

Dioxin-Referenzmessprogramm

Untersuchungen von Grünlandaufwuchsproben
aus Baden-Württemberg

auf Dioxine/Furane, dioxinähnliche PCB und Indikator-PCB

Chemisches und Veterinäruntersuchungsamt Freiburg

Katharina Djuchin, Kerstin Wahl, Dr. Alexander Schächtele, Dr. Rainer Malisch



Dioxinlabor des CVUA Freiburg

- Seit 1991: Dioxinlabor für RB Freiburg
Untersuchung von Lebensmitteln und Umweltproben
- Seit 1996: Zentrallabor der amtlichen Lebensmittelüberwachung in Baden-Württemberg
- Seit 1996: Referenzlabor der Weltgesundheitsorganisation (WHO)
verschiedene Studien mit Humanmilchproben
- **Seit 2001: Zentrallabor der amtlichen Futtermittelüberwachung in Baden-Württemberg**
- Seit 2006: Europäisches Referenzlabor für Dioxine und PCB in Lebensmitteln und Futtermitteln (EU-RL)



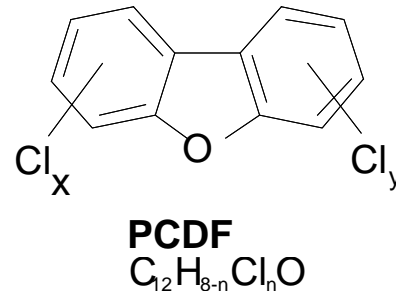
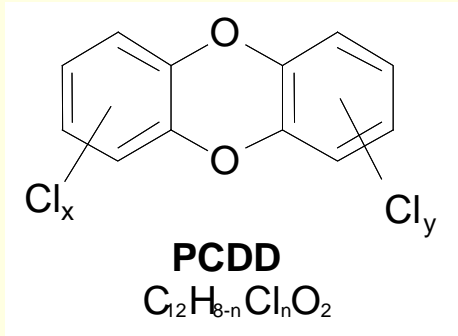
Allgemeines zu Dioxinen/PCB



Was sind Dioxine/PCB?

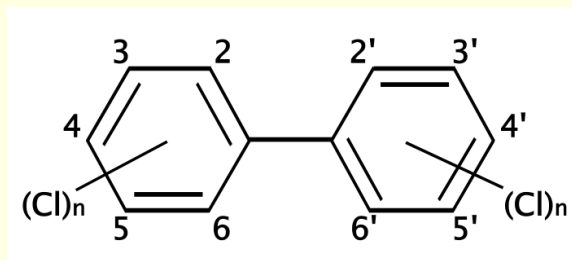
Gruppe von giftigen organischen Verbindungen:

- Polychlorierte Dibenzo-p-dioxine (PCDD) und Dibenzofurane (PCDF)



Insgesamt 210
mögliche Kongenere,
davon 17 toxikologisch
relevant

- Bestimmte polychlorierte Biphenyle mit dioxin-ähnlichen Eigenschaften (dl-PCB)



Insgesamt 209
mögliche Kongenere,
davon 12 mit dioxin-
ähnlichen Eigenschaften

Bewertung von Summenparametern

- **Toxizitätsäquivalente (TEQ)** = Konsens-Werte zur Abschätzung der Größenordnung der relativen Wirksamkeit von Verbindungen für Substanzen mit ähnlicher Struktur wie 2,3,7,8-TCDD
 - WHO-PCDD/F-TEQ
 - WHO-PCB-TEQ
 - WHO-PCDD/F-PCB-TEQ
- **Summe aus 6 Indikator-PCB**



Dioxin- Referenzmessprogramm



Dioxin-Referenzmessprogramm

- 1991: Beschluss in der 37. Umweltministerkonferenz
- Beauftragung Bund/Länderarbeitsgruppe Dioxine
→ UAG „Dioxin-Referenzmessprogramm“
- bundesweit koordinierte Messungen an repräsentativen Standorten über einen langjährigen Zeitraum
- Untersuchung verschiedener Indikatormedien (u.a. LM, FM, Boden) auf PCDD/F und PCB



Dioxin-Referenzmessprogramm: Grünlandaufwuchs

Konzeption

- 1995: Beauftragung des Ministeriums für Ländlichen Raum, Ernährung, Landwirtschaft und Forsten Baden-Württemberg
→ Ministerium für Ländlichen Raum und Verbraucherschutz Baden-Württemberg
- Federführung: Staatliche Lehr- und Versuchsanstalt für Viehhaltung und Grünlandwirtschaft (LVVG) Aulendorf
→ Landwirtschaftliches Zentrum Baden-Württemberg (LAZBW)
- Probenahme: LAZBW und Landwirtschaftsamt Donaueschingen, Ladenburg, Ludwigsburg und Öhringen
- Untersuchung: Chemische Landesuntersuchungsanstalt Freiburg
→ Chemisches und Veterinäruntersuchungsamt Freiburg



Dioxin-Referenzmessprogramm: Grünlandaufwuchs

Probenahme

- 5 Probenahmestandorte
 - Repräsentativ für Milchviehhaltung
 - Keine unmittelbare Nähe zu Dioxinemittenten
 - Landkreise unterschiedlicher Siedlungsdichte
(Bundesanstalt für Landeskunde und Raumordnung, 1994)

Standort	Landkreis	Prägung der Region	Zuständige Behörde
1	Ravensburg	Ländliche Region	LAZBW
2	Schwarzwald-Baar-Kreis	Ländliche Region	Donauesschingen
3	Hohenlohe	Verdichtungsansätze	Öhringen
4	Rhein-Neckarkreis	große Verdichtungsräume	Ladenburg
5	Ludwigsburg	große Verdichtungsräume	Ludwigsburg



Dioxin-Referenzmessprogramm: Grünlandaufwuchs

Probenahme

- 1 Frischgras-, 1 Grassilage- und 1 Heuprobe jährlich pro Standort
 - Frischgras: 1. Schnitt, frühestens am 5. Mai eines Jahres, mind. 1 Tag nach dem letzten Niederschlag
 - Grassilage: 1. Schnitt, nach Vollendung des Silierprozesses
 - Heuprobe: möglichst vom 2. oder 3. Schnitt
- Verunreinigung mit Boden ist zu vermeiden → Rohaschegehalt (LAZBW)



Dioxin-Referenzmessprogramm: Grünlandaufwuchs

Auswertung

- Untersuchungsergebnisse der Aufwuchsjahre 1995 bis 2011:
 - PCDD/F: 1995 bis 2011 (n = 234)
 - PCB: 1995 und 2004 bis 2011 (n = 116)
- Untersuchung erfolgte i.d.R. als Einzelbestimmung
- Ergebnisse gemäß RL 2002/32/EG auf 88 % TM bezogen
- Toxizitätsäquivalente auf Basis von WHO-TEF 2005 berechnet
- Summenparameter anhand derzeit geltender Grenzwerte bewertet



