schweine-, Kalb-, Kuh- und Rindfleisch sollen gezielt nach verwendeten verdächtigen Futtermitteln ausgewählt werden. Mit der Probenerhebung werden die kantonalen Laboratorien und Veterinärämter beauftragt.
- Die üblichen tiefen Werte der Hintergrundbelastung sollen so rasch als möglich wieder erreicht werden.
- Die Datenlage soll eine Erfolgskontrolle ermöglichen, und die Ergebnisse sollen publiziert werden.

Basierend auf Artikel 1 der Fremd- und Inhaltsstoffverordnung vom 26. Juni 1995, wonach Stoffe in Lebensmitteln nur in gesundheitlich unbedenklichen und technisch unvermeidbaren Mengen vorhanden sein dürfen, wurden als Beurteilungsinstrument provisorische Höchstkonzentrationen festgelegt (Tabelle 2). Die Grenzwerte wurden so gewählt, dass der Gesundheitsschutz bei vorübergehender kurzfristiger Exposition gewährleistet ist, während sich die Toleranzwerte am langfristigen Gesundheitsschutz orientieren. Diese Höchstkonzentrationen gelten nur

Tabelle 2
Provisorische Toleranz- und Grenzwerte des Dioxinüberwachungsprogramms in ng I-TEQ/kg (Fettbasis)

<i>Produktkategorie</i>	<i>Toleranzwert</i>	<i>Grenzwert</i>
Milch	3	20
Eier (Bodenhaltung)	5	60
Eier (Auslauf- und Freilandhaltung)	10	60
Hühnerfleisch	5	80
Schweinefleisch	2	40
Kalb- und Rindfleisch	6	40
Kuhfleisch	6	40

zur Beurteilung der Analysenresultate im Rahmen dieses Programms und sind nicht allgemein auf Lebensmittelproben anwendbar.

Methodischer Teil

Probenerhebung

Die Proben wurden durch die zuständigen kantonalen Stellen (kantonale Laboratorien und Veterinärämter) erhoben. Bei der Probenerhebung wurden auch die verwendeten Futtermittel, die Haltungsform und ein eventuell bereits vollzogener Austausch kritischer Futtermittel protokolliert.

Extraktion und Probenaufarbeitung

Die Extraktion von Kuhmilch und Eiern erfolgte unter Anwendung einer modifizierten, in der Literatur beschriebenen Methode (11). Die fettreichen Teile von Fleisch wurden mit wasserfreiem Natriumsulfat gemischt und mit Cyclohexan in einer Soxhlet-Apparatur extrahiert. Die aufzuarbeitende Probemenge wurde auf eine Menge von 5–10 g Fett ausgerichtet. Der Fettanteil wurde gravimetrisch bestimmt. Zum Fettextrakt wurde der interne Standard, eine Mischung aller 17 $^{13}\text{C}_{12}$ -isotopenmarkierten 2,3,7,8-substituierten PCDD/F (Cambridge Isotope Laboratories) zugegeben.

Das Fett wurde durch Verseifen mittels Kaliumsilikat entfernt und die PCDD/F-Anteile in weiteren chromatographischen Schritten (Adsorption an Aktivkohle, Fraktionierung durch Chromatographie an Kieselgel und Aluminiumoxid) unter Verwendung einer Säulenschaltapparatur (FMS Fluid Management Systems) weiter gereinigt (12). Vor der GC/MS-Messung wurde dem Extrakt $^{13}\text{C}_{12}$ -1,2,3,4-TetraCDD als Wiederfindungsstandard zugegeben (Cambridge Isotope Laboratories).

Messung

Das GC/MS-System bestehend aus einem Gaschromatographen (Fisons HRGC Mega 2) mit Autosampler (CTC A200S) und einem doppelfokussierenden Massenspektrometer (Finnigan MAT 95) wurde bei folgenden Bedingungen betrieben: 3 μl des Extrakts wurden splitlos auf eine Kapillarsäule (20 m \times 0,30 mm, stationäre Phase Silaren analog DB-5, Filmdicke 0,15 μm) aufgetragen und mit Wasserstoff (40 kPa) mit einem Temperaturprogramm (110°C während 1 min, 20°C/min bis 240°C, 4°C/min bis 300°C) eluiert. Das Massenspektrometer wurde im Elektronenstossmodus (Elektronenenergie 70 eV) mit einer Ionenquellentemperatur von 180°C und einer Massenauflösung von $m/\Delta m = 10000$ (10% Tal) betrieben. Mittels Einzelionendetektion wurden jeweils die m/z -Werte der beiden häufigsten Isotopenkombinationen der nativen und der $^{13}\text{C}_{12}$ -markierten PCDD/F registriert.

Für die quantitative Bestimmung wurde als Kalibrationsstandard eine Mischung aller 17 $^{13}\text{C}_{12}$ -2,3,7,8-substituierten PCDD und PCDF (Cambridge Isotope Labora-

tories) verwendet. Die quantitative Auswertung der Messungen erfolgte über die Signalhöhen in den Einzelionenchromatogrammen. Die Bestimmung von Nachweisgrenzen basierte auf dem dreifachen Untergrundrauschen ($S/N=3$). Mit wenigen Ausnahmen lagen die Gehalte der einzelnen PCDD/F-Kongeneren über den jeweiligen Nachweisgrenzen. Die Wiederfindungsraten lagen im Bereich von 50–90 %.

Qualitätssicherung

Die Kriterien, welche für die Qualitätssicherung der Dioxinbestimmungen angewendet wurden, basieren auf bestehenden Standards, wie sie z.B. in (13) zusammengestellt und ausführlich beschrieben sind.

