

Industrie- und umweltbedingte Kontaminanten

Dioxine und dioxinähnliche PCB

Was sind 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. Den dioxinähnlichen PCB werden wie den Dioxinen Toxizitätsäquivalente (TEQ) zugeordnet, die diese PCB-Kongenere gemäß ihrer Toxizität im Vergleich zum 2,3,7,8-TCDD einstufen. Ein Expertengremium unter der Leitung der WHO (Weltgesundheitsorganisation) hat für 4 non-ortho und 8 mono-ortho PCB Toxizitätsäquivalenzfaktoren (TEF) festgesetzt. Ab November 2006 gelten Höchstgehalte nicht nur für Dioxine, sondern auch für den Gesamt-TEQ-Gehalt (als Summe der Toxizitätsäquivalente von Dioxinen und dioxinähnlichen PCB). Zusätzlich zu den bestehenden Auslösewerten für Dioxine sind separate Auslösewerte für dioxinähnliche PCB in Kraft getreten.

Dioxinlabor des CVUA Freiburg als EU-Referenzlabor (CRL)

Zur angestrebten Weiterentwicklung und Harmonisierung der Lebensmittelüberwachung und Tierseuchendiagnostik wurde im Jahr 2005 die Einrichtung von Gemeinschafts-Referenzlaboratorien (Community Reference Laboratories, CRLs) von der Europäischen Union u. a. für verschiedene rückstandsanalytische Arbeitsgebiete ausgeschrieben. Dabei sollen die EU-Referenz-Laboratorien sowohl eine richtungsweisende als auch eine koordinierende und beratende Funktion erfüllen. Die Referenzlabore sollen analytische Qualitäts-Richtlinien erstellen, die dann von allen anderen Laboratorien innerhalb der EU übernommen und umgesetzt werden sollen. Ziel ist eine EU-weite Verbesserung der Qualität von analytischen Ergebnissen. In den jeweiligen Zuständigkeitsbereichen sollen möglichst zügig Netzwerke von CRLs und NRLs (nationale Referenz-Laboratorien) aufgebaut werden, die jeweils von den entsprechenden CRLs koordiniert werden. Unter Berücksichtigung der analytischen Defizite und Gegebenheiten in den Mitgliedsstaaten sollen die CRLs unter anderem Forschungsarbeit zur Entwicklung neuer analytischer Methoden durchführen. Durch Workshops sollen die Experten der nationalen Referenzlabore aus den Mitgliedstaaten und bei Bedarf auch aus Drittländern zur Anwendung neuer Analysemethoden geschult werden.

Nach Abschluss eines strengen Auswahlverfahrens auf nationaler und EU-Ebene gingen Anfang 2006 von den 8 vergebenen CRLs im Bereich „Rückstände und Kontaminanten“ drei Benennungen an Einrichtungen der amtlichen Lebensmittelüberwachung in Baden-Württemberg: Das CVUA Freiburg wurde als Gemeinschaftsreferenzlabor für zwei Arbeitsgebiete ausgewählt, nämlich für den Bereich „Dioxine und PCB in Lebensmitteln und Futtermitteln“ und für den Bereich „Pestizide in Lebensmitteln

tierischen Ursprungs und Waren mit hohem Fettanteil“. Hier wurden unter anderem die Leistungen auch in anderem internationalen Rahmen gewürdigt, weil sich das CVUA Freiburg bereits als Referenzlabor für die Weltgesundheitsorganisation (WHO) zur Durchführung einer weltweiten Studie mit Humanmilch zur Feststellung der Belastung mit Dioxinen, PCB und anderen chlororganischen Kontaminanten qualifiziert hat. In Baden-Württemberg wurde ferner das Pestizid-Labor des CVUA Stuttgart als CRL für Pesti-

zide mit Einzelnachweisverfahren bestimmt. Die Tätigkeiten wurden zum 1. Juli 2006 übertragen.

