

2.2 Dioxine/Furane (Summe aus polychlorierten Dibenzo-para-dioxinen (PCDD) und polychlorierten Dibenzofuranen (PCDF), ausgedrückt in Toxizitätsäquivalenten (TEQ) der Weltgesundheitsorganisation (WHO) unter Verwendung der WHO-TEF-PCDD/F) (G. Flachowsky)

2.2.1 Vorkommen und Bedeutung

Unter Dioxinen und Furanen werden polychlorierte lipophile und persistente organische Verbindungen verstanden. Die Bezeichnung „Dioxine“ stammt aus der Nomenklatur für Heterocyclen nach dem *Hantzsch-Widman-Patterson*-System und bezeichnet ein ungesättigtes Sechsringsystem mit zwei Sauerstoffatomen (Abbildung 2.1.), bei den Furanen befindet sich ein Sauerstoffatom zwischen zwei Sechsringsystemen (Abbildung 2.2.). Die Dioxine bzw. Furane können 1 bis 8 Chlor-Atome enthalten. In Abhängigkeit von der Anzahl der Chlor-Atome können in 75 verschiedene polychlorierte Dibenzo-p-dioxine (PCDD) und in 135 verschiedene polychlorierte Dibenzofurane (PCDF), auch als Kongenere bezeichnet, unterschieden werden. Theoretisch sind demnach 210 Kongenere möglich (Schöppe et al., 1997, Tab. 2.4.).

Tabelle 2.4. Polychlorierte Dibenzo-p-dioxine (PCDD) und Dibenzofurane (PCDF)

Cl-Atome	PCDD	PCDF
1	2	4
2	10	16
3	14	28
4	22	38
5	14	28
6	10	16
7	2	4
8	1	1
Gesamt	75	135

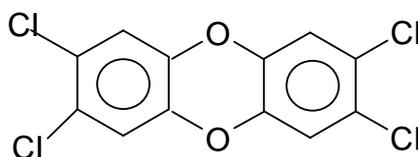


Abbildung 2.1. 2,3,7,8-Tetrachlorodibenzopara-Dioxin (2,3,7,8-p-TCDD; Polychloriertes dibenzopara-Dioxin)

Von den Dioxinen besitzt das 2,3,7,8-p-TCDD (Tetrachlorodibenzo-para-Dioxin, s. Abbildung 2.1.) die mit Abstand höchste Giftigkeit. Andere, chemisch ähnliche Substanzen sind jedoch ebenfalls Gifte, so dass sich eingebürgert hat, hier die Bezeichnungen „Substanzklasse vom Dioxintypus“ oder einfach „Dioxine“ zu verwenden. Charakteristisch für die Anreicherung von Dioxinen in biologischen Systemen ist die Selektion auf 17

Kongenere, die ausschließlich 2,3,7,8-substituiert sind, eine hohe chemische Stabilität aufweisen und von größerer toxikologischer Relevanz sind (SCAN, 2000, EFSA, 2004).

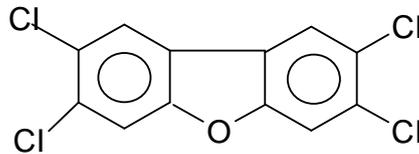


Abbildung 2.2. 2,3,7,8 – Tetrachlorodibenzofuran; 2,3,7,8-TCDF; Polychlorierte Dibenzofurane)

Die unterschiedliche Toxizität der Dioxin-Kongenere wird durch toxische Äquivalenz-Faktoren (TEF) berücksichtigt. Diese Zahl drückt die Toxizität der verschiedenen Kongenere in Relation zu der toxischsten Substanz 2,3,7,8-TCDD (Cl₄DD) aus, für die der TEF-Faktor von 1 unterstellt wurde (Tabelle 2.5.; SCAN, 2000; Schöppe et al., 1997). Durch Multiplikation der Konzentration eines jeden Kongeners mit dem jeweiligen TEF und Summation werden die toxischen Äquivalente (TEQ) ermittelt. In den zurückliegenden Jahren wurden verschiedene TEFs eingeführt. Besondere Bedeutung haben dabei die von einer NATO/CCMS-Arbeitsgruppe sowie von einer WHO-Expertengruppe vorgeschlagenen Maßstäbe (I-TEF; NATO/CCMS bzw. WHO-TEF; WHO) erlangt (van den Berg et al., 1998), wobei zunehmend eine Reevaluierung der TEFs angeregt wird (EFSA, 2004)

