

## Industrie- und umweltbedingte Kontaminanten

### Dioxine und dioxinähnliche PCB

#### Was sind Dioxine?

Unter dem Begriff Dioxine werden 210 chemische Verbindungen mit ähnlicher Struktur zusammengefasst: 75 **polychlorierte Dibenzo-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 dioxin-ähnliche 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 hat für 4 non-ortho und 8 mono-ortho PCB Toxizitätsäquivalenzfaktoren (TEF) festgesetzt. Seit 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.

#### Untersuchungsergebnisse in der Übersicht

Im Jahr 2007 wurden insgesamt 565 Proben auf Dioxine untersucht, hiervon 420 Lebensmittel, 119 Futtermittel, 22 Grasproben (im Rahmen eines Referenzmessprogrammes) und 4 Humanproben. Bei 404 Lebensmitteln und 48 Futtermitteln wurden zusätzlich zu den Dioxinen auch die dioxin-ähnlichen PCB bestimmt. Die Ergebnisse der Futtermitteluntersuchungen werden separat in Kapitel VI *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.

Die weitaus meisten der 420 Lebensmittelproben zeigten die schon 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 Rindfleisch und die Untersuchung von Dorschlebern im Rahmen des Öko- bzw. Lebensmittel-Monitorings. Darüber hinaus wurden mehrere Verdachtsproben Guarkernmehl und daraus hergestellte Erzeugnisse in Zusammenhang mit einem Kontaminationsfall sowie Lebens- und Futter-

mittelproben, die in unmittelbarer Umgebung eines Großbrandes erhoben wurden, untersucht.

#### Milch und Milchprodukte

Insgesamt 119 Planproben Milch und Milchprodukte wurden 2007 auf Dioxine und dioxinähnliche PCB untersucht. Alle ermittelten Gehalte lagen unterhalb der zulässigen Höchstmenge von 3 pg WHO-PCDD/F-TEQ/g Fett für Dioxine und von 6 pg WHO-PCDD/F-PCB-TEQ/g Fett für die Summe aus Dioxinen und dioxinähnlichen PCB. Auch die Auslösewerte von 2 pg WHO-PCDD/F-TEQ/g Fett für Dioxine und von 2 pg WHO-PCB-TEQ/g Fett



für dioxinähnliche PCB wurden von allen Proben unterschritten.

Die nachfolgende Tabelle stellt die Gesamt-Dioxin-Gehalte der untersuchten Milch und Milchprodukte (ohne einen Fruchtjoghurt, der mit einer Fruchtzubereitung hergestellt wurde, die kontaminiertes Guarkernmehl enthielt) zusammen. Der Beitrag der dioxin-ähnlichen PCB zu den Gesamt-TEQ ist bei Milch und Milchprodukten etwa doppelt so hoch wie der Beitrag „nur“ der Dioxine.

#### Fleisch – insbesondere Rind- und Kalbfleisch

Im Jahr 2007 wurden insgesamt 85 Fleischproben, davon 45 Rind- und Kalbfleischproben, auf Dioxine und zusätzlich auf dioxinähnliche PCB untersucht. Die Tabelle auf der Folgeseite stellt die Ergebnisse von 42 Rind- und Kalbfleischproben (ohne drei in Zusammenhang mit erhöhten Gehalten an dioxinähnlichen PCB untersuchte Nachproben) zusammen.

Alle 42 Proben wiesen Gehalte unterhalb des für Dioxine zulässigen Höchstgehaltes von 3 pg WHO-PCDD/F-TEQ/g Fett und des Auslösewertes von 1,5 pg WHO-PCDD/F-TEQ/g Fett auf. Der gemeinsame Höchstgehalt von 4,5 pg WHO-PCDD/F-PCB-TEQ/g Fett für die Summe aus Dioxinen, Furanen und dioxinähnlichen PCB wurde lediglich von einer Probe Rinderfett überschritten.



