

Industrie- und umweltbedingte Kontaminanten

Dioxine

Unter dem Begriff Dioxine werden 210 chemische Verbindungen mit einer ähnlichen Struktur zusammengefasst: 75 polychlorierte Dibenz-p-dioxine (PCDD) und 135 polychlorierte Dibenzofurane (PCDF). Dioxine gehören zu den giftigsten chlororganischen Verbindungen. Durch ihre gute Fettlöslichkeit und ihre Langlebigkeit reichern sie sich in der Nahrungskette an. Nach heutiger Kenntnis nimmt der Mensch diese Substanzen fast ausschließlich über die Nahrung auf. Mit Dioxinen belastete Lebensmittel können daher für die Verbraucher ein gesundheitliches Risiko darstellen. Bestimmte polychlorierte Biphenyle (PCB) weisen dioxinähnliche Eigenschaften auf und sind daher ebenfalls in den Blickpunkt des Interesses gerückt.

Insgesamt 684 Proben wurden untersucht, hiervon 499 Lebensmittel, 2 Proben Frauenmilch, 8 Bodenproben, 172 Futtermittel und 13 sonstige Proben. Aus Platzgründen werden nur ausgewählte Aspekte dargestellt.



Untersuchungen von Lebensmitteln auf Dioxine und dioxinähnliche PCB

Die Untersuchungen der weitaus meisten der 499 Lebensmittel-Proben zeigten die auch in früheren Jahren für die jeweiligen Matrices festgestellten Dioxingehalte. Eier aus Boden- und Freilandhaltung werden gelegentlich als Problemfall angesehen. Dioxinähnliche PCB können in Einzelfällen deutlich zur Erhöhung der Gesamt-Dioxin-Äquivalente (TEQ) beitragen. Als Sonderprogramm wurde ein Biomonitoring im Raum Kehl begonnen: Untersuchungen von Milch- und Eiprobe sollten dazu dienen zu überprüfen, ob hier eine besondere Belastungssituation vorliegt.

Bisher verfügbare Daten weisen darauf hin, dass der Beitrag der dioxinähnlichen PCB zu den Gesamt-TEQ in etwa in gleicher Größenordnung liegt wie der Beitrag der Dioxine und Furane. Dabei liegt in Deutschland der Beitrag der dioxinähnlichen PCB in Lebensmitteln tierischer Herkunft tendenziell eher höher als der Beitrag der Dioxine und Furane, in anderen Ländern vielfach darunter. Bei Milch- und Eiprobe aus Deutschland stammen etwa zwei Drittel des Gesamt-TEQ-Gehaltes aus dioxinähnlichen PCB, etwa ein Drittel aus PCDD/F-TEQ.

Milch und Milchprodukte

Die nachfolgende Tabelle stellt die Untersuchungsergebnisse von Milch und Milchprodukten (in pg WHO-PCDD/F-TEQ/g Fett) von insgesamt 188 untersuchten Proben zusammen. Diese Werte sind mit der zulässigen Höchstmenge von 3 pg WHO-PCDD/F-TEQ/g Fett bzw. dem Auslösewert von 2 pg WHO-PCDD/F-TEQ/g Fett zu vergleichen.

Sämtliche Proben lagen weit unterhalb der zulässigen Höchstmenge beziehungsweise des Auslösewertes. Ergänzend wurden 12 Milch- und 15 Butterproben auf dioxinähnliche PCB untersucht. Ab 1.7.2005 soll ein Auslösewert von 2 pg WHO-PCB-TEQ/g Fett und eine Gesamt-Höchstmenge von 6 pg WHO-PCDD/F-PCB-TEQ/g Fett gelten.

Dieser Auslösewert würde bei 2 von 4 Milchproben aus Kehl überschritten; mit 5,3 pg WHO-PCDD/F-PCB-TEQ/g Fett würde der höchste Gesamtgehalt jedoch unterhalb der diskutierten Höchstmenge liegen. Üblicherweise tragen dioxinähnliche PCB zu etwa 70 % der Gesamt-Dioxinbelastung bei; bei einigen Proben erhöhte sich dieser Anteil auf etwa 80 bis fast 90 %.