Tabelle 2.5. Toxizitätsäquivalent-Faktoren für PCDD/PCDF nach I - TEF und WHO-TEF sowie dioxinähnliche PCBs nach WHO-TEF (nach EU, 2006)

PCDD/PCDF: Kongener	I-TEF	WHO-TEF für PCDD/PCDF			Dioxin- ähnliche PCBs (Kongener)	WHO- TEF
		Mensch/ Säuger	Fische	Vögel		
2,3,7,8-TCDD	1	1	1	1	Nicht-ortho PCB	
1,2,3,7,8-PeCDD	0,5	1	1	1		
1,2,3,4,7,8-HeCDD	0,1	0,1	0,5	0,05	PCB 77	0,0001
1,2,3,6,7,8-HeCDD	0,1	0,1	0,01	0,01	PCB 21	0,0001
1,2,3,7,8,9-HeCDD	0,1	0,1	0,1	0,1	PCB 126	0,1
1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	0,01	0,01	0,001	<0,01	PCB 169	0,01
OCDD	0,001	0,0001	-	-		
2,3,7,8-TCDF	0,1	0,1	0,05	1	Mono-ortho PCB	
1,2,3,7,8-PeCDF	0,05	0,05	0,05	0,1	PCB 105	0,0001
2,3,4,7,8-PeCDF	0,5	0,5	0,5	1	PCB 114	0,0005
1,2,3,4,7,8-HxCDF	0,1	0,1	0,1	0,1	PCB 118	0,0001
1,2,3,6,7,8-HxCDF	0,1	0,1	0,1	0,1	PCB 123	0,0001
1,2,3,7,8,9-HxCDF	0,1	0,1	0,1	0,1	PCB 156	0,0005
2,3,4,6,7,8-HxCDF	0,1	0,1	0,1	0,1	PCB 157	0,0005
1,2,3,4,6,7,8-HpCDF	0,01	0,01	0,01	0,01	PCB 167	0,00001
1,2,3,4,7,8,9-HpCDF	0,01	0,01	0,01	0,001	PCB 189	0,0001
OCDF	0,001	0,0001	0,0001	0,0001		

Polychlorierte Biphenyle (PCB, 209 verschiedene Kongenere) gehören auch zur Gruppe der chlorierten Kohlenwasserstoffe. Verschiedene PCB weisen ähnliche toxikologische Eigenschaften wie die Dioxine auf, so dass sie auch als dioxinähnliche PCB bezeichnet werden (s. VDI, 1995, s. Abschnitt 2.4.).

Infolge der ähnlichen Toxizität hat die WHO 12 dioxinähnliche PCB in das TEQ-Konzept mit einbezogen (Tab. 2.5.), so dass bei der Analytik neben Dioxinen auch dioxinähnliche PCB zu bestimmen sind. Daraus resultiert, dass der Gesamt-TEQ deutlich höher sein kann als nach ausschließlicher Dioxin- bzw. Furanbestimmung (s. Tab. 2.8.).

Dioxine und dioxinähnliche PCB kommen ubiquitär vor und reichern sich infolge ihrer Fettlöslichkeit vor allem in fettreichen Geweben an. Die Wasserlöslichkeit der einzelnen Dioxin-Kongenere ist gering (zwischen 0,074 und 317 ng/l, Shin et al., 1988). Dioxine werden nicht hergestellt, sondern sie entstehen unbeabsichtigt, u.a. bei fehlgesteuerten Synthesen oder als unerwünschte Nebenprodukte bei thermischen Prozessen in der Industrie, bei Verbrennungen, wie z.B. bei der Müllverbrennung bzw. bei unkontrollierten Bränden und auch bei Naturprozessen (z.B. Dioxin in Tonmineralien; Malisch, 2001).

Höhere Temperaturen ($> 150^{\circ} \text{C}$), höhere Drucke ($p > 100.000 \text{ Pa}$), alkalische Reaktionsmedien und die Anwesenheit von Kupfer und Kohlenstoff begünstigen die intermolekulare Kondensation passender Fragmente zu Dioxinen. Voraussetzung für ihre Bildung ist auch das Vorhandensein von aromatischen Kohlenwasserstoffen und Chlor (oder anderen Halogenen, wie z.B. Brom; polybromierte Dioxine und Furane; SCAN, 2000, siehe Abschnitt 2.3.). Ihre Verteilung erfolgt durch unterschiedliche Transportwege, vor allem durch Luftströme, Wasser und der Abfallverteilung auf den Flächen (Lorber et al., 1998; Mc Lachlan et al., 1994).