Dioxin-Referenzmessprogramm: Grünlandaufwuchs

Futtermittelrechtliche Beurteilung

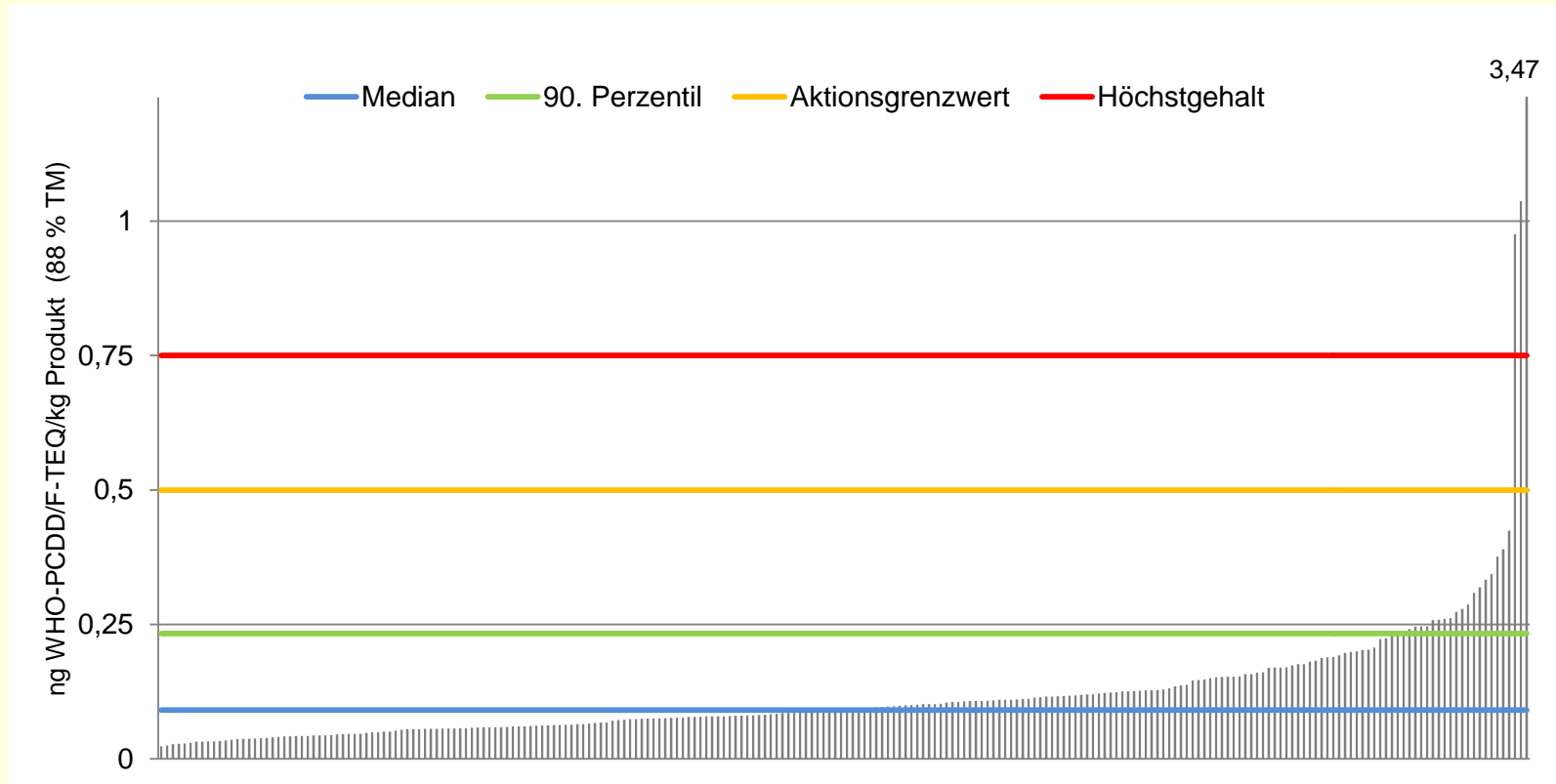
- Richtlinie 2002/32/EG des Europäischen Parlaments und des Rates vom 7. Mai 2002 über unerwünschte Stoffe in der Tierernährung
- Kategorie: Futtermittel-Ausgangserzeugnisse pflanzlichen Ursprungs
- Belastete Grünlandaufwuchsproben (rot = Überschreitung des Höchstgehaltes; orange = Überschreitung des Aktionsgrenzwertes)

Standort	Jahr	Probenart	Probe-Nr.	WHO-PCDD/F-TEQ	WHO-PCDD/F-PCB-TEQ	WHO-PCB-TEQ	Indikator-PCB
				[ng WHO-TEQ/kg Produkt (88 % TM)]			[µg/kg Produkt (88 % TM)]
2	1998	Frischgras	6862.001	3,47	-	-	-
4	1995	Frischgras	1319/1	0,98	1,31	0,33	4,34
4	2005	Frischgras	14758.001	0,20	0,67	0,47	19,2
4	2008	Grassilage	22547.001	1,04	1,37	0,33	3,14
5	1995	Frischgras	1317/5	0,39	0,87	0,48	6,06
5	2008	Frischgras	22543.001	0,27	0,64	0,37	1,71