Ergebnisse und Diskussion

Typisches Kongenerenmuster von dioxinhaltigem Kaolin

Während in den Kaolinproben ausschliesslich PCDD mit beträchtlichen Anteilen an Hepta- und OctaCDD und keine PCDF nachweisbar sind, sind in Proben, deren Dioxingehalt aus der diffusen Umweltkontamination durch PCDD/F resultiert, die PCDF mit einem Anteil von insgesamt ca. 25 Mol-% vertreten. Durch

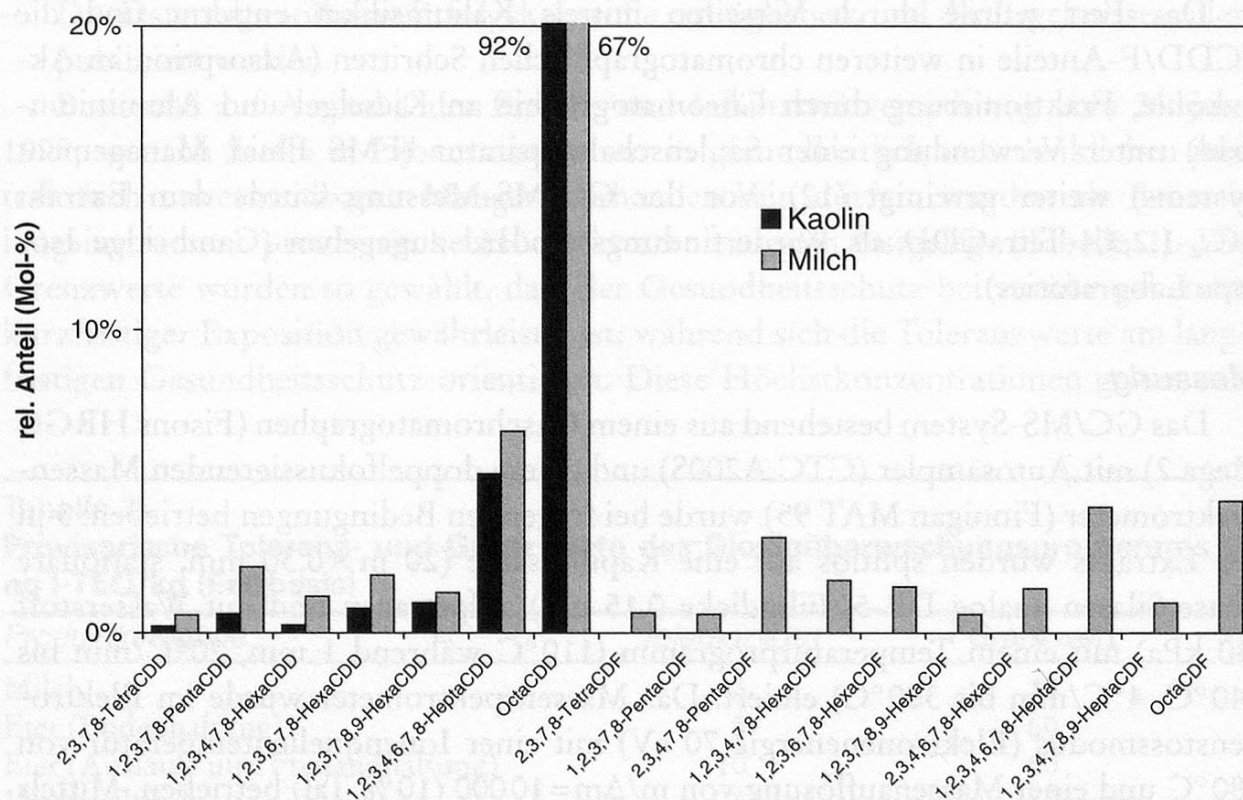


Abbildung 1 **Kongenerenmuster** (relative Anteile in Mol-%) **von dioxinhaltigem Kaolin und durchschnittlich belasteter Milch** (Mittelwert aller Milchproben der vorliegenden Untersuchung)

Analyse der Kongenerenverteilung lassen sich deshalb in bestimmten Fällen Rückschlüsse auf die Herkunft der PCDD/F ziehen. Abbildung 1 zeigt die prozentuale Verteilung der Kongenere in einer dioxinhaltigen Kaolinprobe und dazu zum Vergleich das Kongenerenmuster von Milch (Mittelwert der Proben aus dieser Untersuchung), welches im Wesentlichen durch die atmosphärische Deposition von luftgetragenen PCDD/F auf dem Gras zustande kommt.

Toxizitätsbewertung nach dem TEF-Konzept

Von den insgesamt 210 chlorierten Dibenzo-*p*-dioxinen und Dibenzofuranen sind die 17 2,3,7,8-chlorierten Kongenere von toxikologischer Bedeutung für den Menschen. Unter Annahme desselben Wirkungsmechanismus kann das toxische Potential jedes dieser Kongenere durch einen TEF (Toxizitätsäquivalenzfaktor) charakterisiert werden. Dieser Faktor wird auf die Wirkungsstärke von 2,3,7,8-TetraCDD bezogen, dessen Potential mit dem Faktor 1 definiert wird. Die Abschätzung des toxischen Potentials eines Gemisches basiert auf der Summe der mit den jeweiligen TEF gewichteten Konzentrationen der verschiedenen PCDD- und PCDF-Kongenere (TEQ, Toxizitätsäquivalente); sie wird nach folgender Formel berechnet:

$$\text{Summe TEQ} = \sum_i c_i \cdot \text{TEF}_i$$

c_i Konzentration des Kongeners i

TEF_i Toxizitätsfaktor des Kongeners i

Gegenwärtig sind zwei TEF-Schemen in Gebrauch (Tabelle 3):