Ursächlich hierfür war ein erhöhter Gehalt an dioxinähnlichen PCB. Bei einem Mittelwert von 1,52 pg WHO-PCB-TEQ/g Fett (Bereich 0,19 – 7,7) für dioxinähnliche PCB in den Rind- und Kalbfleischproben wird deutlich, dass der Auslösewert von 1 pg WHO-PCB-TEQ/g Fett von der Mehrzahl der Proben nicht eingehalten wird. Die Fragestellung, ob erhöhte PCB-Gehalte insbesondere in Rind- und Kalbfleisch aus Freilandhaltung gefunden werden,

da diese Tiere zusätzlich zur Aufnahme über Futtermittel auch Dioxine und dioxinähnliche PCB aus dem Boden aufnehmen können, konnte anhand der vorliegenden Informationen nicht abschließend geklärt werden.

\* (WHO-PCDD/F-PCB-TEQ)

\*\* Angaben in pg/g Fett

**Hühnereier**

Insgesamt wurden 115 Hühnereiprüfungen auf Dioxine, davon 114 zusätzlich auf dioxinähnliche PCB untersucht. Insgesamt überschritten 2 Eiprüfungen den Grenzwert von 6 pg WHO-PCDD/F-PCB-TEQ/g Fett für die Summe aus Dioxinen und dioxinähnlichen PCB, zwei den Auslösewert für Dioxine von 2 pg WHO-PCDD/F-TEQ/g Fett und neun den Auslösewert für dioxinähnliche PCB von 2 pg WHO-PCB-TEQ/g Fett.

Die folgende Tabelle stellt, sofern bekannt, die Gehalte der Proben differenziert nach Haltungsform der Hühner dar: 10 Proben stammen aus Käfighaltung, 31 aus Bodenhaltung und 50 aus Freilandhaltung. Alle Überschreitungen von Höchstgehalten sowie Auslösewerten wurden von Eiern aus Freilandhaltung verursacht. Ein Vergleich der Mittelwerte und Mediane der Proben zeigt, dass Eier aus Freilandhaltung für diese statistischen Kenndaten deutlich höhere Werte als Eier aus Käfig- und Bodenhaltung aufwiesen.

Produkt	Probenzahl	Niedrigster Wert	Median	Mittelwert	Höchster Wert
Milch	54	0,71	1,10	1,14	1,73
Butter	30	0,23	0,97	1,00	1,71
Joghurt, Sahne	19	0,67	1,06	1,04	1,58
Käse	16	0,76	1,18	1,23	2,15

**Tabelle:**  
Dioxine und dioxinähnliche PCB in Milch und Milchprodukten  
\*/\*\*

	WHO-PCDD/F-PCB-TEQ	WHO-PCB-TEQ	WHO-PCDD/F-TEQ
Anzahl	42	42	42
Minimum	0,34	0,19	0,07
Median	1,45	1,08	0,30
Mittelwert	1,86	1,52	0,33
Maximum	8,36	7,70	0,88

**Tabelle:**  
Dioxine und dioxinähnliche PCB in Rind- und Kalbfleisch \*\*

Haltungsform	WHO-PCDD/F-PCB-TEQ			WHO-PCB-TEQ			WHO-PCDD/F-TEQ		
	Käfig	Boden	Freiland	Käfig	Boden	Freiland	Käfig	Boden	Freiland
Anzahl	10	30	50	10	30	50	10	31	50
Minimum	0,30	0,20	0,26	0,19	0,12	0,13	0,06	0,08	0,13
Median	0,59	0,67	1,01	0,32	0,40	0,65	0,19	0,19	0,38
Mittelwert	0,70	0,88	1,99	0,37	0,51	1,34	0,34	0,37	0,65
Maximum	2,00	3,86	10,4	0,75	2,00	9,04	1,45	1,86	3,40

**Tabelle:**  
Dioxine und dioxinähnliche PCB in Hühnereiern differenziert nach Haltungsform \*\*

### Dorschleber

Dorschleberkonserven zeigten bei einem 2006 durchgeführten Lebensmittel-Monitoring oftmals auffallende Gehalte an Dioxinen und PCB. Obwohl es sich bei Dorschleber nur um ein Nischenerzeugnis handelt, besteht aufgrund der wiederholt festgestellten erhöhten Gehalte Handlungsbedarf.

