



Carry over von Dioxinen und dioxinähnlichen Verbindungen/PCB bei Nutztieren

K.-H. Schwind
Max Rubner-Institut, Kulmbach
Arbeitsgruppe Analytik

SPIEGEL ONLINE

05. April 2012

Zwei weitere Betriebe nach Dioxin-Funden gesperrt

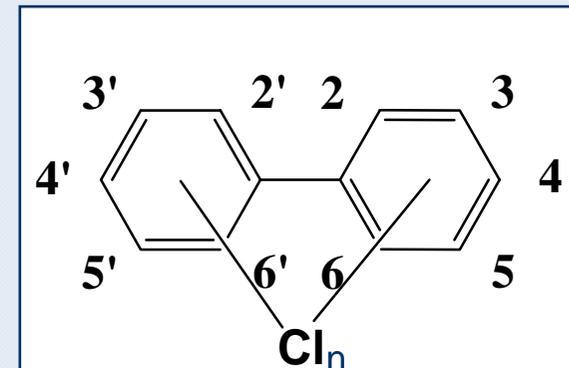
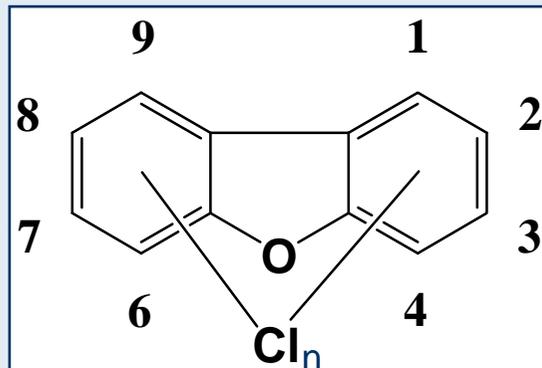
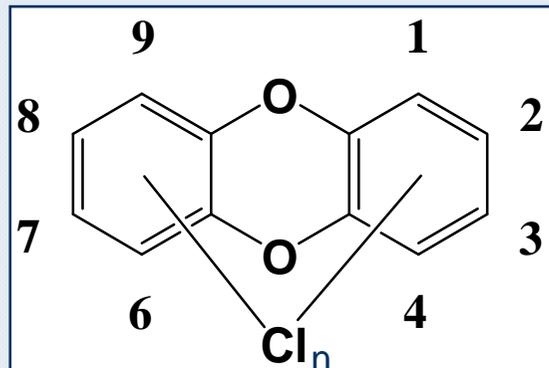
In Nordrhein-Westfalen wurden erneut mit Dioxin kontaminierte Eier gefunden.

Zwei Betriebe fielen bei Routine-Untersuchungen auf und wurden vorläufig geschlossen.

Die Behörden haben die Stempelnummern der belasteten Eier veröffentlicht.

„Dioxin“ ?