Wesentliche Tätigkeiten des Dioxin-CRLs in 2006 umfassen die wissenschaftliche Unterstützung der Kommission bei folgenden Fragestellungen:

- Klärung der Notwendigkeit, Doppelbestimmungen zur Absicherung von Untersuchungsergebnissen durchzuführen, wenn zulässige Höchstmengen überschritten werden.
- Harmonisierung der Extraktionsverfahren bei Mineralfuttermitteln.
- Beginn der Kooperation mit CEN zur Entwicklung analytischer Methoden zur Bestimmung von Dioxinen, dioxinähnlichen PCB und Marker-PCB in Lebensmitteln und Futtermitteln.

Die physikalisch-chemischen Untersuchungsmöglichkeiten zur Bestimmung von Dioxinen und dioxinähnlichen PCB des CVUA Freiburg wurden erheblich ausgebaut. Zusätzlich wurden die Untersuchungsmöglichkeiten auch für biologische Screeningtests (Bioassays) geschaffen. Hierdurch wird die Leistungsfähigkeit des Dioxinlabors erheblich gestärkt.

Untersuchungen von Lebensmitteln und Futtermitteln

Im Jahr 2006 wurden 614 Proben auf Dioxine untersucht, hiervon 488 Lebensmittel, 115 Futtermittel und 11 Humanproben. Bei den Futtermitteln wurden 113 Proben im Auftrag der amtlichen Futtermittelüberwachung in Baden-Württemberg und 2 Proben in Amtshilfe als Bestätigungsanalyse für ein anderes Untersuchungsamt untersucht. Die Ergebnisse der Futtermitteluntersuchungen werden separat in Teil V (Futtermittel) dargestellt. Die Humanproben wurden für die internationale WHO-Studie zu Gehalten von Dioxinen, PCBs und anderen persistenten Organochlorkontaminanten in Humanmilch in Zuständigkeit als WHO-Referenzlabor analysiert.

Bei allen Lebensmitteln wurden zusätzlich zu den Dioxinen auch die dioxinähnlichen PCB bestimmt. Bei den Futtermitteln wurde bei 25 Proben zusätzlich auch der Gehalt an dioxinähnlichen PCB ermittelt.

Die weitaus meisten der 488 Lebensmittelproben zeigten die auch in früheren Jahren für die jeweiligen Matrices festgestellten Dioxingehalte. Auch die Gehalte an dioxinähnlichen PCB lagen

überwiegend im Bereich der bereits vorliegenden Daten aus den vorangegangenen Jahren. Besondere Programme waren die Untersuchung von Kindernahrungsmitteln, die Untersuchungen im Rahmen des Filder-Programmes und die Untersuchung von Dorschlebern.

Kindernahrungsmittel

Im Rahmen eines Monitoring-Projektes wurden 20 Säuglings- und Kleinkindernahrungsmittel auf Dioxine und dioxinähnliche PCB untersucht. Für Säuglings- und Kindernahrungsmittel, wie auch ganz allgemein für Fertiggerichte, gibt es zurzeit keine Höchstgehalte. Auch für Gemüse und Getreide als Hauptbestandteile der überwiegenden Anzahl der Proben sind bis jetzt nur Auslösewerte festgelegt. Sie können jedoch in diesem Fall als Orientierungspunkt dienen. Ein Vergleich mit den Auslösewerten für Obst, Gemüse und Getreide von 400 pg WHO-PCDD/F-TEQ/kg Frischgewicht und 200 pg WHO-PCB-TEQ/kg Frischgewicht zeigt, dass die Gehalte an Dioxinen und dioxinähnlichen PCB in den untersuchten Säuglings- und Kindernahrungsmitteln erfreulich gering sind.