Zur Überprüfung, ob die verantwortlichen Betriebe und Inverkehrbringer ihrer Sorgfaltspflicht zur Minderung der Kontaminantengehalte nachgekommen sind, wurden im Berichtsjahr 11 weitere Dorschleberkonserven untersucht. In Ermangelung eines separaten Höchstwertes für Dorschleber erfolgten Beanstandungen in Deutschland bisher auf unterschiedliche Weise:

- Beanstandung der Fischleber über das KN-System nach den für Fischleber (Muskelfleisch von Fisch und Fischereierzeugnisse sowie deren Verarbeitungserzeugnisse) festgesetzten Höchstgehalten von 4 pg WHO-PCDD/F-TEQ/g Frischgewicht und von 8 pg WHO-PCDD/F-PCB-TEQ/g Frischgewicht;
- Beanstandung des abtropfenden Öls über die für Fischöl (2 pg WHO-PCDD/F-TEQ/g Fett und 10 pg WHO-PCDD/F-PCB-TEQ/g Fett) bzw. für pflanzliches Öl (0,75 pg WHO-PCDD/F-TEQ/g Fett und 1,5 pg WHO-PCDD/F-PCB-TEQ/g Fett) gültigen Höchstgehalte.

Daher wurden jeweils die abgetropfte Leber und das Abtropföl separat untersucht. Die folgende Tabelle gibt die Gehalte an Dioxinen und dioxinähnlichen PCB sowie deren Summe für die Leber sowie für das abgetropfte Öl wieder.

Sowohl bei Bezug auf das Produkt als auch auf das abtropfende Öl werden die Höchstgehalte von den meisten Erzeugnissen überschritten, teilweise in erheblichem Umfang. Um zukünftig eine einheitliche Beurteilung zu gewährleisten, hat die Kommission eine speziell für Fischleber und ihre Verarbeitungsprodukte gültige Höchstmenge von 25 pg WHO-PCDD/F-PCB-TEQ/g Frischgewicht vorgeschlagen.

#### Tabelle:

Dioxine und dioxinähnliche PCB in Dorschleber (Angaben in pg/g Frischgewicht) und Dorschleberöl (Angaben in pg/g Fett)

	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	11	11	11	11	11	11
Minimum	6,31	5,00	1,31	11,9	9,71	2,16
Median	37,4	30,8	6,63	105,8	87,8	18,0
Mittelwert	38,3	31,0	7,30	103,5	85,1	18,4
Maximum	84,6	67,9	16,7	215,3	178,2	37,1

### Untersuchungen in Zusammenhang mit einem Großbrand

Bei einem Großbrand im August 2007 verbrannten große Mengen an Haushalts- und Autoschrott. Eine Rauchwolke breitete sich über die dortigen Wiesen, Obst- und Gemüsegärten aus. Eine Kontamination u. a. mit Dioxinen sowie dioxinähnlichen PCB war somit nicht auszuschließen.

Neben 11 Grasproben der angrenzenden Wiesen (siehe Kapitel VI *Futtermittel*) wurden auch 3 Proben Gemüse untersucht. Die ermittelten Gehalte an Dioxinen und dioxinähnlichen PCB in den Gemüseproben lagen im Bereich der üblichen niedrigen bis mittleren Hintergrundbelastung für bodennahe Früchte bzw. bodennahes Blattgemüse.