Eier

Erhöhte Dioxinbefunde können in Eiern von Legehennen in Freilandhaltung vorliegen, insbesondere auf Böden mit überdurchschnittlich hohen Dioxinverunreinigungen. Dem trug die EU Rechnung, indem die bereits seit 1. Juli 2002 geltende Höchstmenge von 3,0 pg WHO-PCDD/F-TEQ/g Fett erst seit 1. Januar 2005 auch für Eier aus Freilandhaltung und intensiver Auslaufhaltung gilt.

Die folgende Tabelle stellt die Ergebnisse der Untersuchung von Eiprobe(n) (ohne Herkunft aus Kehl und ohne Vergleichsregion zu Kehl) auf Dioxine und dioxinähnliche PCB zusammen. Alle Proben ohne Hinweise auf Boden- oder Freilandhaltung sowie 64 von 66 Proben mit Hinweisen auf Boden- oder Freilandhaltung unterschritten die

zulässige Höchstmenge für Dioxine. Von den Proben mit Hinweisen auf Boden- oder Freilandhaltung lag eine Probe genau im Bereich der zulässigen Höchstmenge, und eine Probe überschritt mit 4,5 pg WHO-PCDD/F-TEQ/g Fett diese Höchstmenge. Bei Proben ohne Hinweise auf Boden- oder Freilandhaltung tragen dioxinähnliche PCB zu etwa gleichen Teilen zu den Gesamt-TEQ bei wie Dioxine; bei Eiern mit Hinweisen auf Boden- oder Freilandhaltung lag der Beitrag an dioxinähnlichen PCB deutlich höher.

Produktbezeichnung	Art	Probenzahl	Niedrigster Wert	Median	Mittelwert	90% - Perzentil	Höchster Wert
Milch	Sämtliche Proben ohne Kehl	81	0,18	0,31	0,31	0,42	0,51
Milch	Ab-Hof-Milch Raum Kehl	4	0,27	0,41	0,51		0,94
Butter	Sämtliche Proben	62	0,17	0,29	0,30	0,43	0,63
Joghurt, Sahne	Sämtliche Proben	24	0,17	0,34	0,36	0,51	0,67
Käse	Sämtliche Proben	17	0,24	0,36	0,39	0,54	0,93

Tabelle 1:

Dioxin in Milch und -produkten (in pg WHO-PCDD/F-TEQ/g Fett)

Produktbezeichnung	Art	Probenzahl	Niedrigster Wert	Median	Mittelwert	90% - Perzentil	Höchster Wert
Milch	Sämtliche Proben ohne Kehl	9	0,61	0,71	0,98	1,75	1,82
Milch	Abhof-Milch Raum Kehl	4	0,88	2,69	2,66		4,38
Butter	Sämtliche Proben	15	0,40	0,73	0,73	0,97	1,20

Tabelle 2:

Dioxinähnliche PCB in Milch und -produkten (in pg WHO-PCB-TEQ/g Fett)

Probenbezeichnung	WHO-PCDD/F-TeQ	WHO-PCB-TeQ	Gesamt WHO-TeQ
Alle Proben ohne Hinweise auf Freiland/Bodenhaltung			
Anzahl	42	25	25
Minimum	0,13	0,13	0,30
Median	0,31	0,27	0,55
Mittelwert	0,42	0,27	0,62
90% Perzentil	0,57	0,38	0,86
Maximum	2,26	0,61	2,42
Boden/Freilandhaltung			
Anzahl	66	20	20
Minimum	0,1	0,16	0,34
Median	0,43	0,42	0,79
Mittelwert	0,66	2,04	2,78
90% Perzentil	1,20	4,83	7,60
Maximum	4,49	17,2	17,8

Tabelle 3:

Dioxin in Ei, ohne Proben aus Kehl (in pg WHO-TEQ/g Fett)

Für ein Biomonitoring-Programm im Raum Kehl wurden Eiprobe von 18 Betrieben untersucht; 16 Betriebe waren Kleinstbetriebe mit weniger als 150 Hennen. Die folgende Graphik veranschaulicht die Ergebnisse. Danach überschritt die Hälfte aller Proben die ab 1.1.2005 auch für Freiland Eier gültige zulässige Höchstmenge für Dioxine.