- Organochlorverbindungen des Typs



- Substanzklassen

PCDD
Polychlorierte Dibenzo-p-dioxine

PCDF
Polychlorierte Dibenzofurane

PCB
Polychlorierte Biphenyle

- mögliche / **toxische** Einzelverbindungen

75 / **7**

135 / **10**

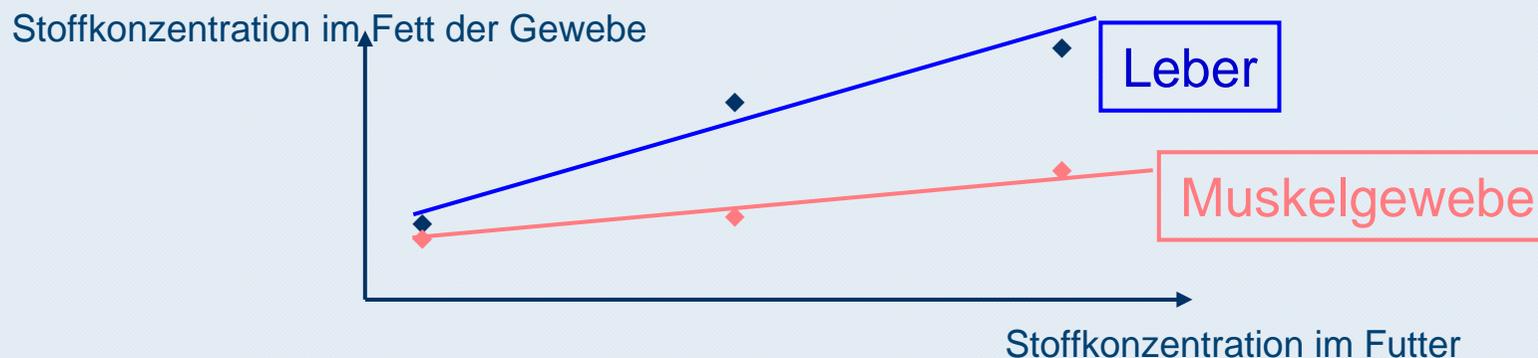
209 / **12**

Was versteht man unter „Carry over“?

- Übergang von Stoffen aus dem Futtermittel in vom Tier stammende Lebensmittel
 - ⇒ quantitative Beziehungen für die Stoffübergänge werden abgeleitet (z.B. Co-Faktoren, Co-Raten, Biotransfer-Faktoren)
 - ⇒ erwünschte Stoffe (z.B. Mineralstoffe, Spurenelemente, Vitamine)
 - ⇒ unerwünschte Stoffe (z.B. Schwermetalle, Pestizide, **Dioxine**, dioxinähnliche- und „Indikator“-**PCB**, PBDE u.a)

„Carry over“-Versuche – Vor 30 Jahren und heute

- Tiere wurden mit vorher festgelegten Mengen eines Stoffes als Futterzusatz gefüttert.
 - ⇒ Die „Carry over-Effekte“ sollten klar zutage treten
 - ⇒ Stoffkonzentrationen im Gewebe sollten analytisch erfassbar sein
 - ⇒ Stoffkonzentrationen lagen klar über den sog. Hintergrundkonzentrationen (z.B. Schwermetalle, Pestizide u.a.)
- Dosis-Wirkungs-Beziehungen

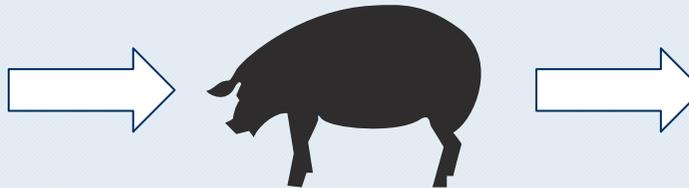


Kette Futter => Schwein => Schweinefleisch

Fernandes et. al (2011); Chemosphere 83: 815-822



Carry over-Geschehen ist u. a. abhängig von



- Physikal.-chem. Stoffeigenschaften
- Aufnahme rate
- Stoffwechsel im Nutztier
- Applikationsdauer und -art
- Bindungsform und Dosisbereich

Der Fütterungsversuch mit Mastschweinen

Fernandes et. al (2011); Chemosphere 83: 815-822

- Muttersau mit 8 Ferkeln (sofort nach dem abferkeln Stallhaltung)
- Schlachtung des Muttertieres und 2er Ferkel (25 Tagen nach dem Absetzen)
- Fütterung mit „natürlich kontaminierten“ Futtermitteln
- Schlachtung 2er weiterer Ferkel (nach insgesamt 115 Tagen)
- Schlachtung der verbleibenden 4 Ferkel (nach insgesamt 179Tagen)

Der Biotransfer-Faktor (BTF)

- Der BTF schätzt den Transfer eines (unerwünschten) Stoffes aus den aufgenommenen Futtermitteln ins vom Tier stammende Lebensmittel ab.

$$\text{BTF} = \frac{\text{Konzentration des Stoffes im Fleisch}}{\text{Stoffaufnahme des Analyten pro Tag}}$$
$$\frac{[\text{ng/kg Fett}]}{[\text{ng/d}]}$$

- Der Zahlenwert des BTF zeigt die Höhe des Transfers an .
- Im zitierten Carry over-Experiment wird also die Dioxin- bzw. dl-PCB- Konzentration im Schweinefleisch in Relation zur täglich mit dem Futter aufgenommenen Stoffmenge beschrieben.