In Tabelle 2.6. sind einige Dioxin-Konzentrationen in Futtermitteln nach Angaben im SCAN-Report (SCAN, 2000) dargestellt.

Tabelle 2.6. Dioxingehalte in ausgewählten Proben (nach SCAN, 2000)

Probe	Stichproben- umfang	I-TEQ (ng/kg T)	WHO-TEQ (ng/kg T)
Gras	40	0,8 - 1,6	–
Silagen	63	0,2(0,12-0,5)	–
Gerste	8	0,009-0,16	0,012
Mais	10	0,007-0,18	0,040-0,182
Weizen	33	0,005-0,39	0,007-0,053
Weizenkleie	6	0,014-0,017	0,020-0,022
Trockenschnitzel	9	0,073-0,550	0,197-0,300
Zitrustrester	8	0,042-0,122	0,046-0,132
Rapsextraktionsschrot	6	0,021-0,420	0,002-0,132
Sojaextraktionsschrot	9	0,012-0,420	0,016-0,096
Fett tierischer Herkunft	36	0,06-4,00	0,225-10,4
Tonmineralien, Kaolinit	120	0,03-298	0,3-1654

Die extrem hohen Schwankungsbereiche, vor allem bei Fetten und Tonmineralien, deuten auf eine Vielzahl von Einflussfaktoren hin. Erhebliche Einflüsse zeigen sich auch bei Fischmehl

und Fischöl (Tabelle 2.7.). Dabei wird offensichtlich, dass Fischmehl und Fischöl aus Europa deutlich höher Dioxin-belastet sind als südamerikanisches Fischmehl. Auch zwischen europäischen Gewässern bestehen erhebliche Unterschiede in der Dioxinbelastung der Fische (Sørensen, 2004). Fettreiche und ältere Fische sind deutlich dioxinreicher als jüngere und fettärmere Fische (CODEX, 2005). Aus den vorliegenden Daten kann abgeleitet werden, dass mit zunehmender Entfernung von den Dioxinemittenden die Dioxinkonzentration in der Umwelt und damit in den Futtermitteln abnimmt. Die in der Tabelle 2.7. aufgeführten Werte übersteigen die futtermittelrechtlich zugelassenen Höchstwerte meist erheblich (s. Tab. 2.8.). Etwas niedrigere Mittelwerte bzw. Maximalwerte an Dioxin als in Tabelle 2.7. gezeigt, teilen Herrmann und Collingro (2004) für Fischmehle und Fischöle mit. Neben verschiedenen Futtermitteln (Tabellen 2.6. und 2.7.) weisen auch Böden einen sehr hohen Schwankungsbereich des Dioxingehaltes auf (< 1 bis 87 ng I-TEQ/kgT; SCAN, 2000). Besonders hohe Werte werden in der Nähe von Dioxinemittenden ermittelt. Demnach kann die Erdaufnahme, besonders bei Freilandhaltung der Tiere, wesentlich zum Dioxineintrag in die Nahrungskette beitragen.

Tabelle 2.7. Dioxingehalte in Fischmehlen und Fischölen (nach SCAN, 2000)

Material	Stichproben- umfang	I-TEQ (ng/kg Fett)	WHO-TEQ (ng/kg Fett)	
			Dioxine	Dioxine und PCBs
Fischmehl				
Pazifik	8	1,2(0,8-2,1)		6(0,9-10,5)
Pazifik	3	1,1(0,6-1,5)		5,5(3-7,5)
Gemisch Europa/Pazifik	10		0,5(0,08-6,8)	2,5(0,4-34)
Europa	32	13,1(1,0-47)		65,5(5,0-23)
Europa	5	3,7(0,3-6,8)		18,5(1,5-34)
Europa	6		8,3(2,5-24)	41,5(12,5-120)
Nordeuropa	7	4,0(1,0-11,3)		20(5,0-56,5)