- Die internationalen TEF NATO/CCMS (I-TEF) sind die gegenwärtig am verbreitetsten verwendeten Äquivalenzfaktoren (14). Sie beziehen jedoch lediglich die PCDD und PCDF ein.
- Die WHO-TEF, welche die PCB mit dioxinähnlicher Wirkung (coplanare PCB) in die Berechnung mit einbeziehen (15–17). Sie basieren auf einer älteren, im Jahr 1994 ebenfalls durch die WHO vorgenommenen Festsetzung der TEF von coplanaren PCB (3, 18).

Für die Auswertung der vorliegenden Untersuchung wurden aus folgenden Gründen I-TEF verwendet:

- Der Grossteil vergleichbarer bereits publizierter Daten ist in I-TEF ausgedrückt.
- Im Rahmen dieses Untersuchungsprogramms wurden lediglich die PCDD und PCDF bestimmt; die dioxinähnlichen PCB waren nicht in die Untersuchung einbezogen. Der Auslöser dieses Untersuchungsprogramms war kontaminiertes Kaolin; dieses enthält praktisch ausschliesslich höher chlorierte PCDD und keine PCDF oder PCB. Der Beitrag der PCB bei der Berechnung der Dioxinrückstände in TEQ wird im aktuellen Fall daher durch kontaminiertes Material kaum beeinflusst.

Wie erwähnt basierte die Berechnung der TEQ nur auf den PCDD/F-Gehalten; die PCB-Belastung wurde ausgeklammert. Für Diskrepanzen zwischen I-TEQ und WHO-TEQ sind daher ausschliesslich die Gehalte an 1,2,3,7,8-PentaCDD, OctaCDD und OctaCDF verantwortlich (vgl. Tabelle 3). Zum Vergleich wurden die im Folgenden vorgelegten Messdaten auch mit den WHO-TEF ausgewertet. Dabei zeigt sich, dass bei deren Anwendung aufgrund des Kongenerenprofils durchwegs ca. 10–20% höhere Summenwerte resultieren. Lediglich bei sehr hohen Gehalten an Hepta- und OctaCDD im Fall deutlicher Belastung aus Kaolin steigen die I-TEQ-Summenwerte stärker an, da der I-TEF von OctaCDD 10fach höher angesetzt ist als der WHO-TEF.

Tabelle 3
Toxizitätsäquivalenzfaktoren (TEF) für PCDD/F und PCB nach NATO/CCMS, I-TEF (13) und WHO-TEF (14–16)

<i>PCDD</i>	<i>I-TEF</i>	<i>WHO-TEF</i>	
2,3,7,8-TetraCDD	1	1	
1,2,3,7,8-PentaCDD	0,5	1	
1,2,3,4,7,8-HexaCDD	0,1	0,1	
1,2,3,6,7,8-HexaCDD	0,1	0,1	
1,2,3,7,8,9-HexaCDD	0,1	0,1	
1,2,3,4,6,7,8-HeptaCDD	0,01	0,01	
OctaCDD	0,001	0,0001	
<hr/>			
<i>PCDF</i>	<i>I-TEF</i>	<i>WHO-TEF</i>	
2,3,7,8-TetraCDF	0,1	0,1	
1,2,3,7,8-PentaCDF	0,05	0,05	
2,3,4,7,8-PentaCDF	0,5	0,5	
1,2,3,4,7,8-HexaCDF	0,1	0,1	
1,2,3,6,7,8-HexaCDF	0,1	0,1	
1,2,3,7,8,9-HexaCDF	0,1	0,1	
2,3,4,6,7,8-HexaCDF	0,1	0,1	
1,2,3,4,6,7,8-HeptaCDF	0,01	0,01	
1,2,3,4,7,8,9-HeptaCDF	0,01	0,01	
OctaCDF	0,001	0,0001	
<hr/>			
<i>PCB</i>	<i>IUPAC Nr.</i>	<i>I-TEF</i>	<i>WHO-TEF</i>
3,3',4,4'-TetraCB	77	–	0,0001
3,4,4',5-TetraCB	81	–	0,0001
2,3,3',4,4'-PentaCB	105	–	0,0001
2,3,4,4',5-PentaCB	114	–	0,0005
2,3',4,4',5-PentaCB	118	–	0,0001
2',3,4,4',5-PentaCB	123	–	0,0001
3,3',4,4',5-PentaCB	126	–	0,1
2,3,3',4,4',5-HexaCB	156	–	0,0005
2,3,3',4,4',5'-HexaCB	157	–	0,0005
2,3',4,4',5,5'-HexaCB	167	–	0,00001
3,3',4,4',5,5'-HexaCB	169	–	0,01
2,3,3',4,4',5,5'-HeptaCB	189	–	0,0001

Gehalte in Lebensmitteln

Die im Rahmen des Untersuchungsprogramms erhobenen und analysierten Lebensmittel sind in Tabelle 4 zusammengestellt. Die Tabelle gibt eine Übersicht über die Ergebnisse und zeigt, wo Toleranzwertüberschreitungen festgestellt wurden; Grenzwerte wurden in keinem Fall überschritten.