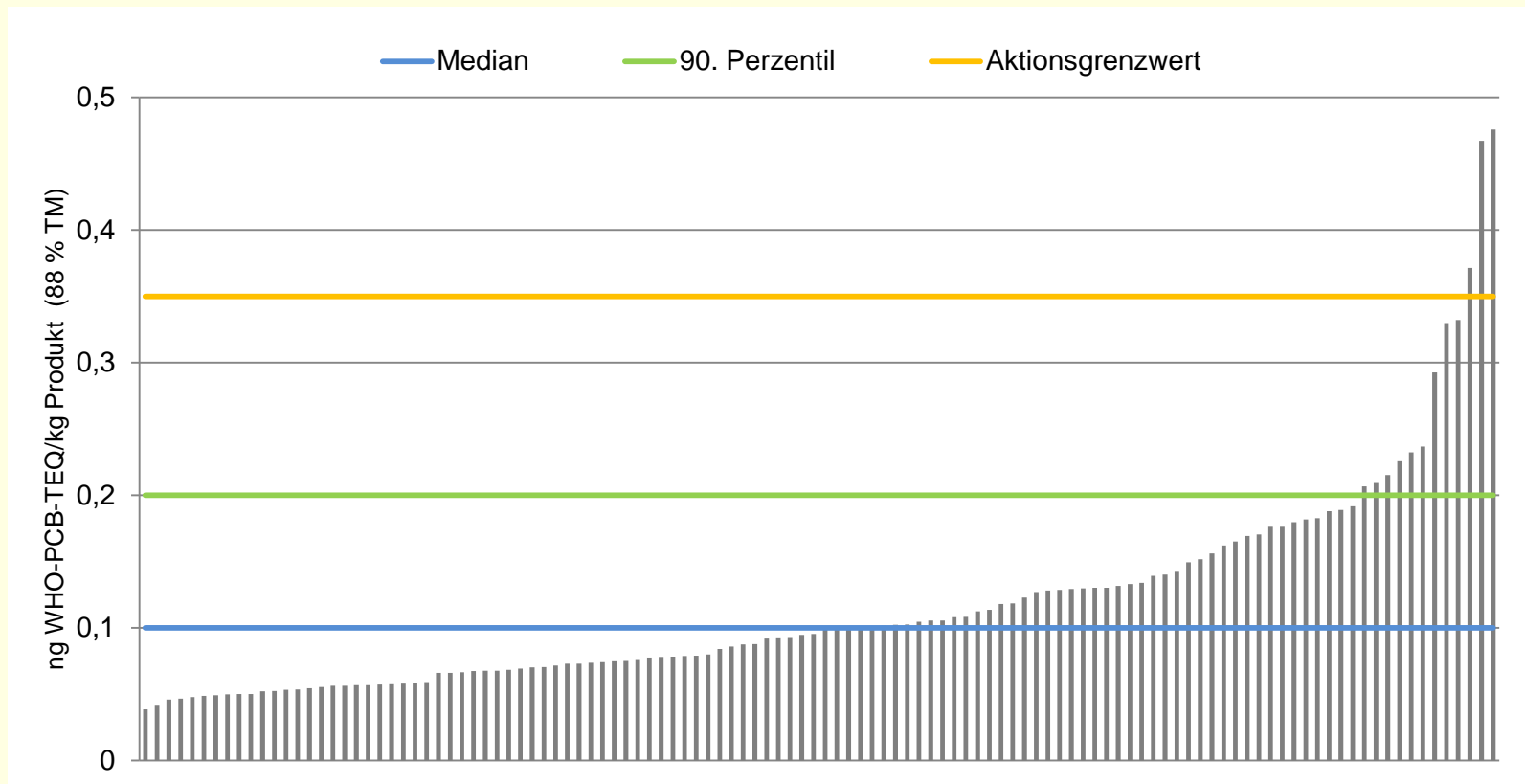
Dioxin-Referenzmessprogramm: Grünlandaufwuchs

Futtermittelrechtliche Beurteilung: Dioxine



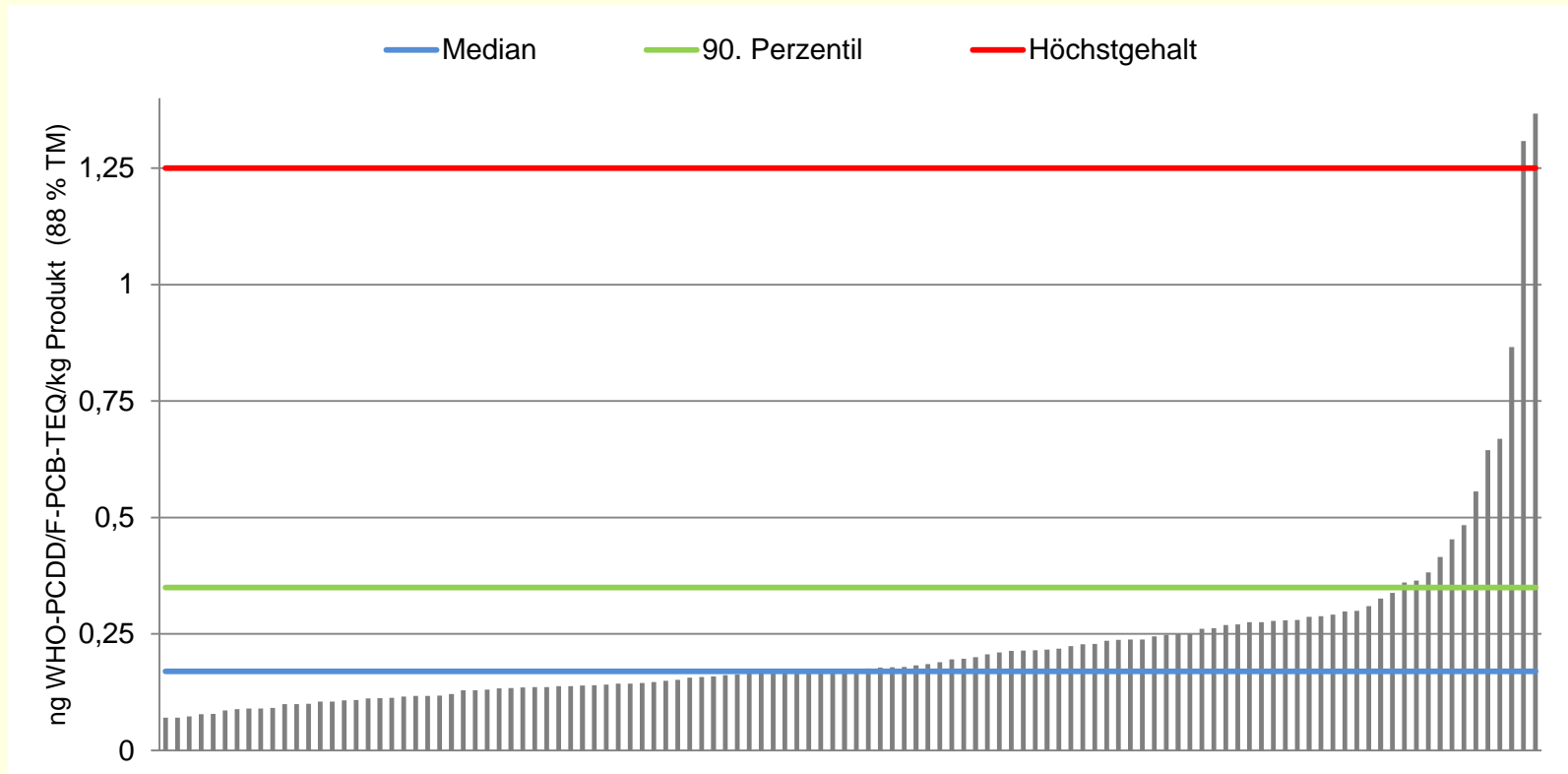
Dioxin-Referenzmessprogramm: Grünlandaufwuchs