Fischöl				
Pazifik	6	0,95(0,17-2,6)		4,75(0,85-13)
Pazifik	5		0,2(0,16-0,4)	1,2(0,8-1,9)
Europa	40	6,3(1,0-20,1)		31,5(5,0-100)
Europa	15	3,5(0,7-8,5)		17,5(3,5-42,5)
Europa	6		3,0(1,1-5,2)	15(5,7-25,8)
Nordeuropa	6		5,6(1,7-8,4)	28(8,3-41,8)
Nordeuropa	17	5,2(1,4-6,8)		26(7,0-34)

Dioxine zählen für Tier und Mensch zu den stark toxischen Substanzen. Beim Einatmen kann es vor allem zu kardiovaskulären Störungen und zur Beeinflussung des respiratorischen Systems kommen (Schöppe et al., 1997).

Im Stoffwechsel hat Dioxin bereits in geringen Mengen Einfluss auf verschiedene Prozesse, wie z.B. auf das Cytochrom P 450-Enzym und die Konzentration verschiedener Hormone (Mably et al., 1992; Whitlock, 1991). Effekte auf das Reproduktionsgeschehen (Mably et al.

1991, 1992) und immunotoxikologische Effekte (Mably et al., 1991; Vos et al., 1991) werden ebenfalls beschrieben.

Am dramatischsten ist jedoch die kanzerogene Wirkung der Dioxine, die vor allem bei Nagetieren beobachtet worden ist (Bertazzi et al., 1993; Fries, 1995; Kociba, 1991) und auch für den Menschen gilt (Leuwen und Yonnes, 2000). 2,3,7,8-TCDD ist dabei eher als Tumorpromotor und nicht als komplettes Karzinogen bzw. als Tumoriinitiator einzustufen (Cikryt, 1991).

Relativ wenige Studien liegen zum Einfluss von Dioxinen auf Gesundheit und Leistung von Nutztieren vor. Beim belgischen Dioxin-Skandal betrug die maximale Dioxinkonzentration im Legehennenfutter 781 ng I-TEQ/kg T, als maximale Aufnahme wurden 30 ng I-TEQ/kg LM geschätzt (SCAN, 2000). Unter diesen Bedingungen sank die Legeleistung der Hennen um 10-30 %, das Schlupfergebnis war deutlich reduziert.

Die überlebenden Küken zeigten zentralnervöse Störungen (SCAN, 2000). Die im Ergebnis dieses Skandals unter Feldbedingungen gemessenen Konzentrationen lagen über 100mal höher als die bei Dioxin-Grundbelastung zu erwartende Dioxin-Aufnahme.

Die Dioxine werden durch die Nutztiere meist mit dem Futter aufgenommen und gemeinsam mit Fetten oder fettähnlichen Substanzen überwiegend im Dünndarm absorbiert. Die absorbierten Dioxine werden über das Blut zur Leber und anderen Organen und Geweben transportiert, dort eingelagert oder über Kot bzw. Milch und Eier wieder ausgeschieden.

Über die Eier wurden 5-30 % der aufgenommenen Dioxine abgegeben, im Fettgewebe konnten nach 80 Versuchstagen 7-54 % der aufgenommenen Menge gefunden werden.

Die Transfer-Faktoren für Dioxine vom Futter in die Kuhmilch schwanken nach verschiedenen Autoren für einzelne Kongenere zwischen <0,001 und 0,7 (SCAN, 2000).

Beim Menschen werden Dioxine überwiegend über die Nahrung aufgenommen und vor allem ins Fettgewebe und in die Leber, aber auch in Haut und Muskulatur eingelagert.

Etwa 80 bis 90 % der Dioxinaufnahme des Menschen stammen aus Lebensmitteln tierischer Herkunft (CODEX, 2005; Fürst et al., 1992; Malisch, 2001; SCAN, 2000; Schöppe et al., 1997). Als wesentliche Dioxinquellen beim Menschen gelten Fischfett, fetthaltiges Fleisch, Eier sowie Milch und Milchprodukte. Die Dioxin-Belastung der Lebensmittel tierischer Herkunft korreliert direkt mit der Dioxin-Kontamination der Futtermittel bzw. bei frei gehaltenen Tieren mit der der Umwelt (CODEX, 2005). Obwohl die Dioxinaufnahme der Menschen in Deutschland im Mittel der letzten Jahren zurückgegangen ist (Sagunski et al., 1992; Schöppe et al., 1997), besteht auch weiterhin die Notwendigkeit, Möglichkeiten zur Reduzierung der Dioxinaufnahme landwirtschaftlicher Nutztiere und damit des Carry over zum Menschen zu erschließen. Es wird eingeschätzt (EU, 2006), dass über 90 % der Belastung der Menschen mit Dioxin und dioxinähnlichen PCB von Lebensmitteln ausgehen. Lebensmittel tierischer Herkunft sollen im Mittel für 80 % der Gesamtexposition verantwortlich sein (EU, 2006).