Der Biotransfer-Faktor (BTF) im Experiment mit Mastschweinen

untersuchte Probe	Fernandes et. al (2011) WHO-PCDD/F-PCB-TEQ	BTF*
Endmastfutter a) Endmastfutter b)	0,17 ng/kg FM 0,18 ng/kg FM	
Schweinefleisch 1 Schweinefleisch 2 aus Stallhaltung	0,56 ng/kg Fett 0,72 ng/kg Fett nach 179 d	3,2 $\frac{\text{ng/kg Fett}}{\text{ng/d}}$ nach 179 d
Schweineleber (aus Stallhaltung)	8,9 ng/kg Fett Mittelwert nach 179 d	102,6 $\frac{\text{ng/kg Fett}}{\text{ng/d}}$ nach 179 d
Schweinenieren (aus Stallhaltung)	0,89 ng/kg Fett Mittelwert nach 179 d	3,3 $\frac{\text{ng/kg Fett}}{\text{ng/d}}$ nach 179 d

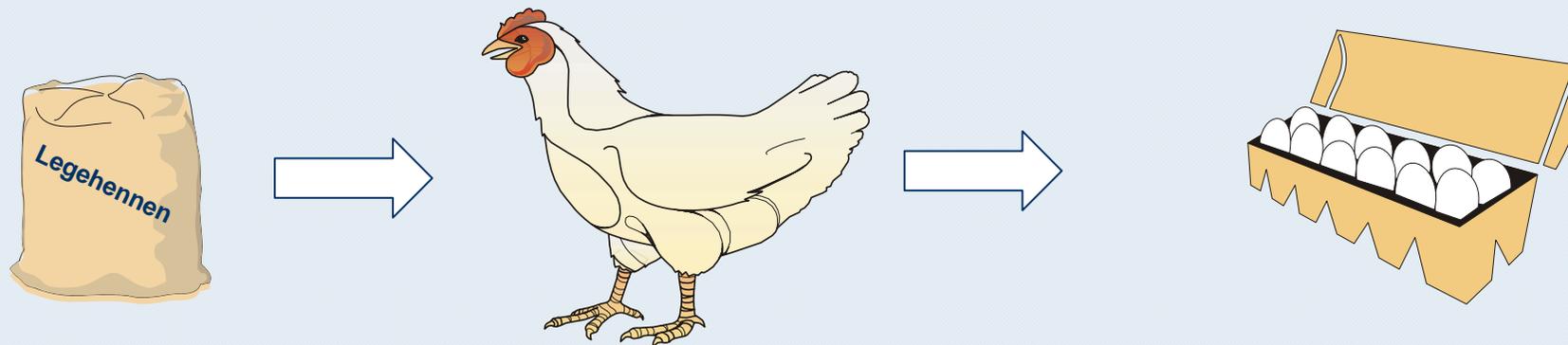
* Mittelwert des BTF unter Betrachtung aller analysierten
17 PCDD/F- und 22 PCB-Kongenere

Die Gehalte in deutschem Schweine-Endmastfutter und Schweinefleisch

untersuchte Probe	Fernandes et. al (2011)	BMELV-MRI- Statuserhebung (2004-2008)
	WHO-PCDD/F- PCB-TEQ	WHO-PCDD/F- PCB-TEQ
Endmastfutter a)	0,17 ng/kg FM	Mediangehalt und mittlerer Gehalt N= 43 0,03 ng/kg 88%TM
Endmastfutter b)	0,18 ng/kg FM	
Schweinefleisch 1	0,56 ng/kg Fett	Mediangehalt N= 53 0,16 ng/kg Fett
Schweinefleisch 2 aus Stallhaltung	0,72 ng/kg Fett nach 179 d	

Kette Futter => Huhn => Ei

Hoogenboom et. al (2006); Food Additives and Contaminants 23: 518-527



Carry over-Geschehen ist u. a. abhängig von

- Physikal.-chem. Stoffeigenschaften
- Aufnahme rate
- Stoffwechsel im Nutztier
- Applikationsdauer und -art
- Bindungsform und Dosisbereich