*Frau Wahl, CVUA Freiburg*



### Verunreinigung von Guarkernmehl aus Indien mit Pentachlorphenol (PCP) und Dioxin

Im Juli informierte die EU-Kommission die Mitgliedstaaten über eine erhebliche Kontamination von Guarkernmehl mit Pentachlorphenol (PCP) und Dioxinen. In diesem Zusammenhang wurden der Kommission von verschiedenen Laboratorien Untersuchungsergebnisse berichtet, deren Zuverlässigkeit fragwürdig war. Die Daten waren im Rahmen der betrieblichen Eigenkontrolle der Hersteller bestimmt worden. Die daraus errechneten Korrelationsfaktoren zwischen PCP- und Dioxingehalten wiesen daher beträchtliche Schwankungen auf.

Zur Unterstützung der Kommission wurden vom EU-Referenzlabor (CRL) für „Dioxine und PCB in Lebensmitteln und Futtermitteln“ in Freiburg und dem CRL für „Pestizide mit Einzelnachweisverfahren“ in Stuttgart 12 Proben Guarkernmehl zur Überprüfung der von Privatlaboratorien berichteten Ergebnisse und 4 Proben Guarkernmehl zur Identifizierung der Kontaminationsquelle untersucht.



**Chronologie**

**25.07.2007**

Erste Meldung im EU-Schnellwarnsystem (RASFF) zu einer Probe Guarkernmehl, in der im Rahmen der betrieblichen Eigenkontrolle 406 pg/g Dioxine und 4 mg/kg PCP nachgewiesen wurden. Es erfolgte ein freiwilliger Rückruf bei den Kunden. Belastetes Guarkernmehl wurde neben Türkei, Australien und anderen EU-Mitgliedstaaten auch an deutsche Firmen in 8 verschiedenen Bundesländern (insgesamt 14 Betriebe) geliefert. Die betroffenen Mitgliedstaaten werden aufgefordert, Guarkernmehle und Produkte, die Guarkernmehl enthalten, auf Dioxine und PCP zu untersuchen und sämtliche Ergebnisse unverzüglich an die EU zu melden.

**27.07.2007**

Lebensmittelüberwachung in Baden-Württemberg entnimmt erste Proben: 12 Proben Guarkernmehle sowie Fruchtzubereitungen, bei denen Guarkernmehl verarbeitet wurde; Aufgabenteilung: Dioxinbestimmungen erfolgen am CVUA Freiburg und PCP-Analytik wird am CVUA Stuttgart durchgeführt.

**ab 01.08.2007**

Die Presse berichtet über das Thema, z. B.:  
 01.08 Focus: „Dioxin in deutschem Joghurt“  
 07.08 ZDF heute Magazin: „Fieberhafte Suche nach Dioxin in Lebensmitteln“  
 08.08. Welt: Konzentrat für Eis und Joghurt mit Gift belastet

**01.08.2007**

Das CVUA Stuttgart entwickelt und validiert eine Methode zur PCP-Bestimmung in Guarkernmehl. Diese wird auf der Homepage des CRL for Single Residue Methods veröffentlicht ([www.crl-pesticides.eu](http://www.crl-pesticides.eu)).

**03.08.2007**

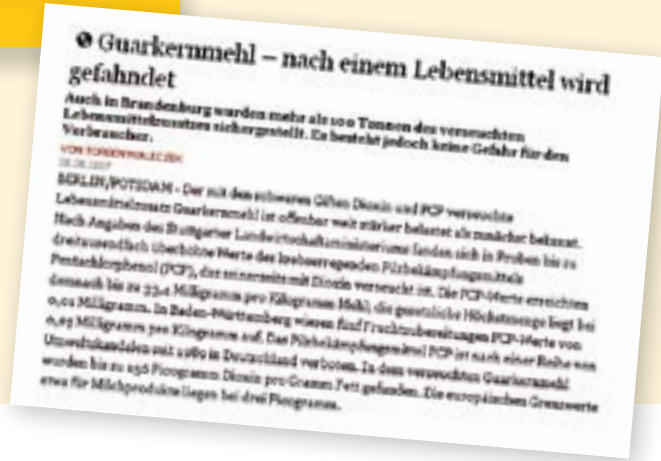
Erste PCP-Ergebnisse aus Baden-Württemberg werden an die EU übermittelt: In allen 4 untersuchten Guarkernmehlproben aus Indien konnten PCP-Gehalte über 2 mg/kg nachgewiesen werden. Bei einer Probe mit Ursprungsland Spanien war PCP nicht nachweisbar.