Tabelle 4
Übersicht über das Dioxinuntersuchungsprogramm: untersuchte Lebensmittel, Toleranzwerte und gemessene Gehalte in ng I-TEQ/kg (Fettbasis)

Produktkategorie	Toleranzwert	Anzahl Proben	Mittelwert	Median	Minimalwert	Maximalwert
Milch	3	44	0,63	0,60	0,35	1,1
Eier	10 ¹	18	2,9	1,9	0,41	13
Fleisch:						
Hühnerfleisch	5	24	1,1	0,84	0,32	3,9
Schweinefleisch	2	31	0,96	0,37	0,052	7,5
Fleisch von Wiederkäuern:						
Kalbfleisch	6	5	0,83	0,79	0,66	1,0
Rindfleisch	6	5	0,61	0,62	0,49	0,73
Kuhfleisch	6	1	0,85	0,85	0,85	0,85

¹ Toleranzwert für Eier aus Auslauf- und Freilandhaltung (Tabelle 2).

In Abbildung 2 sind die Ergebnisse graphisch dargestellt. Die Graphik veranschaulicht, wie die Gehalte in den untersuchten Proben der verschiedenen Kategorien verteilt sind. Im Folgenden werden Charakteristiken der Messergebnisse der einzelnen Lebensmittel diskutiert.

Milch

Von allen untersuchten Lebensmittelkategorien zeigen die 44 Milchproben den geringsten Streubereich. Die Dioxingehalte liegen alle tief; der Toleranzwert wurde in keinem Fall auch nur annähernd erreicht. Dies ist auf den ersten Blick erstaunlich, handelte es sich bei den im Rahmen des Untersuchungsprogramms erhobenen Proben aufgrund der eingesetzten Futtermittel doch um eigentliche Verdachtsproben. Der Anteil kritischer Futtermittel am gesamten Futter ist jedoch unbekannt.

Die gemessenen Gehalte können folgendermassen erklärt werden: Die Dioxine werden von der Kuh beim Weidegang über das Gras aufgenommen und in die Milch übertragen. Die Dioxinbelastung von Gras kommt durch Deposition der atmosphärisch verfrachteten und partiell staubgebundenen Dioxine, welche aus der generellen Umweltbelastung durch Verbrennungsprozesse stammen, zustande. Wegen der hohen chemischen und biologischen Persistenz können Transferfaktoren abgeleitet werden, mit deren Hilfe der Anteil, der aus den deponierten Dioxinen in die Milch übertragen wird, abgeschätzt werden kann (19). Die Dioxinbelastung von

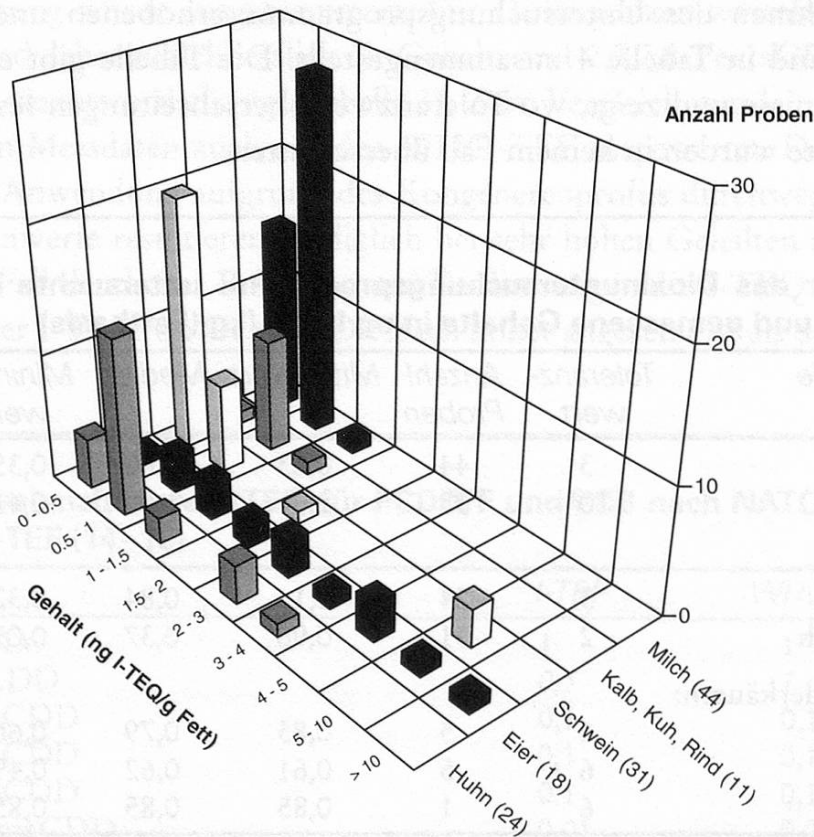


Abbildung 2 **Graphische Darstellung der Gehaltsverteilung in allen Proben, geordnet nach Lebensmittelkategorien** (in Klammern: Anzahl untersuchte Proben)

Kuhmilch ist daher auch ein zuverlässiger Indikator für die aktuelle Eintragungssituation von Dioxinen aus der Umwelt. Falls vorwiegend lokal produziertes Futter für die Fütterung der Kühe verwendet wurde, kann die Dioxinbelastung der Milch für eine Abschätzung der lokalen Gebietsbelastung durch Dioxine über atmosphärische Deposition herangezogen werden. Ein Vergleich mit einer früheren Untersuchung (20) zeigt, dass in der Schweiz im Zeitraum von 1991 bis 1999 die Hintergrundbelastung durch Dioxine markant abgenommen hat. Die mittlere Belastung der Konsummilch von 1,3 ng I-TEQ/kg im Jahr 1990 ist somit auf die Hälfte zurückgegangen (Median aller Proben der vorliegenden Untersuchung 0,60, Mittelwert 0,63). Dieser Rückgang, welcher auch anderenorts beobachtet worden ist, kann auf Massnahmen auf der Emittentenseite (z.B. technische Verbesserungen bei Kehrichtverbrennungsanlagen) zurückgeführt werden.