Milch und Milchprodukte

Insgesamt 147 Proben von Milch und Milchprodukten wurden auf Dioxingehalte untersucht. Alle Proben liegen unterhalb der zulässigen Höchstmenge von 3 pg WHO-PCDD/F-TEQ/g Fett und dem Auslösewert von 2 pg WHO-PCDD/F-TEQ/g Fett. Ergänzend wurden auch die Gehalte der dioxinähnlichen PCB und der Summe aus den Dioxinen und den dioxinähnlichen PCB bestimmt. Der Beitrag der dioxinähnlichen PCB zu den Gesamt-TEQ ist bei Milch und Milchprodukten etwa doppelt so hoch wie der Beitrag „nur“ der Dioxine. Seit 4. November 2006 gilt neben dem Dioxinhöchstgehalt auch ein Gesamthöchstgehalt für die Summe aus Dioxinen und dioxinähnlichen PCB von 6 pg WHO-PCDD/F-PCB-TEQ/g Fett. Eine separate Höchstmenge nur für die dioxinähnlichen PCB wurde nicht festgelegt, sondern nur ein Auslösewert von 2 pg WHO-PCB-TEQ/g Fett. Die nachfolgende Tabelle stellt die Untersuchungsergebnisse des Gesamt-Dioxin-Gehaltes (in pg WHO-PCDD/F-PCB-TEQ/g Fett) dar.

Produkt	Probenzahl	Niedrigster Wert	Median	Mittelwert	Höchster Wert
Milch	61	0,68	1,06	1,16	2,20
Butter	38	0,52	0,90	0,90	1,26
Joghurt, Sahne	20	0,70	1,09	1,06	1,38
Käse	28	0,47	0,89	1,00	2,86

Tabelle: Übersicht über Ergebnisse der Untersuchungen auf Dioxine und dioxinähnliche PCB in Milch und Milchprodukten (Angaben in pg WHO-PCDD/F-PCB-TEQ/g Fett)

	WHO-PCDD/F-PCB-TEQ	WHO-PCB-TEQ	WHO-PCDD/F-TEQ
Anzahl	20	20	20
Minimum	4,50	2,02	0,88
Median	11,7	8,47	3,28
Mittelwert	15,2	10,0	5,17
95 % - Perzentil	29,9	29,7	20,2
Maximum	39,8	19,7	20,2

Tabelle: Übersicht über Ergebnisse der Untersuchungen von Säuglings- und Kleinkindernahrungsmitteln auf Dioxine und dioxinähnliche PCB (Angaben in pg / kg Frischgewicht)

	Dorschleber			Dorschleberöl		
	WHO-PCDD/F-PCB-TEQ	WHO-PCB-TEQ	WHO-PCDD/F-TEQ	WHO-PCDD/F-PCB-TEQ	WHO-PCB-TEQ	WHO-PCDD/F-TEQ
Anzahl	25	25	25	25	25	25
Minimum	6,90	5,22	1,15	19,3	15,7	3,06
Median	33,0	26,2	7,27	96,8	75,9	20,4
Mittelwert	35,6	27,4	8,16	99,4	77,3	22,1
95% - Perzentil	67,6	51,1	16,7	175,1	132,1	40,7
Maximum	76,5	63,9	17,3	194,0	158,0	43,5

Tabelle:
Übersicht über Ergebnisse der Untersuchung auf Dioxine und dioxinähnliche PCB von Dorschleber (Angaben in pg/g Frischgewicht) und Dorschleberöl (Angaben in pg/g Fett)

Dorschleber

Insgesamt 25 Dorschleberkonservenproben wurden auf Dioxine und dioxinähnliche PCB untersucht. Zur Untersuchung wurde die Dorschleber in einem Sieb vom Fett getrennt. Aus lebensmittelrechtlichen Gründen wurden dann jeweils die abgetropfte Leber und das Abtropföl separat untersucht. Eine Übersicht über die Gehalte an Dioxinen und dioxinähnlichen PCB sowie der Summe gibt die obige Tabelle sowohl für die Leber als auch für das abgetropfte Öl wieder.

Die Werte für Fischleber sind unter Berücksichtigung von speziellen Regelungen für kombinierte Nomenklaturcodes (KN-Codes) mit dem Höchstgehalt von 4,0 pg WHO-PCDD/F-TEQ/g Frischgewicht für Muskelfleisch von Fischen und Fischereierzeugnissen zu vergleichen. Ab November 2006 wurde zusätzlich ein Höchstgehalt für die Summe aus Dioxinen und dioxinähnlichen PCB von 8,0 pg WHO-PCDD/F-PCB-TEQ/g festgelegt.