Futter => Legehennen => Ei

Hoogenboom et. al (2006); Food Additives and Contaminants 23: 518-527

Versuch: - Fütterungsversuch mit Legehennen (N=88) in Käfighaltung

- 6 unterschiedliche Legehennenalleinfutter-Gehalte an PCDD/F, dl-PCB, Indikator-PCB

- Versuchskonzeption: Tag 1-56 (Anfütterungsphase)
Tag 57-112 (Abklingphase)

mit 26 Tieren aus höchst-dosierter Versuchsgruppe

○ Teilstudie 1: **Einfluss** des **Futters** auf den Gehalt im Ei

○ Teilstudie 2: **Einfluss** des **Bodens** auf den Gehalt im Ei

Futter => Legehennen => Ei: Höhere Carry over-Faktoren für dl-PCB- als für PCDD/F-Kongenere

Hoogenboom et. al (2006); Food Additives and Contaminants 23: 518-527

dioxinähnliche PCBs (dl-PCBs)



4 non-ortho-PCBs

8 mono-ortho-PCBs

Carry over-Faktoren

9,3 (PCB 81)
bis
11,5 (PCB 169)

11,2 (PCB 105)
bis
18,5 (PCB 167)

PCDD/F



1,3 (OCDF)
bis
10,1
(2,3,7,8-TCDD)

Futter => Legehennen => Ei: Einfluss des Bodens auf PCDD/F- und PCB-Gehalte im Ei

Hoogenboom et. al (2006); Food Additives and Contaminants 23: 518-527

○ Teilstudie 2 Versuch:

- 35 Legehennen in Käfighaltung
- Fütterung mit unkontaminiertem Legehennenalleinfutter mit 10%igen Bodenanteil

- Boden A: WHO-**PCDD/F-PCB**-TEQ = 5,88 ng/kg

- Boden B: WHO-**PCDD/F-PCB**-TEQ = 1,94 ng/kg

Futter => Legehennen => Ei: Einfluss des Bodens auf PCDD/F-Gehalte im Ei

Hoogenboom et. al (2006); Food Additives and Contaminants 23: 518-527

Teilstudie 2 Versuchsergebnisse:

Futterzusatz	WHO-PCDD/F-TEQ [ng TEQ/kg]		Höchstgehalt Ei [ng TEQ/kg Fett]	
	Futter (90% unkont.+ 10%kont.)	Ei	bis 31.Dez.2011	ab 01.Jan.2012
Boden A (10%)	0,64	2,5 – 3	3	2,5
Boden B (10%)	0,54	1,2 – 1,6	3	2,5