Zusammenfassend kann festgehalten werden, dass der Dioxingehalt von Schweizer Milch im Wesentlichen aus der generellen Hintergrundbelastung stammt und durch kontaminierte kaolinhaltige Futtermittel nicht merklich beeinflusst worden ist.

Eier und Hühnerfleisch

Bei Geflügel ist die Haltungsart neben der Fütterung von wesentlicher Bedeutung für die Dioxinbelastung. Bei Käfighaltung ist die Zusammensetzung des Futters der bestimmende Faktor. Da Hühner in Freilandhaltung zusammen mit dem Futter auch Erde aufnehmen (schätzungsweise bis 10 % der Futtermenge), ist die lokale Dioxinbelastung des Bodens bei dieser Haltungsart unter Umständen ein wesentlicher Einflussfaktor. Eier von Hühnern in Freilandhaltung können daher eine recht hohe Grundbelastung an Dioxinen aufweisen, wie frühere Untersuchungen gezeigt haben (21). Der Toleranzwert für Eier aus Freilandhaltung wurde denn auch höher angesetzt als für die übrigen Haltungsformen (Tabelle 2).

Der Streubereich bei den untersuchten Eiern erstreckt sich denn auch von 0,41 bis 13 ng I-TEQ/kg; die am höchsten belastete Probe überschreitet sogar den Toleranzwert für Auslauf- und Freilandhaltung. Bei den fünf Eierproben, die vor dem Futtermittelaustausch erhoben worden waren, wurden Rückstände von 3,7 bis 20,5 ng/kg I-TEQ gefunden. Bei diesen Proben ist das dioxinhaltige Kaolin im Futtermittel am hohen Anteil an PCDD, welcher 85–95 % (Mittelwert 92 %) vom Gesamtgehalt an PCDD/F ausmacht, erkennbar. Bei vier nicht spezifisch kontaminierten Volleipproben reicht der entsprechende Bereich von 46–69 % (Mittelwert 58 %). Typisch für das dioxinkontaminierte Kaolin sind ferner die hohen Gehalte an HeptaCDD und OctaCDD, deren Anteil am Gesamtgehalt an PCDD/F bei den erwähnten vor dem Futtermittelaustausch erhobenen Proben zwischen 70 und 85 % liegt.

In Hühnerfleisch wurden Rückstände von 0,32 bis 3,9 ng I-TEQ/kg gefunden. Auch hier zeigte die Verdachtsprobe, die vor dem Futtermittelaustausch erhoben worden war, einen Anteil von 93 % PCDD am Gesamtgehalt PCDD/F und das typische Kaolinmuster. Der entsprechende Mittelwert der Proben nach dem Futtermittelaustausch beträgt 76 %.

Schweinefleisch

Die Fütterung von Schweinen ist sehr vielfältig: Neben kommerziellem Schweinefutter werden Lebensmittelabfälle, Futtersuppe usw. verwendet. Daher war zu erwarten, dass auch die Dioxinbelastung – entsprechend der sehr unterschiedlichen Zusammensetzung der Futtermittel – stark variieren kann. Die lokale Belastung durch atmosphärische Deposition auf den lokal produzierten Futtermitteln dürfte daneben nur eine untergeordnete Rolle spielen.

Die grosse Bandbreite der gemessenen Dioxingehalte bestätigt diese Vermutungen: Extrem tiefen Gehalten (unter 0,1 ng I-TEQ/kg), wie sie beispielsweise in Milch nicht beobachtet werden, stehen die sehr hohen Gehalte bei Verfütterung stark belasteter Futtermittel gegenüber. Die sehr tiefen Gehalte können nur mit der Verabreichung vorwiegend vegetabiler Futtermittel, welche in der Regel keine nennenswerte Dioxinbelastung aufweisen, erklärt werden. Aufgrund der gemessenen Werte können die Proben in zwei Kategorien eingeteilt werden (vgl. auch Abb. 2):

- geringe, unspezifische Belastung (Mittelwert 0,36, Maximalwert 0,60 ng I-TEQ/kg),
- kaolinspezifische Belastung (Werte ab 1,8 ng I-TEQ/kg, charakteristisches Kongenerenmuster von dioxinhaltigem Kaolin).

Im dazwischen liegenden Gehaltsbereich finden sich keine Proben. Daraus kann geschlossen werden, dass das in der Regel verwendete Schweinefutter zu einer sehr geringen Dioxinbelastung der Tiere führt. Mit dem Austausch des durch dioxinhaltiges Kaolin kontaminierten Futters kann somit ohne zusätzliche Massnahmen die sehr tiefe Grundbelastung wieder erreicht werden. Die Proben mit erhöhten Werten stammen von älteren Tieren (Mutterschweine). Das Resultat wird so interpretiert, dass diese Tiere vor dem Futtermittelaustausch während längerer Zeit Dioxinrückstände aus dem Futter akkumuliert haben.