**08.08.2007**

Pressemitteilung des MLR: „Erste Laborergebnisse der baden-württembergischen Lebensmittelüberwachung bestätigen die Verunreinigung eines Verdickungsmittels mit Pentachlorphenol (PCP) und Dioxinen/keine Gesundheitsgefahr für den Verbraucher“ ([www.mlr.baden-wuerttemberg.de](http://www.mlr.baden-wuerttemberg.de) > Service > Presse-service > Pressemitteilungen > Pressemitteilung 180/2007)



Basierend auf diesen Ergebnissen und umfangreichen von der Kommission zur Verfügung gestellten Daten wurden Korrelationsfaktoren zwischen PCP- und Dioxingehalten abgeleitet. Aus dieser Evaluierung konnte die Schlussfolgerung gezogen werden, dass Guarkernmehl mit PCP-Gehalten unterhalb von 0,01 mg/kg auch keine unzulässigen Gehalte an Dioxinen aufweist.



### Bilanz bis September 2007

39 amtliche Proben wurden auf PCP untersucht. In 9 von 31 (29 %) Guarkernmehlen bzw. Verdickungsmittelmischungen, die Guarkernmehl beinhalten, wurden PCP-Gehalte über 0,01 mg/kg nachgewiesen und die Proben als nicht verkehrsfähig beurteilt. In 7 von 8 untersuchten Fruchtzubereitungen, die Guarkernmehl enthielten, war PCP nachweisbar.

### Hintergrundinformation

Bei **Guarkernmehl** handelt es sich um ein Verdickungsmittel, das aus der Guarbohne gewonnen wird. Indien produziert ca. 80 % der gesamten Weltproduktion. Guarkernmehl ist als Lebensmittelzusatzstoff zugelassen und wird als Verdickungsmittel, Emulgator, Bindemittel und Geliermittel bei der Herstellung einer großen Anzahl von Lebensmitteln (z. B. in Fruchtzubereitungen, Joghurt, Getränken, Suppen) sowie auch im Non-Food-Bereich eingesetzt. In der Zutatenliste auf Lebensmittelverpackungen wird es mit dem Kürzel E 412 angegeben.

**Pentachlorphenol** ist ein krebserregendes Pilzbekämpfungsmittel dessen Anwendung seit 1989 in Deutschland verboten ist. Die Höchstmenge für PCP ist bisher nicht EU-harmonisiert. In Deutschland gilt für Guarkernmehl eine Höchstmenge von 0,01 mg/kg.

#### Mögliche Ursache der Kontamination von Guarkernmehl mit PCP und Dioxinen:

Es ist einerseits denkbar, dass PCP bei der Urproduktion der Guarbohnen angewendet wurde und das eingesetzte PCP seinerseits mit Dioxinen kontaminiert war. Wahrscheinlicher ist jedoch, dass Guarkernmehl, das für technische Anwendungen mit PCP behandelt war, Guarkernmehl für Lebensmittelzwecke zugemischt bzw. entsprechend umdeklariert wurde.

Die Kontamination wurde im Rahmen einer Eigenkontrolle eines Guarkernmehl verarbeitenden Betriebs im Juli 2007 entdeckt. Ein tschechisches Labor hatte hier erhöhte Dioxin- und PCP-Gehalte in Guarkernmehl einer Firma aus Indien nachgewiesen.

Daher durften diese Fruchtzubereitungen nicht mehr für die Herstellung von Joghurt verwendet werden.