Tabelle 2.8. Höchstgehalte an Dioxinen (Summe aus Dioxinen und Furanen) sowie Summe der Dioxine und dioxinähnlichen PCB (s. Abschnitt 2.4) in Futtermitteln (nach EU, 2006)

Unerwünschter Stoff	Futtermittel	Höchstgehalt (ng/kg mit 88% T)	
		Dioxine (1)	∑ Dioxine und dioxinähnliche PCB (2)
1) Dioxine (Summe aus polychlorierten Dibenzopara-dioxinen (PCDD) und polychlorierten Dibenzofuranen (PCDF), ausgedrückt in Toxizitätsäquivalenten der WHO unter Verwendung der WHO-TEF (Toxizitätsäquivalenzfaktoren, 1997) (s. Tab. 2.5) 2) Summe der Dioxine und dioxinähnlichen PCB (Summe aus polychlorierten Dibenzopara-dioxinen (PCDD), polychlorierten Dibenzofuranen (PCDF) und polychlorierten Biphenylen (PCB), ausgedrückt in Toxizitätsäquivalenzen der WHO unter Verwendung der WHO-TEF (Toxizitätsäquivalenzfaktoren, 1997) (s. Tab. 2.5.))	a) Futtermittel-Ausgangserzeugnisse pflanzlichen Ursprungs, mit Ausnahme von pflanzlichen Ölen und Nebenerzeugnissen	0,75	1,25
	b) Pflanzliche Öle und ihre Nebenprodukte	0,75	1,5
	c) Futtermittel-Ausgangserzeugnisse mineralischen Ursprungs	1,0	1,5
	d) Tierisches Fett einschließlich Milchfett und Eifett	2,0	3,0
	e) Sonstige Erzeugnisse von Landtieren einschließlich Milch und Milcherzeugnisse sowie Eier und Eierzeugnisse	0,75	1,25
	f) Fischöl	6,0	24,0
	g) Fisch, sonstige Wassertiere, ihre Erzeugnisse und Nebenerzeugnisse, ausgenommen Fischöl und Fischprotein-Hydrolysate, die mehr als 20 % Fett enthalten	1,25	4,5
	h) Fischprotein-Hydrolysate, die mehr als 20 % Fett enthalten	2,25	11,0
	i) Zusatzstoffe Kaolinit-Tone, Calcium-Sulfat-Dihydrat, Vermiculith, Natrolith-Phonolith, synthetische Calciumaluminat und Klinoptilith sedimentärer Herkunft aus den Funktionsgruppen Bindemittel und Trennmittel	0,75	1,5
	j) Zusatzstoffe aus der Funktionsgruppe der Verbindungen von Spurenelementen	1,0	1,5
	k) Vormischungen	1,0	1,5
	l) Mischfuttermittel, ausgenommen Futtermittel für Pelztier, Heimtiere und Fische	0,75	1,5
	m) Fischfutter Heimtierfutter	2,25	7,0

2.2.2 Vermeidung

Boden und Wasser sind mit einer Basismenge an Dioxinen kontaminiert, die wesentlich von der Entfernung zur Dioxinquelle abhängt. Demnach weisen auch Futter- und Lebensmittel eine gewisse Grundbelastung auf. Als Hintergrundbelastung für Getreide und andere generative Pflanzenbestandteile geben Malisch und Fürst (2000) 0,1-0,3 ng WHO-TEQ/kg T (n = 245) an, für Gräser liegen diese Werte in Baden-Württemberg zwischen 0,2 und 0,5 ng/kg T.

Thematisiert ist Dioxin jedoch vor allem im Ergebnis von Unfällen (z.B. Seveso-Unfall; 1976) oder beim Auftreten überhöhter Dioxinmengen in Futtermitteln („Dioxin-Skandale“) worden. Seit 1997 haben mehr oder weniger große Skandale infolge unterschiedlicher Ursachen die Aufmerksamkeit der Öffentlichkeit auf Dioxin gelenkt (s. Malisch, 2001).