Fleisch von Wiederkäuern (Kalb, Kuh, Rind)

Wegen der geringen Probenzahl sind generelle Aussagen zur Situation für diese Lebensmittelgruppe kaum möglich. Immerhin konnte bei keiner der 11 Proben aus erhöhten Dioxingehalten oder auffälligen Kongenerenmustern Hinweise auf dioxinkontaminierte kaolinhaltige Futtermittel gefunden werden.

Der Mittelwert des PCDD-Anteils am Gesamtgehalt an PCDD/F beträgt 58 % (Bereich 49–65 %). Damit sind die Dioxingehalte und Kongenerenmuster dieser Fleischproben mit denjenigen der unbelasteten Milchproben vergleichbar. Zusammen mit den Ergebnissen der Milchuntersuchung deuten diese Werte darauf hin, dass spezifisch kontaminierte Futtermittel neben der allgemeinen Hintergrundsbelastung durch atmosphärisch verfrachtete und deponierte Dioxine keine nennenswerte Rolle gespielt haben.

Gesundheitliche Beurteilung

Die Beurteilung des gesundheitlichen Risikos durch Dioxine hat bereits eine lange Geschichte. Im Laufe der letzten 20 Jahre wurden mehrere Vorschläge für die tolerierbare tägliche Aufnahme (tolerable daily intake, TDI) präsentiert. Die beiden aktuellsten seien hier kurz vorgestellt: 1998 hat die WHO für den TDI an PCDD und dioxinähnlichen Stoffen (PCDF, coplanare PCB) einen Bereich von 1–4 pg TEQ/kg KG/Tag angegeben (22, 23). Dabei soll die obere Bereichsgrenze den maximal tolerierten Wert darstellen; die untere Grenze ist ein Zielwert, dessen Unterschreiten längerfristig angestrebt werden soll. Die WHO schätzt die gegenwärtige mittlere tägliche Aufnahme in industrialisierten Ländern auf 2–6 pg TEQ/kg KG und den entsprechenden Gehalt in menschlichem Körper (body burden) auf 4–12 ng TEQ/kg KG.

Im Jahr 2000 hat auch die EU eine Abschätzung der Dioxinaufnahme des Menschen durch die Nahrung gemacht und eigene Empfehlungen zur tolerierbaren Aufnahme abgegeben (24). Die hier geschätzte mittlere tägliche Aufnahme von PCDD/F und dioxinähnlichen PCB in europäischen Ländern beträgt nach 1995 1,2–3,0 pg WHO-TEQ/kg KG/Tag (bzw. 0,4–1,5 pg I-TEQ/kg KG/Tag ohne dio-

xinähnliche PCB). Über 90% der Dioxinexposition des Menschen stammen aus der Nahrung, wobei Lebensmittel tierischer Herkunft ca. 80% zur Gesamtbelastung beitragen. Um zu unterstreichen, dass es sich bei den Dioxinen und dioxinähnlichen Stoffen um akkumulierende Stoffe handelt, wurde ein provisorischer Wert für die tolerierbare wöchentliche Aufnahme (temporary tolerable weekly intake, t-TWI) von 7 pg 2,3,7,8-TetraCDD/kg KG festgelegt, der als Summenwert alle dioxinähnlichen Stoffe einschliessen soll. Nach einer Neueinschätzung hat die EU (Scientific Committee on Food) im Mai 2001 diesen Wert auf 14 pg 2,3,7,8-TetraCDD/kg KG erhöht (24). Ein Vergleich mit der aktuellen Expositionssituation zeigt, dass ein Teil der europäischen Bevölkerung diesen Grenzwert überschreitet. Die Kommission der EU schliesst daraus, dass weiterhin Anstrengungen unternommen werden müssen, um den Eintrag von PCDD, PCDF und dioxinähnlichen PCB in die Umwelt weiter zu reduzieren. Basierend auf den Medianwerten der in der vorliegenden Studie gemessenen Gehalte in Milch, Eiern und Fleisch kann geschätzt werden, dass die Dioxinbelastung in der Schweiz über diese Lebensmittel mit jener in den anderen europäischen Ländern vergleichbar ist (24).

Insgesamt kann aus den Resultaten der vorliegenden Arbeit geschlossen werden, dass zu Beginn des Jahres 1999, also bevor dioxinhaltiges Kaolin als Kontaminationsquelle erkannt wurde, Lebensmittel mit erhöhten Dioxinrückständen auf dem Markt waren. Durch Modellrechnungen kann abgeschätzt werden, wie stark die Dioxinbelastung durch die kaolinbedingte Kontamination angestiegen sein könnte. Setzt man bei der Berechnung den Mittelwert der Rückstände in den Verdachtsproben vor dem Futtermittelaustausch ein, so ergibt sich etwa eine Verdoppelung der täglichen Aufnahme. Diese ist durch die erhöhte Belastung von Eiern und Schweinefleisch bedingt. Da bei dieser Berechnung angenommen wird, dass ausschliesslich hoch kontaminierte Lebensmittel verzehrt wurden (worst case), dürfte die tatsächliche kaolinbedingte Zusatzbelastung deutlich tiefer liegen.

Durch den flächendeckenden Rückzug der kaolinhaltigen Futtermittel sind die Rückstandswerte rasch auf die üblichen Gehalte zurückgegangen. Insgesamt entsprechen die vorliegenden Resultate den Erwartungen und Zielen des Überwachungsprogramms. Es finden sich insbesondere auch keine Hinweise dafür, dass die Sorgfaltspflicht der Produzenten, speziell beim angeordneten Futtermittelaustausch, verletzt worden wäre.