Futtermittelrechtliche Beurteilung: dl-PCB



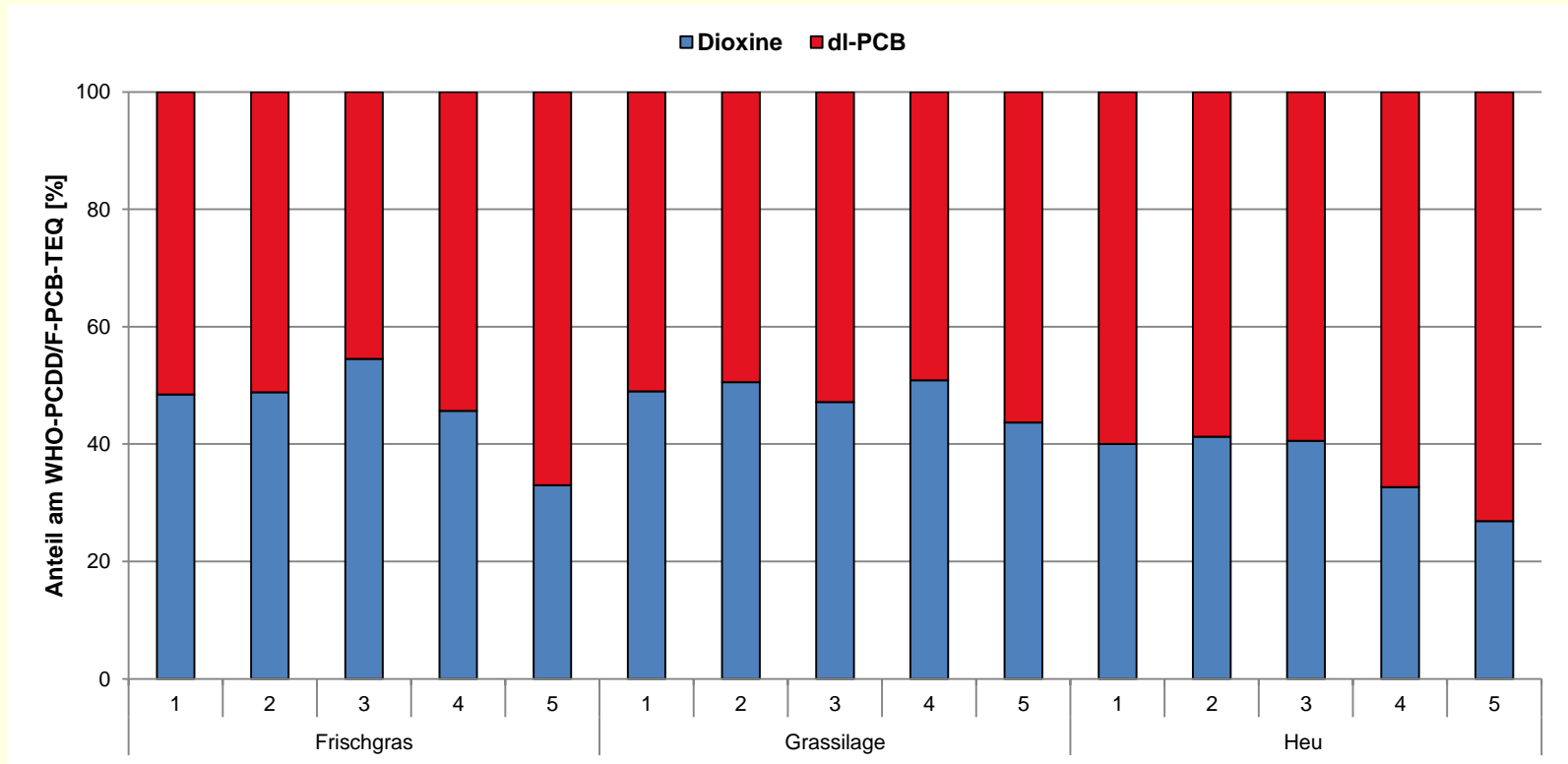
Dioxin-Referenzmessprogramm: Grünlandaufwuchs

Futtermittelrechtliche Beurteilung: Gesamt-TEQ



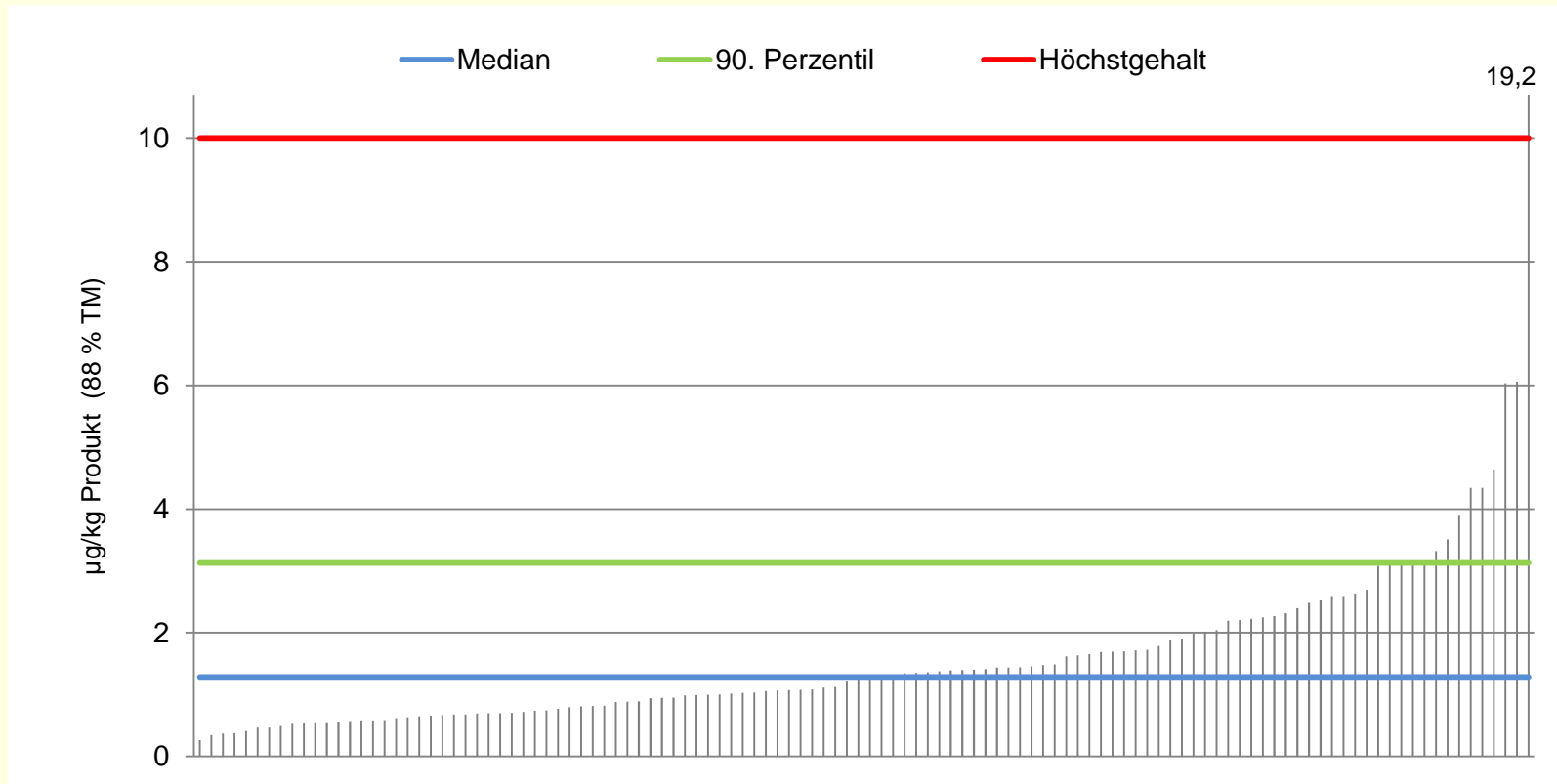
Dioxin-Referenzmessprogramm: Grünlandaufwuchs