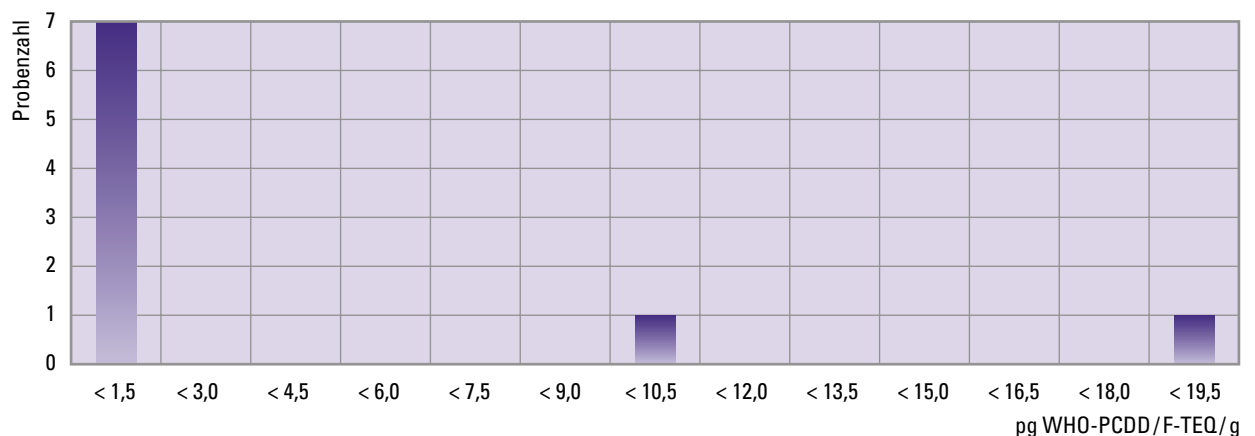
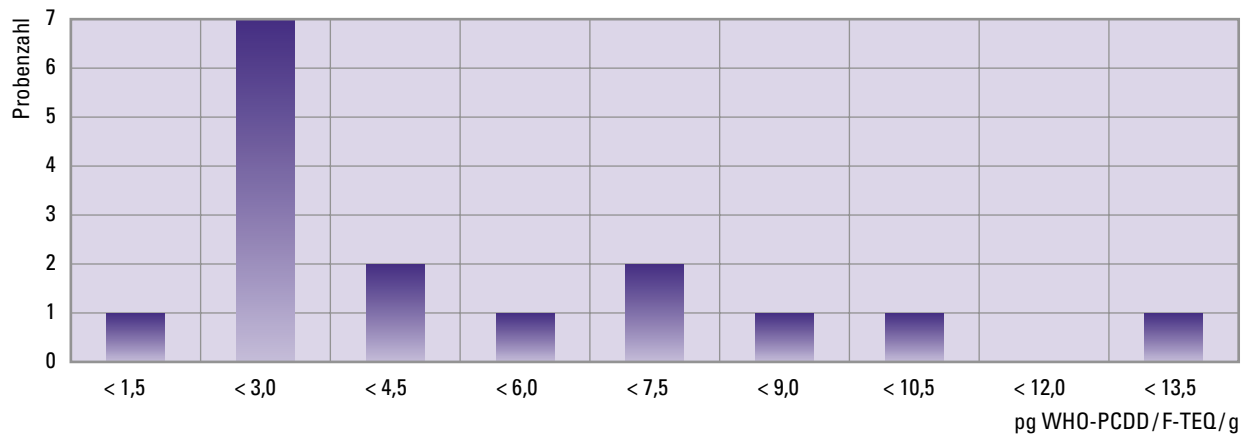
Graphik oben:

Eier aus Kehl;

nur Kleinstbetriebe bis 150 Hennen

Graphik unten:

Vergleichsproben Eier



Die Diskussion der Ergebnisse führte zu der wichtigen Frage, ob und weshalb Kleinstbetriebe mit anderen Produktionsbedingungen als Großbetriebe generell erhöhte Dioxingehalte aufweisen und ob die Ursachen für erhöhte Gehalte im betrieblichen Umfeld oder in einer allgemein erhöhten Hintergrundbelastung zu finden sind. Daher wurden Eier von Kleinstbetrieben aus einer Region mit sehr niedriger Hintergrundbelastung beprobt. Die folgende Graphik zeigt, dass hier 7 von 9 Proben unterhalb der halben Höchstmenge lagen und zwei Proben die Höchstmenge deutlich überschritten.

Insgesamt ergibt sich im Raum Kehl ein sehr komplexes Bild, für das ein ausführlicher Bericht auf der Grundlage der ersten Ergebnisse der Untersuchungen von Milch, Eiern und Bodenproben auf Schwermetalle, Dioxine, dioxinähnliche PCB und Indikator-PCB erstellt wurde. Im Vergleich zu den Ergebnissen des Biomonitorings im Raum Kehl von 1994 sind die Gehalte in Milch und Eiern jedoch deutlich zurückgegangen.

Zusammenfassend ist festzustellen, dass im Vergleich zu Regionen mit niedriger Hintergrundbelastung erhöhte Gehalte an Dioxinen, dioxinähnlichen PCB und Marker-PCB gefunden werden, die in für Ballungsgebiete mit industriellen Tätigkeiten typischen Größenordnungen liegen. Als Ursache für stark erhöhte Dioxingehalte in Freiland Eiern werden lokale Verunreinigungen auf dem Bauernhof angenommen.

Futtermittel

Da etwa 95 % der Dioxinaufnahme über Lebensmittel erfolgen und hier wiederum etwa 90 % über Lebensmittel tierischer Herkunft, haben Futtermittel eine entscheidende Bedeutung. Nach verschiedenen – teilweise gravierenden – Fällen von Dioxinkontaminationen in Futtermitteln wurden im Nationalen Kontrollprogramm Futtermittelsicherheit umfangreiche Untersuchungen von Futtermitteln auf Dioxine festgeschrieben.

Insgesamt wurden im Jahr 2004 172 Futtermittel-Proben untersucht, davon 15 Gras- und Heuproben aus dem Dioxin-Referenzmessprogramm (siehe Tabelle). Die Gras- und Silageproben des Dioxin-Referenzmessprogramms lagen mit im Mittel 0,10 ng WHO-PCDD/F-TEQ/kg (bezogen auf 88 % Trockenmasse (TM)) im Bereich der üblichen Hintergrundbelastung, ebenso die meisten anderen Proben. Der höchste Dioxingehalt wurde mit 4,26 ng WHO-PCDD/F-TEQ/kg Produkt (88 % TM) in Garnelenschalen gefunden, die in geringen Anteilen Futtermitteln für Legehennen beigemischt werden. Es ist anzunehmen, dass die hohen Gehalte aus Trocknungsprozessen in sogenannten „offenen Systemen“ bei Verwendung ungeeigneter Brennstoffe resultieren, in denen die Rauchgase mit dem zu trocknenden Gut in Kontakt kommen.

Ausgelöst durch eine Meldung im Schnellwarnsystem der Europäischen Kommission wurden einige Proben „Futteröl“ untersucht. Die kontaminierte Rohware stammte aus den Niederlanden und war in einer Teillieferung über die betroffene hessische Firma auch nach Baden-Württemberg gelangt. Die Rohware fiel bei der Raffination pflanzlicher Öle an und wurde unter verschiedenen technischen Bezeichnungen gehandelt. Von 4 hier untersuchten Proben Futteröl unterschritt eine Probe mit 0,59 ng WHO-PCDD/F-TEQ/kg die zulässige Höchstmenge von 0,75 ng WHO-PCDD/F-TEQ/kg, zwei Proben lagen mit 0,79 bzw 0,90 ng WHO-PCDD/F-TEQ/kg bei Berücksichtigung der analytischen Schwankungsbreite im Bereich der Höchstmenge und eine Probe überschritt mit 1,55 ng WHO-PCDD/F-TEQ/kg die Höchstmenge. Vier mit diesen Produkten hergestellte Mischfuttermittel lagen unterhalb der zulässigen Höchstmenge.