Ausblick

Wie bereits eingangs erwähnt, wurden im Rahmen des Untersuchungsprogramms spezifisch nur PCDD und PCDF gemessen. Die PCB, insbesondere die coplanaren Kongenere, wurden bewusst nicht in die Untersuchung mit einbezogen, da sie in den über Kaolin kontaminierten Proben nicht von Bedeutung sind. Da die coplanaren PCB jedoch denselben Wirkmechanismus aufweisen wie die Dioxine und daher in den neueren ADI-Empfehlungen mit einbezogen werden, ist ihre Bestimmung für künftige Untersuchungen wünschbar, insbesondere dann, wenn erhöhte

Gehalte als Folge spezifischer Kontaminationen – z.B. durch PCB – auftreten. Im Falle von Proben, die nur durch die atmosphärische Hintergrundbelastung als Folge der globalen luftgetragenen Verfrachtung von Dioxinen kontaminiert sind, dürfte der Anteil der coplanaren PCB am Gesamtgehalt an TEQ jedoch einigermaßen konstant und damit einschätzbar sein. Anders präsentiert sich die Sachlage im Fall von Lebensmitteln aquatischer Herkunft (Fische, Futtermittel auf Basis von Fischmehl). Hier können die PCB je nach Herkunft der Fische eine bedeutende Rolle spielen.

Dank

An der Durchführung dieses Untersuchungsprogramms und den Voruntersuchungen waren die Laboratorien und Veterinärämter der Kantone Bern, Freiburg, Luzern und Solothurn sowie die Eidgenössische Forschungsanstalt für Nutztiere (RAP) bei der Auswahl und Erhebung der Proben mit beteiligt. Die Autorinnen und Autoren möchten sich bei diesen Stellen für die gute Zusammenarbeit und Unterstützung bedanken.

Zusammenfassung

Nach dem Auftreten von Futtermitteln mit erhöhten Dioxingehalten initiierten die schweizerischen Behörden ein Überwachungsprogramm für Lebensmittel tierischen Ursprungs. Die Messungen der Dioxingehalte von 128 Lebensmittelproben (Milch, Eier, Fleisch von Hühnern, Schweinen und Wiederkäuern) aus schweizerischen Betrieben zeigten, dass in der Schweiz die generelle Dioxinbelastung dieser Lebensmittelkategorien im Bereich des westeuropäischen Durchschnitts liegt. Daneben zeigten vereinzelte Proben von Eiern, Hühner- und Schweinefleisch deutlich erhöhte Dioxingehalte und Kongenerenmuster, welche auf die Anwesenheit von dioxinhaltigem Kaolin in den verwendeten Futtermitteln hindeuteten.

Résumé

Suite à la découverte de fourrages présentant des teneurs en dioxines élevées, les autorités suisses ont lancé un programme de surveillance des denrées alimentaires d'origine animale. La mesure des teneurs en dioxines de 128 échantillons de produits alimentaires (lait, œufs, viande de poulet, de porc et de ruminants) provenant d'exploitations suisses ont montré que dans notre pays la contamination générale de ces catégories d'aliments correspondent aux moyennes en Europe occidentale. Certains échantillons d'œufs et de viande de poulet et de porc présentaient cependant des teneurs nettement plus élevées en dioxines et des répartitions de congénères indiquant l'utilisation de kaolin contaminé dans la fabrication des fourrages.

Summary "Polychlorinated Dibenzo-*p*-dioxins and Dibenzofurans (PCDD/F) in Swiss Foodstuffs of Animal Origin"

After the occurrence of feed with high dioxin levels the Swiss authorities started a programme for the monitoring of dioxins in foodstuffs of animal origin. Determi-

nation of the dioxin levels in 128 samples of cow's milk, eggs, chickens, pork, and ruminant meat revealed that the general dioxin contamination of these categories of foodstuffs is similar to West European averages. A few samples of eggs, chicken and pork revealed dioxin levels and congener patterns indicating the presence of dioxin containing kaolin in the corresponding feed.

Key words

Dioxin, Kaolin, Food contamination, Milk, Meat, Egg, Switzerland

Liste der Abkürzungen

ADI	duldbare tägliche Aufnahme (acceptable daily intake)
I-TEQ	internationale TEQ (international TEQ) nach NATO/CCMS (14)
KG	Körpergewicht
PCDD	polychlorierte Dibenzo- <i>p</i> -dioxine
PCDD/F	polychlorierte Dibenzo- <i>p</i> -dioxine und Dibenzofurane
PCDF	polychlorierte Dibenzofurane
PCB	polychlorierte Biphenyle
TEF	Toxizitätsäquivalenzfaktor (toxic equivalency factor)
TEQ	Toxizitätsäquivalente (toxic equivalents)
TWI	Tolerierbare wöchentliche Aufnahme (tolerable weekly intake)
t-TWI	Provisorischer TWI (temporary TWI)
WHO	Weltgesundheitsorganisation (World Health Organization)
WHO-TEQ	TEQ nach WHO (15–17)