Beitrag von Dioxinen und dl-PCB zum Gesamt-TEQ



Dioxin-Referenzmessprogramm: Grünlandaufwuchs

Futtermittelrechtliche Beurteilung: Indikator-PCB



Dioxin-Referenzmessprogramm: Grünlandaufwuchs

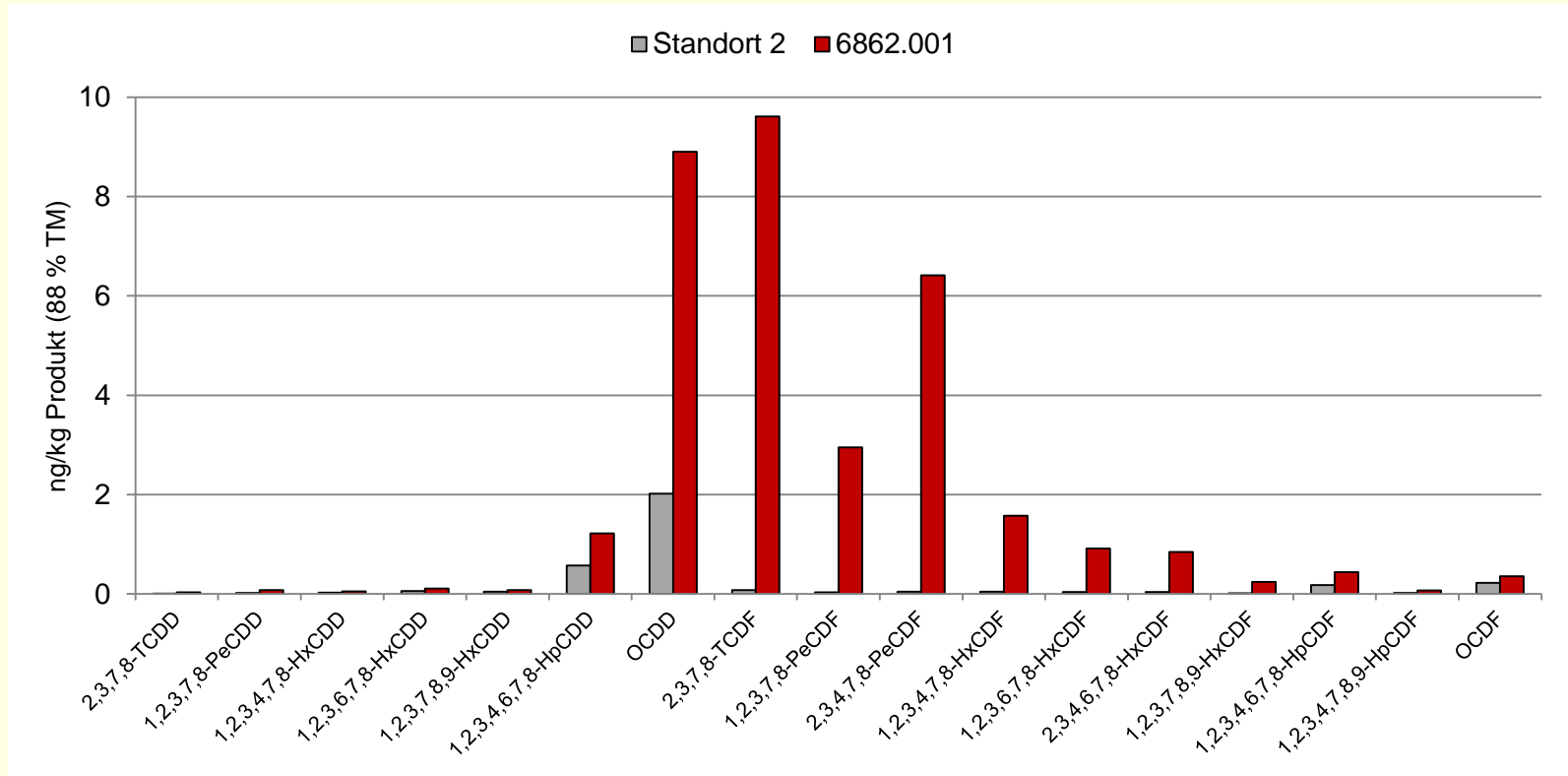
Frischgrasprobe 6862.001 des Standortes 2

- 3,47 ng WHO-PCDD/F-TEQ/kg Produkt (88 % TM)
- Anwendung von Kalk als Düngemittel
- Untersuchung von 3 Kalkproben im Rahmen der Ursachenforschung
- Kontaminationsquelle: Thomasmehl (Phosphatdünger, Nebenprodukt bei der Stahlherstellung) mit 2,39 ng WHO-PCDD/F-TEQ/kg (WHO-TEF 1998)
- Grassilage- und Heuproben des Betriebs unauffällig (kleiner Anteil der Versuchsfläche an der Gesamtbetriebsfläche)