WHO-TEF 1998

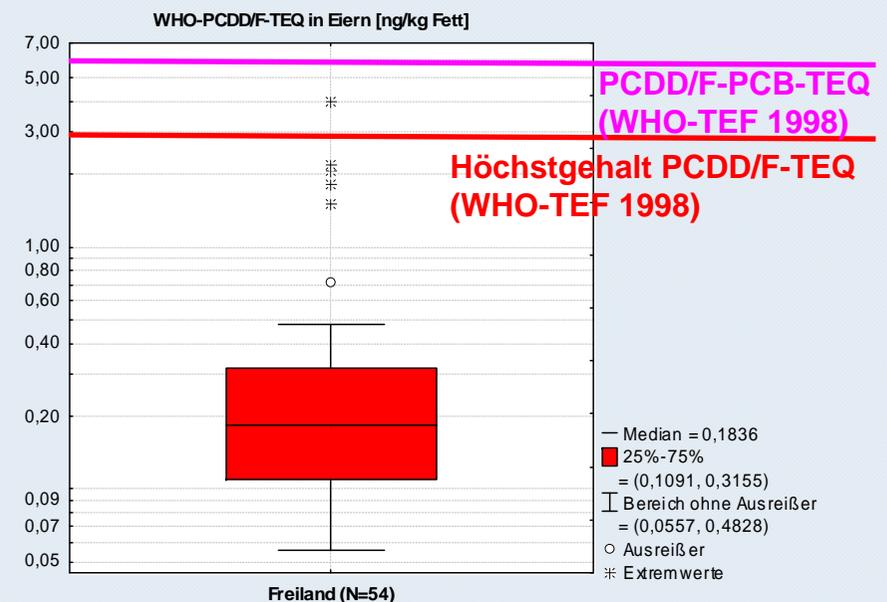
WHO-TEF 2005

Futter => Legehennen => Ei

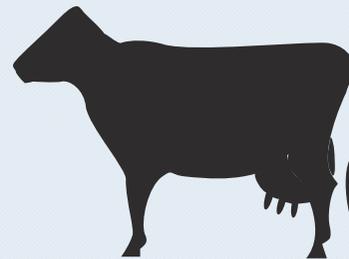
Hoogenboom et. al (2006); Food Additives and Contaminants 23: 518-527

Fazit aus dem niederländischen Carry over-Versuch:

- Der Höchstgehalt von **0,75 ng WHO-PCDD/F-TEQ/kg** (88% TM) für Legehennenfutter kann in der **Freilandhaltung** nicht immer garantieren, dass im Ei Gehalte von **3ng WHO-PCDD/F-TEQ/kg** (Fett) nicht überschritten werden.
- Die **Statuserhebung** (2004-2008) von Eiern aus der Freilandhaltung zeigt folgendes Ergebnis:



Kette Futter => Milchkuh => Milch



Carry over-Geschehen ist u. a. abhängig von

- Physikal.-chem. Stoffeigenschaften
- Aufnahmerate
- Stoffwechsel im Nutztier
- Applikationsdauer und -art
- Bindungsform und Dosisbereich



Die Carry over-Rate (CoR) in Experimenten mit Milchkühen

$$\text{Carry over-Rate (CoR) [\%]} = \frac{\text{Stoffausscheidung über die Milch [ng/d]}}{\text{Stoffaufnahme mit dem Futter [ng/d]}} \times 100$$

Die CoR gibt den Anteil des aufgenommenen Stoffes pro Zeiteinheit an, der mit der Milch wieder ausgeschieden wird.

Je höher die CoR eines aufgenommenen Stoffes ist, umso mehr ist von diesem Stoff in der Milch zu finden.