Literatur

- 1 *Fürst, P. and Wilmers, K.*: PCDD/PCDF levels in dairy products from North Rhine-Westphalia 1990–1998. *Organohalogen Compounds* **43**, 325–328 (1999).
- 2 *Vieth, B., Heinrich-Hirsch, B. and Mathar, W.*: Trends in dioxin intake and in human milk levels in Germany. *Organohalogen Compounds* **47**, 300–303 (2000).
- 3 *Malisch, R.*: Increase of PCDD/F-contamination in milk and butter in Germany by use of contaminated citrus pulp as component in feed. *Organohalogen Compounds* **38**, 65–70 (1998).
- 4 *Malisch, R., Berger, B. and Verstraete, F.*: Lime as source for PCDD/F-contamination of Brazilian citrus pulp pellets (CPPs). *Organohalogen Compounds* **41**, 51–53 (1999).
- 5 *Traag, W.A., Mengelers, M.J.B., Kan, C.A. and Malisch, R.*: Studies on the uptake and carry over of polychlorinated dibenzodioxins and dibenzofurans from contaminated citrus pulp pellets to cows milk. *Organohalogen Compounds* **42**, 201–204 (1999).
- 6 *EU*: Rapport d'une mission réalisée en Belgique du 8 au 11 juin concernant la contamination de denrées alimentaires d'origine animale par les dioxines et les biphényles polychlorés (PCB) (Commission Européenne, direction générale XXIV politique des consommateurs et protection de leur santé), Bruxelles 1999.
- 7 *Rappe, C., Bergek, S., Fiedler, H. and Cooper, K.R.*: PCDD and PCDF contamination in catfish feed from Arkansas, USA. *Chemosphere* **36**, 2705–2720 (1998).

- 8 *Ferrario, J.B., Byrne, C.J. and Cleverly, D.H.*: 2,3,7,8-Dibenzo-p-dioxins in mined clay products from the United States: Evidence for possible natural origin. *Environ. Sci. Technol.* **34**(21), 4524–4532 (2000).
- 9 *Jobst, H. und Aldag, R.*: Dioxine in Lagerstätten-Tonen. *Z. Umweltchem. Ökotox.* **12**(1), 2–4 (2000).
- 10 *EU*: Dioxin contamination of feedingstuffs and their contribution to the contamination of food of animal origin (European Commission, health & consumer protection directorate-general, scientific committee on animal nutrition), Brussels (2000).
- 11 *Fürst, P., Fürst, Ch., Meemken, H.A. und Groebel, W.*: Analysenverfahren zur Bestimmung von polychlorierten Dibenzodioxinen und Dibenzofuranen in Frauenmilch. *Z. Lebensm.-Unters.-Forsch.* **189**, 338–345 (1989).
- 12 *Smith, L.M., Stalling, D.L. and Johnson, J.L.*: Determination of part-per-trillion levels of polychlorinated dibenzofurans and dioxins in environmental samples. *Anal. Chem.* **56**, 1830–1842 (1984).
- 13 *Oehme M. (Hrsg.)*: Handbuch Dioxine: Quellen, Vorkommen, Analytik, Spektrum Akademischer Verlag GmbH, Heidelberg, Berlin 1998.
- 14 *Kutz, F.W., Barnes, D.G., Bottimore, D.P., Greim, H. and Bretthauer, E.W.*: The international toxicity equivalency factors (I-TEF) method of risk assessment for complex mixtures of dioxins and related compounds. *Chemosphere* **20**, 751–757 (1990).
- 15 *van Leeuwen, F.X.R.*: Derivation of toxic equivalency factors (TEFs) for dioxin-like compounds in humans and wildlife. *Organohalogen Compounds* **34**, 237 (1997).
- 16 *van Leeuwen, F.X.R. and Younes, M.*: WHO Revises the tolerable daily intake for dioxins. *Organohalogen Compounds* **38**, 295–298 (1998).
- 17 *van den Berg, M. et al.*: Toxic Equivalency Factors (TEFs) for PCBs, PCDDs, PCDFs for humans and wildlife. *Environ. Health Perspect.* **106**(12), 775–792 (1998).
- 18 *Ahlborg, U., Becking, G.C. and Birnbaum, L.S.*: Toxic equivalency factors for dioxin-like PCBs; report on a WHO-ECEH and IPCS consultation, Dec. 1993. *Chemosphere* **26**, 1049–1067 (1994).
- 19 *Schuler, F., Schmid, P. and Schlatter, C.*: The transfer of airborne polychlorinated dibenzo-p-dioxins and dibenzofurans into dairy milk. *J. Agric. Food Chem.* **45**(10), 4162–4167 (1997).
- 20 *Schmid, P. and Schlatter, C.*: Polychlorinated dibenzo-p-dioxins (PCDDs) and polychlorinated dibenzofurans (PCDFs) in cow's milk from Switzerland. *Chemosphere* **24**, 1013–1030 (1992).
- 21 *Schuler, F., Schmid, P. and Schlatter, C.*: The transfer of polychlorinated dibenzo-p-dioxins and dibenzofurans from soil into eggs of foraging chicken. *Chemosphere* **34**, 711–718 (1997).
- 22 *WHO*: Assessment of the health risk of dioxins: re-evaluation of the tolerable daily intake (TDI) (WHO European centre for environment and health, international programme on chemical safety), Geneva (1998).
- 23 *Kutz, F.W., Barnes, D.G., Bretthauer, E.W., Bottimore, D.P. and Greim, H.*: The International toxicity equivalency factor (I-TEF) method for estimating risks associated with exposures to complex mixtures of dioxins and related compounds. *Toxicol. Environ. Chem.* **26**, 99–110 (1990).
- 24 *EU*: Opinion of the SCF on the risk assessment of dioxins and dioxin-like PCBs in food (European commission, health & consumer protection directorate-general, scientific committee on food), Brussels 2000 and update 30.5.2001.

Korrespondenzadresse: Dr. Arnold Kuchen, Bundesamt für Gesundheit, Abteilung Lebensmittelwissenschaft, Sektion Pestizide und Kunststoffe, CH-3003 Bern