Dioxin-Referenzmessprogramm: Grünlandaufwuchs

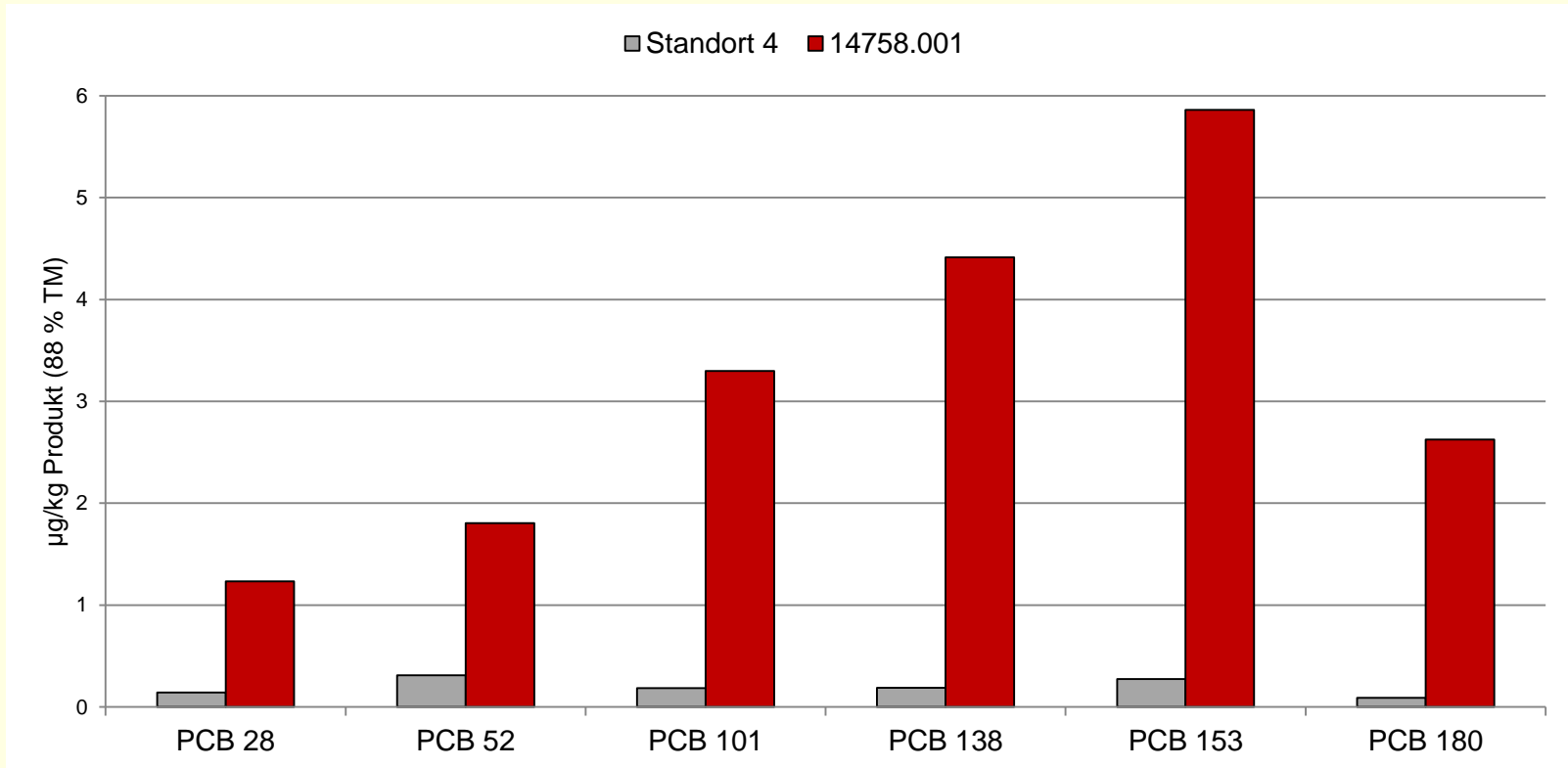
Frischgrasprobe 6862.001 des Standortes 2



Dioxin-Referenzmessprogramm: Grünlandaufwuchs

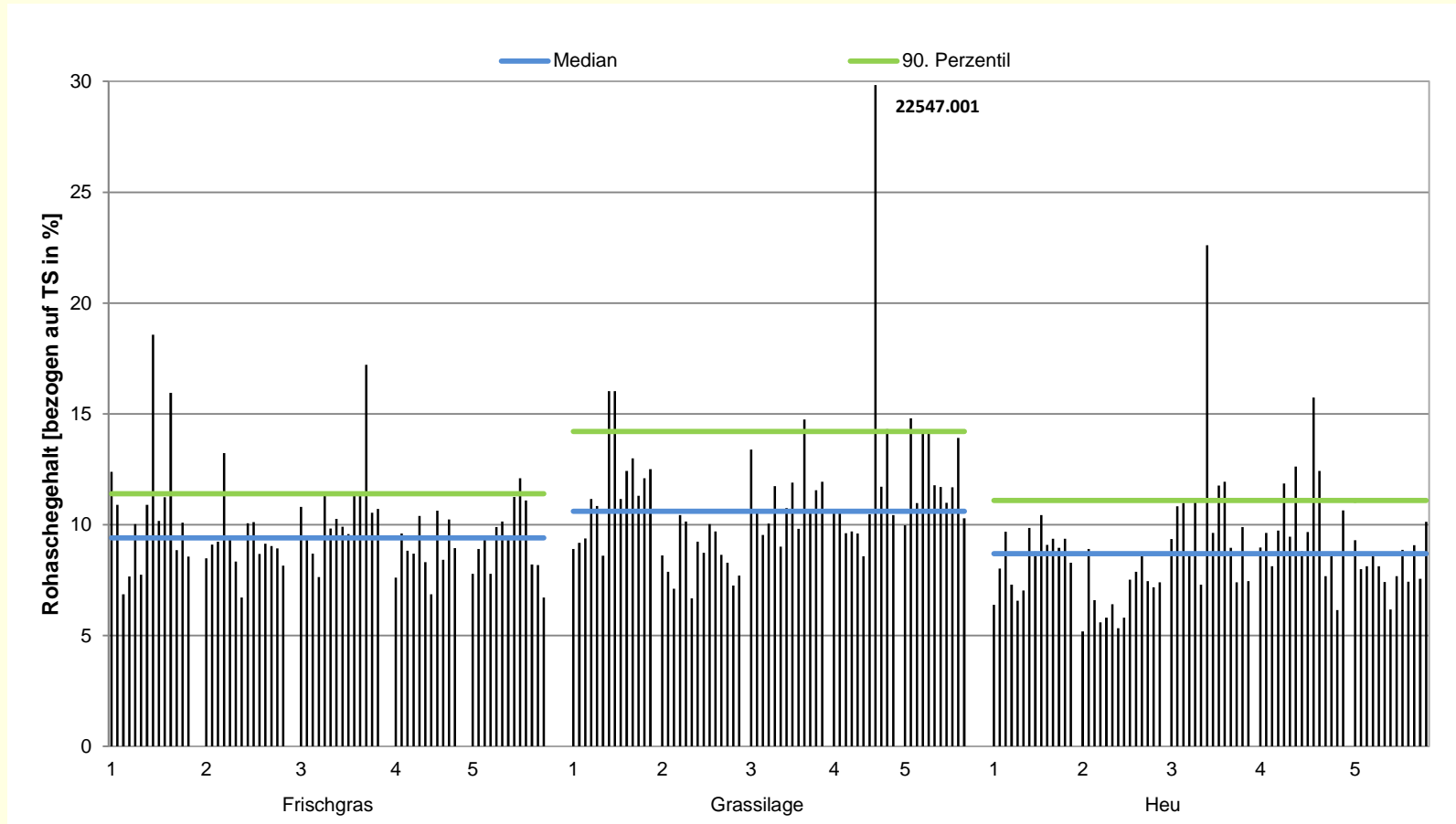
Frischgrasprobe 14758.001 des Standortes 4

- Summe Indikator-PCB: 19,2 µg/kg Produkt (88 % TM)