Eine Probe Grünfahlpellets aus einer Trocknungsanlage überschritt mit 1,39 ng WHO-PCDD/F-TEQ/kg Produkt (88 % TM) die zulässige Höchstmenge; der Befund wurde in der Nachprobe mit 1,94 ng WHO-PCDD/F-TEQ/kg bestätigt. Bei der Ursachenermittlung stellte sich heraus, dass nicht der Trocknungsprozess zu den erhöhten Dioxingehalten geführt hat, sondern dass der Dioxineintrag bereits über das Rohmaterial erfolgt war: Das Gras stammte von einer Obstbaumwiese mit einer großen Feuerstelle. Diese ist als Ursache für den Dioxineintrag anzunehmen.

Dioxin in Kaolinit mit Folgen für Futtermittel und Lebensmittel

1999 Jahren wurde eine massive Dioxinverunreinigung von Kaolinit-Tonen aus Lagerstätten im Westerwald entdeckt. Sie ist geogenen Ursprungs und nicht auf industrielle Ursachen zurückzuführen. Das Dioxin-Kongenerenmuster ist sehr auffällig und typisch. Die neuen Erkenntnisse führten zu umfangreichen Maßnahmen, um sicherzustellen, dass diese Tonminerale nicht als Zusatzstoffe in Futtermittel und auf diesem Wege in die Lebensmittelproduktion gelangen können. Ende 2004 führte dann ein anderer Weg, auf dem das dioxinbelastete Kaolinit in die Nahrungskette kam, zu Schlagzeilen: Ein Hersteller von Pommes frites in den Niederlanden hatte sein Verfahren zur Abtrennung von minderwertigen Kartoffeln umgestellt. Diese Trennung erfolgte früher in Salzbädern bestimmter Dichte. Zur Schonung der Umwelt wurde im neuen Verfahren das Salz durch Kaolinit ersetzt – und dieses Kaolinit stammte in Unkenntnis der früheren Dioxinproblematik aus den belasteten Gruben im Westerwald. Aufgedeckt wurde die Kontamination durch erhöhte Dioxingehalte in Milch in den Niederlanden. Eine aufwändige Ursachenermittlung dort ergab: Kartoffelabfälle aus der Produktion von Pommes frites, die Kaolinitreste enthielten und dadurch eine erhebliche Dioxinbelastung aufwiesen, waren an Milchkühe verfüttert worden. In der Folge waren verschiedene Kartoffel-Produkte, die als Lebensmittel in den Verkehr kamen, sowie Futtermittel, die Produkte aus der Kartoffelverarbeitung enthielten, und Lebensmittel von den Tieren, an die diese Futtermittel verfüttert worden waren, mit Dioxinen verunreinigt. Am stärksten betroffen waren die Niederlande und Belgien. Vorsorglich wurden im CVUA Freiburg für Baden-Württemberg sofort drei Kartoffelprodukte untersucht, die von der betroffenen Firma hier als Lebensmittel auf dem Markt waren. Diese Produkte (mit anhaftenden Schalen) wiesen jedoch keine erhöhten Dioxingehalte auf.

Tabelle:
Übersicht über Ergebnisse von Dioxinuntersuchungen in Futtermitteln und Grasproben (Gehalte in ng WHO-PCDD/F-TEQ/kg 88 % TM)

Produktbezeichnung	Probenzahl	Niedrigster Wert	Median	Mittelwert	Höchster Wert
Futtermittel	157	0,002	0,03	0,15	4,26
Gras, Heu, Silage	15	0,04	0,07	0,10	0,20