Das abtropfende Öl, in dem das Produkt eingelegt ist oder das beim Herstellungsprozess (z. B. durch Erhitzen der sehr fetthaltigen Fischleber) ausgetreten ist, ist zwar nicht das primär vorgesehene Verzehrserzeugnis, kann allerdings nach vernünftigem Ermessen bei Verzehr der Dorschleber nicht vollständig entfernt werden. Somit kann es als Lebensmittel angesehen werden, für das die Höchstgehalte für Öle von Meerestieren (Fischöl, Fischleberöl und andere Öle von Meerestieren für den menschlichen Verzehr) gelten, nämlich 2,0 pg/WHO-PCDD/F-TEQ/g Fett bei Dioxinen und

zusätzlich ab November 2006 10 pg WHO-PCDD/F-PCB-TEQ/g Fett für die Summe aus Dioxinen und dioxinähnlichen PCB. Diese festgesetzten Höchstmengen werden sowohl bei

Bezug auf das Produkt als auch auf das abtropfende Öl von fast allen Produkten überschritten, teilweise in erheblichem Umfang.



Gesundheitliche Bewertung

Um eine gesundheitliche Bewertung vornehmen zu können, wurde bei allen 25 Proben die Aufnahme an Dioxinen und dioxinähnlichen PCB durch Verzehr von 100 g Dorschleber (Abtropfgewicht) für eine 60 kg schwere Person berechnet. Die international harmonisierten duldbaren Aufnahmen für Dioxine und dioxinähnliche PCB liegen bei 70 pg WHO-TEQ/kg Körpergewicht und **Monat** (Joint FAO/WHO Expert Committee on Food Additives; JECFA) bzw 14 pg WHO-TEQ/kg Körpergewicht und **Woche** (EU Scientific Committee on Food; SCF). Diese Werte gelten für die Summe der beiden Schadstoffgruppen und entsprechen umgerechnet auf die duldbare **tägliche** Aufnahme einem Wert von etwa 2 pg WHO-TEQ/kg KGW. Die durchschnittliche tägliche Aufnahme der deutschen Bevölke-

rung liegt etwa bei 1–2 pg WHO-TEQ/kg Körpergewicht und Tag. Durch den Verzehr von 100 g Dorschleber würde bei den untersuchten 25 Proben im Mittel für einen 60 kg schweren Menschen eine Aufnahme zwischen etwa 12 und 126 pg WHO-PCDD/F-PCB-TEQ/kg KGW resultieren. Das bedeutet, dass bei der Dorschleber mit der geringsten Belastung die duldbare tägliche Aufnahme etwa um das 6fache überschritten wird, während bei der höchstbelasteten Probe diese duldbare tägliche Aufnahme etwa um Faktor 60 überschritten wird. Im Mittel wird die duldbare Aufnahme durch Verzehr von 100 g Dorschleber etwa um das 30fache überschritten und damit durch den einmaligen Verzehr dieser Menge an Dorschleber bereits die duldbare monatliche Dosis in etwa ausgeschöpft.

Filderprogramm

Die Filderebene nahe Stuttgart ist mit ihren besonders fruchtbaren Lössböden sehr gut für die landwirtschaftliche Erzeugung geeignet, was eine intensive landwirtschaftliche Nutzung zur Folge hat. Angebaut wird neben dem bekannten Filderkraut auch vermehrt Gemüse (hauptsächlich Salat) zur Versorgung der Region. Aufgrund der Nähe zum Flughafen Stuttgart und zur Autobahn A 8 bzw. zur Bundesstraße B 27 wird für das Gebiet der Fildern immer wieder die Frage nach einer besonderen Belastungssituation gestellt. Ist die Belastung durch Schadstoffe von Auto- und Flugverkehr bei Gemüse von den Fildern möglicherweise höher als die übliche Hintergrundbelastung bei Gemüse aus anderen Regionen? Vor diesem Hintergrund wurde ein Monitoringprogramm zur Feststellung der Belastung von Filderkraut mit verschiedenen Kontaminanten, unter anderem mit Dioxinen und PCB, durchgeführt.