Dioxin-Referenzmessprogramm: Grünlandaufwuchs

Rohaschegehalt



Dioxin-Referenzmessprogramm: Grünlandaufwuchs

Mittlere Gehalte differenziert nach Probenahmestandort

Standort	Dioxine	dl-PCB	Indikator-PCB
	ng WHO-TEQ/kg Produkt (88 % TM)		µg/kg Produkt (88 % TM)
1	0,06 (0,03 - 0,26)	0,07 (0,05 - 0,23)	0,99 (0,37 - 6,03)
2	0,08 (0,02 - 3,47)	0,07 (0,04 - 0,21)	1,06 (0,26 - 4,34)
3	0,10 (0,03 - 0,33)	0,11 (0,05 - 0,18)	1,46 (0,37 - 3,13)
4	0,12 (0,03 - 1,04)	0,13 (0,07 - 0,47)	1,36 (0,68 - 19,2)
5	0,11 (0,02 - 0,42)	0,13 (0,07 - 0,48)	1,31 (0,46 - 6,06)



Dioxin-Referenzmessprogramm: Grünlandaufwuchs

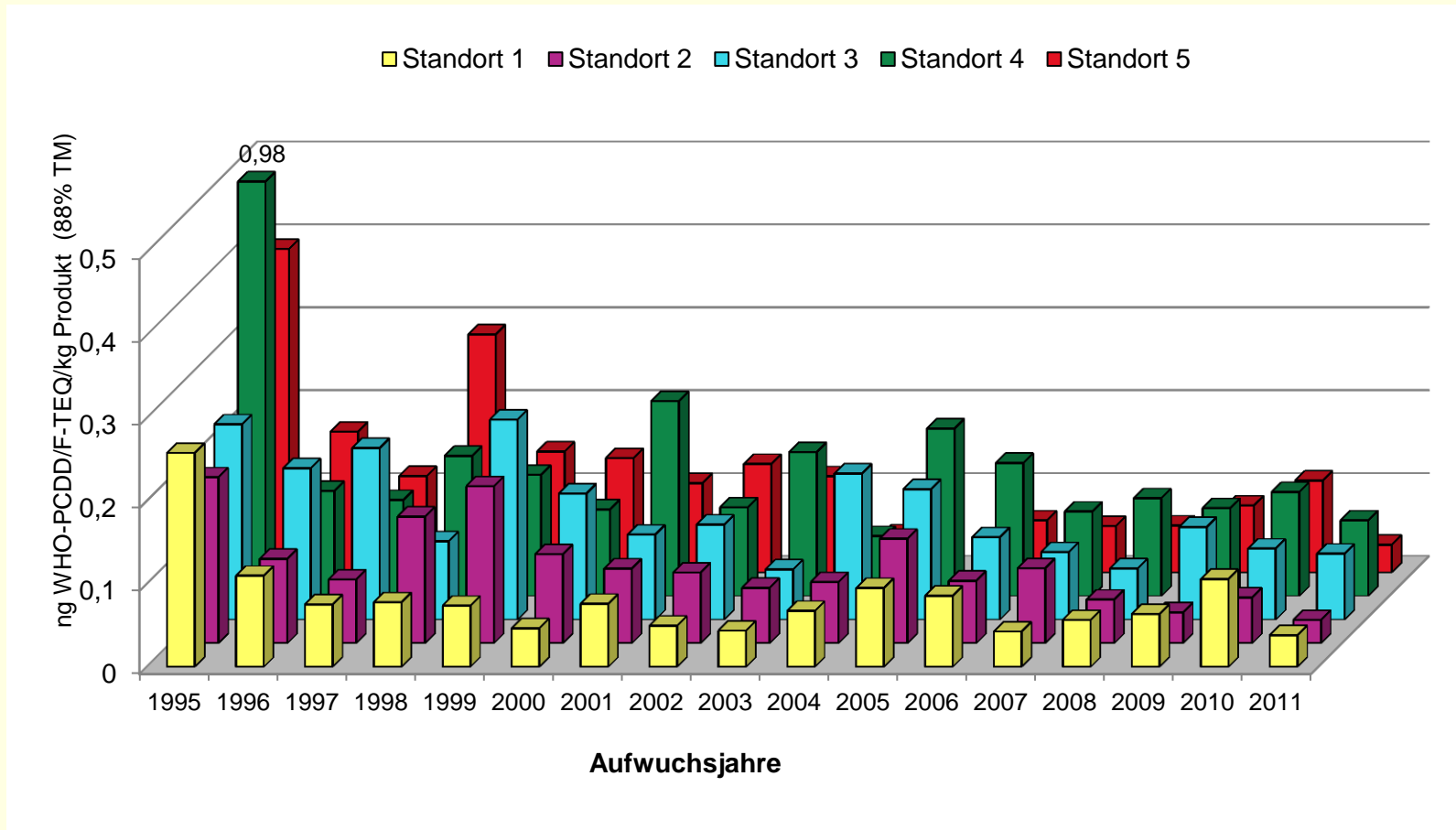
Mittlere Gehalte differenziert nach Probenart

Probenart	Dioxine	dl-PCB	Indikator-PCB
	ng WHO-TEQ/kg Produkt (88 % TM)		µg/kg Produkt (88 % TM)
Frischgras	0,08 (0,02 - 3,47)	0,08 (0,05 - 0,48)	1,69 (0,62 - 19,2)
Grassilage	0,11 (0,03 - 1,04)	0,10 (0,04 - 0,33)	0,98 (0,26 - 4,34)
Heu	0,09 (0,03 - 0,34)	0,11 (0,05 - 0,29)	1,01 (0,34 - 4,64)