In einer Probe Fruchtjoghurt wurde ein gesicherter Gehalt an Pentachlorphenol (PCP) von 0,0013 mg/kg nachgewiesen. Es lag hier der Verdacht vor, dass bei der Herstellung des Fruchtjoghurts eine Fruchtzubereitung verwendet wurde, die mit PCP-haltigem Guarkernmehl hergestellt worden war. Mit der Annahme von 10 % Fruchtzubereitung im Joghurt und einem Anteil von 1 % Guarkernmehl in der Fruchtmasse wurde mit dem Gehalt von 0,0013 mg PCP/kg Fruchtjoghurt ein PCP-Gehalt von 1,3 mg/kg für die Zutat Guarkernmehl berechnet. Damit lag der PCP-Gehalt im Guarkernmehl gesichert über der Höchstmenge von 0,01 mg/kg.

Alle Proben mit positiven PCP-Befunden sowie einige „PCP-freie“ Proben wurden zusätzlich auf Dioxine sowie teilweise auf dioxin-ähnliche PCB untersucht: 12 Guarkernmehle, drei Eisbindemittel, drei Fruchtzubereitungen und eine Probe Fruchtjoghurt. Der Fruchtjoghurt wies einen Dioxingehalt von 1,83 pg WHO-PCDD/F-TEQ/g Fett auf, der zwar unterhalb des gültigen Auslösewertes von 2 pg WHO-PCDD/F-TEQ/g Fett, jedoch deutlich oberhalb der bei Milchprodukten üblichen unauffälligen Hintergrundbelastung lag.

In den 12 Proben Guarkernmehle wurden Dioxingehalte von 0,012 bis 498 pg WHO-PCDD/F-TEQ/g Produkt nachgewiesen; der Median lag bei 5,97 und der Mittelwert bei 94,5 pg WHO-PCDD/F-TEQ/g Produkt. Da keine spezielle Höchstmenge für Dioxingehalte in Guarkernmehl festgesetzt wurde, leitete die Kommission folgende rechtliche Bewertung ab:

Um die übliche Dioxin-Hintergrundbelastung auch bei Guarkernmehl abzuschätzen, wird auf die Datenlage bei anderen pflanzlichen Lebensmitteln verwiesen. Dazu wird der Höchstgehalt für Dioxine in pflanzlichen Ölen und Fetten von 0,75 pg WHO-PCDD/F-TEQ/g Fett sowie der Auslösewert für Obst, Gemüse und Getreide von 0,4 pg WHO-PCDD/F-TEQ/g Produkt herangezogen. Aus der Kombination dieser beiden vorliegenden Regelungen leitete die EU-Kommission ab, dass Guarkernmehle mit Dioxingehalten über 0,75 pg WHO-PCDD/F-TEQ/g Produkt als nicht akzeptabel hoch kontaminiert angesehen werden. Guarkernmehl wird Lebensmitteln als Zusatzstoff nur in Mengen unter 2 % zugesetzt. Daher waren die Gehalte an PCP und Dioxinen, die möglicherweise in Endprodukten enthalten waren, trotz der teilweise sehr hohen Gehalte im Guarkernmehl für den Verbraucher nicht gesundheitsgefährdend.

### Inspektionsbesuch des Europäischen Lebensmittel- und Veterinärarnamtes in Indien 05. bis 11.10.2007

Auszug aus dem Bericht über den Inspektionsbesuch GD(SANCO)/2007/7619-RS DE: „Die Ursache des Kontaminationsvorfalls konnte bis heute nicht eindeutig belegt werden. Die einzig denkbare und bekannte Quelle einer hohen Kontamination ist die industrielle Nutzung großer Mengen von PCP-Na bei der Guargummi-Herstellung und die anschließende Nutzung industriellen Guargummis für Lebensmittelzwecke oder die Kreuzkontamination aufgrund einer mangelhaften Trennung der beiden Verfahren.“

*Herr Dr. Schüle, CVUA Stuttgart,  
Frau Dr. Kypke und Frau Wahl,  
CVUA Freiburg* ◆