Insgesamt wurden 6 Pflanzenproben aus dem Anbaugebiet „Fildern“ zur Untersuchung auf Dioxine und dioxinähnliche PCB angeliefert: 3 Salatproben (mit großflächigen Blättern, an denen luftgetragene Emissionen adsorbiert werden können), und 3 Krautproben. Bei den Krautpflanzen wurden innere und äußere Blätter getrennt untersucht, um festzustellen, ob nach Abtrennen der äußeren Blätter die Dioxingehalte abgesenkt werden. Die Ergebnisse sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt.

Derzeit gibt es für pflanzliche Lebensmittel weder gültige Höchstgehalte für Dioxine noch für dioxinähnliche PCB. Dagegen wurden durch Kommissionsempfehlung Auslösewerte für Dioxi-

ne von 0,4 ng WHO-PCDD/F-TEQ/kg Erzeugnis und für dioxinähnliche PCB von 0,2 ng WHO-PCB-TEQ/kg Erzeugnis festgesetzt. Ein Vergleich dieser Auslösewerte mit den im Rahmen des Filderkraut-Projektes erhaltenen Werten (Maxima: 0,009 ng WHO-PCDD/F-TEQ/kg Erzeugnis bzw. 0,021 ng WHO-PCB-TEQ/kg Erzeugnis) zeigt, dass die Auslösewerte um mehr als das Zehnfache über den erhaltenen Maximalgehalten liegen. Somit sind die vorliegenden pflanzlichen Lebensmittel bezüglich der Gehalte an Dioxinen und dioxinähnlichen PCB aus lebensmittelrechtlicher Sicht nicht zu beanstanden und geben keine Hinweise auf möglicherweise erhöhte Gehalte an Dioxinen oder dioxinähnlichen PCB.

Ein Vergleich der Dioxingehalte der Filderkrautproben mit den in den Jahren 1993 bis 2001 untersuchten Gehalten in bodennahen Blattgemüse außer Grünkohl (wie Mangold, Kopfsalat, Lauch, Lollo Rosso, Eissalat, Eichblattsalat, Endiviensalat, Zuckerrhut, Weisskraut, Wirsing, Eisbergsalat) aus unbelasteten Gebieten (Mittelwert von 53 Proben: 0,008 ng WHO-PCDD/F-TEQ/kg Erzeugnis; Maximum: 0,047 ng WHO-

PCDD/F-TEQ/kg Erzeugnis) zeigt, dass die Dioxingehalte der untersuchten Pflanzen im unteren Bereich der üblichen Hintergrundbelastung liegen. Für die **dioxinähnlichen PCB** liegen bis jetzt noch keine repräsentativen Daten für bodennahes Blattgemüse vor. Ein Vergleich der Gehalte der Filderproben an dioxinähnlichen PCB mit denen von bodennahem Blattgemüse aus dem Jahr 2005 (Mittelwert von 14 Proben: 0,004 ng WHO-PCB-TEQ/kg Erzeugnis; Maximum: 0,007 ng WHO-PCB-TEQ/kg Erzeugnis) zeigt, dass diese in den Filderproben ebenfalls in derselben Größenordnung liegen.

Die separate Untersuchung der äußeren Blätter bei 3 Proben zeigte die auch aus anderen Studien bekannte Tendenz von leicht höheren Gehalten an Dioxinen und dioxinähnlichen PCB in den äußeren Hüllblättern im Vergleich zu den inneren Blättern.

Tabelle:
Übersicht über Ergebnisse der Untersuchung von pflanzlichen Lebensmitteln aus der Filderebene auf Dioxine und dioxinähnliche PCB
(Angaben in ng/kg Frischgewicht)

	WHO-PCDD/F-PCB-TEQ	WHO-PCB-TEQ	WHO-PCDD/F-TEQ
Anzahl	9	9	9
Minimum	0,007	0,005	0,001
Median	0,012	0,006	0,003
Mittelwert	0,014	0,011	0,003
95 % - Perzentil	0,025	0,021	0,007
Maximum	0,026	0,021	0,009