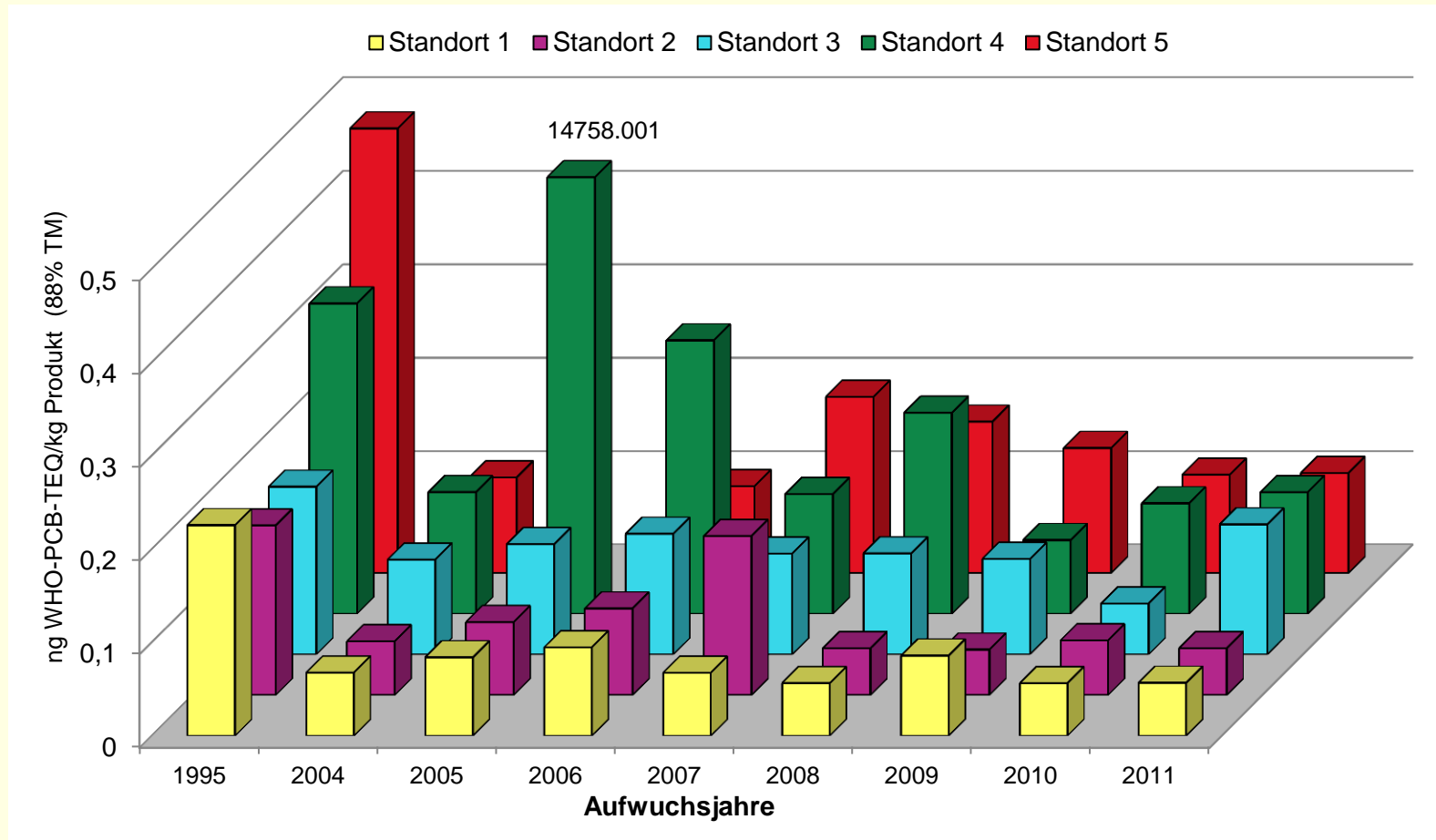
Dioxin-Referenzmessprogramm: Grünlandaufwuchs

Zeitliche Entwicklung der Gehalte: Dioxine



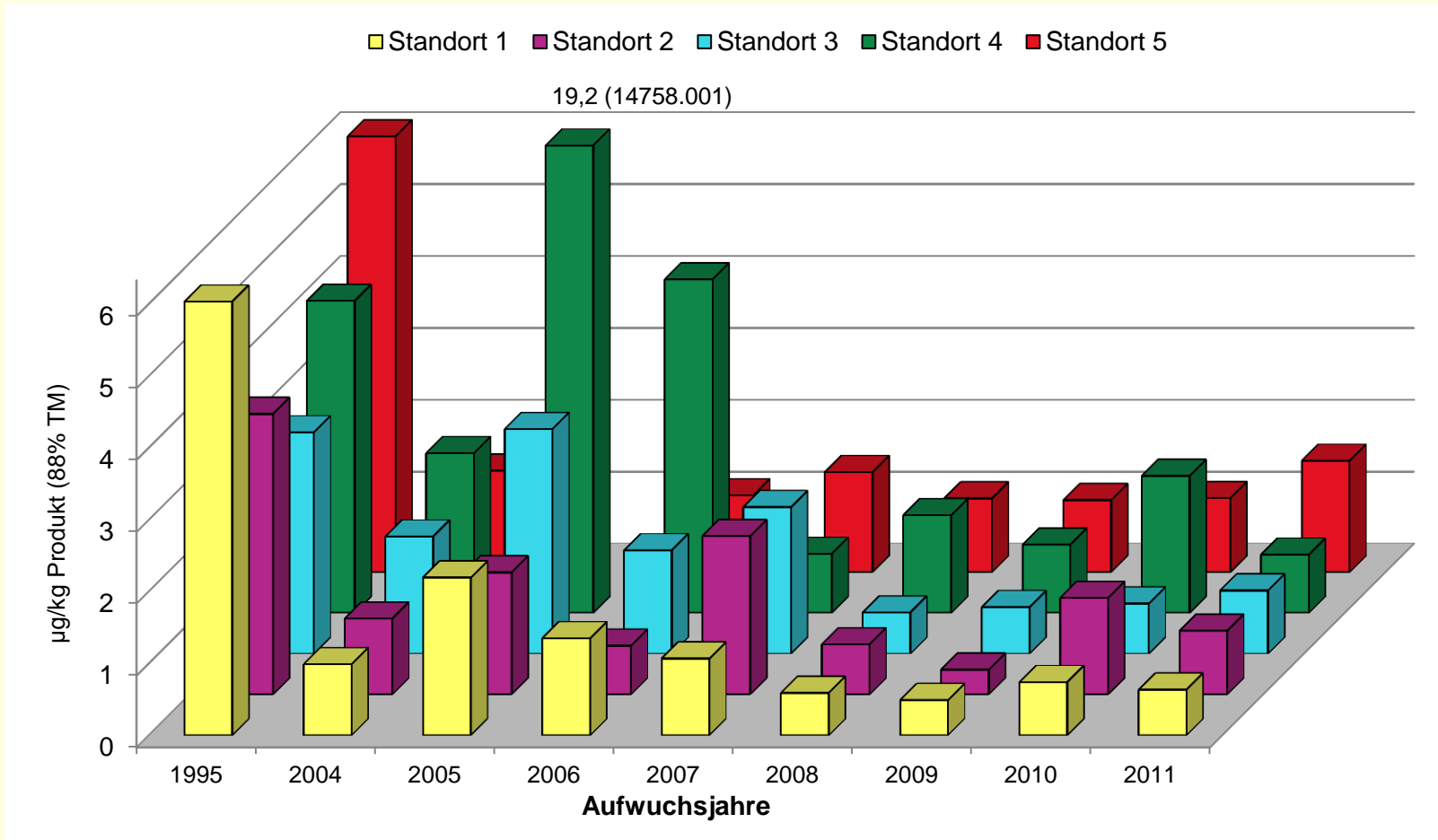
Dioxin-Referenzmessprogramm: Grünlandaufwuchs

Zeitliche Entwicklung der Gehalte: dl-PCB



Dioxin-Referenzmessprogramm: Grünlandaufwuchs

Zeitliche Entwicklung der Gehalte: Indikator-PCB



**Vielen Dank für Ihr
Interesse!**