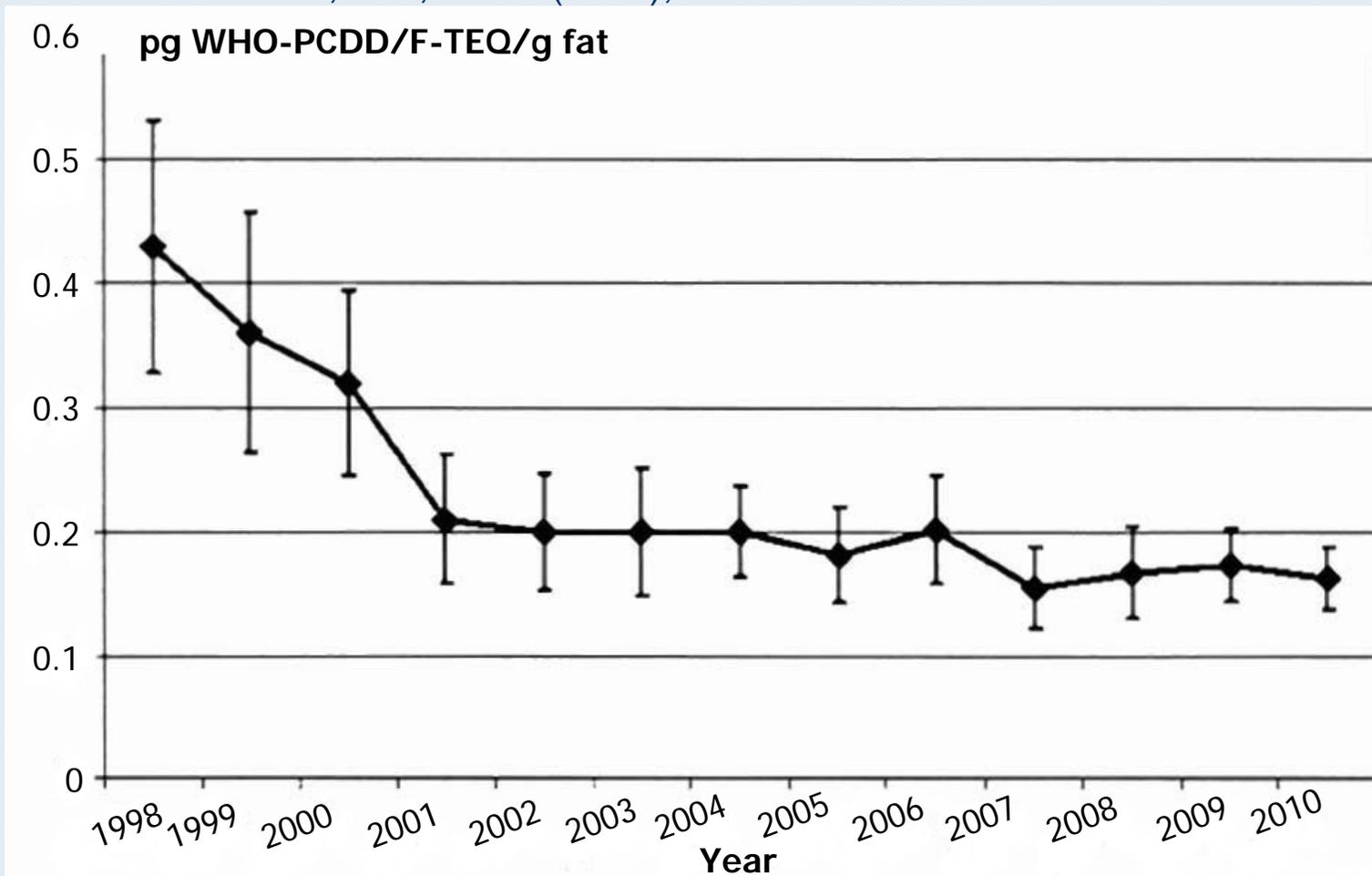
Carry over-Raten (CoR) aus Experimenten mit Milchkühen [%]

Verbindung	Quelle						
	Olling (1991)	Stevens (1988)	Ruoff (1996)	McLachlan (1992)	Tuinstra (1991)	Heeschen (1993)	
2,3,7,8-TCDD	30	40	35	36			
1,2,3,7,8-PCDD	28		14	32			
1,2,3,4,7,8-HxCDD			9				
1,2,3,6,7,8-HxCDD	27		14				
1,2,3,7,8,9-HxCDD			8				
1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	2			3			
OCDD				4			
PCB 138 HxCB				78	23	71	
PCB 153 HxCB				63	18	75	
PCB 180 HpCB				63	21	68	

zunehmender
 Chlorierungsgrad
abnehmende
 Carry over-Rate

Zeitlicher Verlauf des durchschnittlichen PCDD/F-Gehalts von Butter und Käse aus Schleswig-Holstein

Ruoff, Karl, Walte (2012); J. Verbr. Lebensm. 7: 11-17



Zusammenfassung I

- Das Carry over-Geschehen für PCDD/F und dl-PCB ist sehr komplex.
- Zur Vermeidung von Lebensmittelkontaminationen ist eine möglichst umfassende Kenntnis der Carry over-Vorgänge mit PCDD/F und PCB sehr wichtig.
- Bei mittlerweile ubiquitär verteilten Stoffen wie PCDD/F und PCB läßt sich meist nur eine Minimierung der Gehalte erreichen.

Zusammenfassung II

- ➔ Entscheidend sind Maßnahmen zur **Vermeidung von PCDD/F- und PCB-Emissionen**:
- **Eintragsquellen** soweit wie möglich **schließen oder** – falls das nicht möglich ist – soweit wie möglich zu **minimieren**.



- **Eintragsverringering** in die **Futtermittel**.



- **Kontaminationsrückgang** in **Nutztieren** und den von ihnen stammenden **Lebensmitteln**.