Aus der Ursachenbeschreibung der verschiedenen Skandale geht hervor, dass bei entsprechender Sorgfalt und rechtzeitiger Analytik alle Dioxin-Skandale vermeidbar waren. In der Vermeidung dieser Ursachen/Skandale sowie in der Verhinderung neuer Einträge durch die Industrie und anderer Quellen in die Umwelt (Codex, 2005) besteht eine wesentliche Möglichkeit zur Reduzierung der Dioxinbelastung in der Nahrungskette.

Deutlich komplizierter erscheint die Reduzierung des Gehaltes bzw. die Inaktivierung von Dioxinen in Dioxin-kontaminierten Futtermitteln.

Die Möglichkeiten zur Dioxin-Dekontamination betreffen vor allem vorbeugende Maßnahmen im Sinne von Vermeidungsstrategien, wie z.B.

- Keine Düngung der Flächen mit dioxin-haltigen anorganischen (Flugasche, Asche aus Müllverbrennungsanlagen u.a.) und organischen Düngern (Kompost, Klärschlamm, Schlämme aus Dioxin-belasteten Gewässern u.a., Mc Lachlan et al., 1994; o.V. 2003),
- Vermeidung der Überflutung von Acker- und Grünland mit dioxinhaltigem Wasser (z.B. Hochwasser 2004 nach Überflutung von Industrieregionen), keine Nutzung derartiger Futtermittel in der Nahrungskette bzw. Begleitung durch entsprechende Analytik,
- Vermeidung von Kontaminationen bei Transport, Lagerung und Verarbeitung der Futtermittel.

Als wesentliche Maßnahmen zur Reduzierung des Dioxineintrages über die Fütterung in die Nahrungskette werden von CODEX (2005) u.a. aufgeführt:

- Grenzwerte für mineralische Bestandteile, die in die Nahrungskette gelangen, und Eliminierung hoher belasteter Komponenten,
- Identifikation von landwirtschaftlichen Gebieten, die infolge unterschiedlicher Ursachen stärker Dioxin-belastet sind; Untersuchung der dort anfallenden Futtermittel und evtl. andersweitige Nutzung,
- Grenzwerte für Böden und gegebenenfalls entsprechende Nutzung (kein Futterbau, keine Freilandhaltung von Tieren),
- Identifikation von kritischen Behandlungsprozessen (z.B. Direkttrocknung von Grünfutter),
- Möglicher Verzicht auf chlorhaltige Pflanzenschutzmittel, wie z.B. chlorierte Phenoxyalkanoicssäure oder Pentachlorphenol-Produkte, die potentielle Quellen für eine Dioxinkontamination darstellen können.

Neben den erwähnten Dekontaminationsmöglichkeiten/-maßnahmen kommt der Vermeidung der Dioxinentstehung erstrangige Aufmerksamkeit zu. In der sog. POP-Convention (2004; Convention an Persistent Organic Pollutants) werden verschiedene Dioxinquellen aufgeführt, deren Dioxinoutput zu reduzieren ist, wie z.B.:

- Zementherstellung mit gefährlichen Abfällen
- Verwendung von chlorhaltigen Materialien beim Bleichen
- Metallurgie, vor allem bei der Herstellung von Kupfer, Eisen, Aluminium und Zink
- Offenes Feuer, vor allem bei der Abfallverbrennung
- Holzfeuer, Biomasseverbrennung, Krematorien, Verbrennung von Tierkadavern
- Chemische Prozesse, bei denen chlorhaltige organische Verbindungen hergestellt werden
- Motoren, die Schweröl verbrennen
- Abfälle von Ölraffinerien

2.2.3 Reinigung

Da sich die Behandlungsmöglichkeiten der unterschiedlichen Substrate erheblich unterscheiden, wird nachfolgend auf ausgewählte Dioxinquellen eingegangen.

Getreide

Die Anhaftung dioxinbelasteter Partikel trifft auch auf die Getreideähren bzw. -körner zu, so dass durch physikalische Methoden eine erhebliche Reduzierung möglich wird.

Schöppe et al. (1997) konnten auf einem Weizenfeld, das über drei Jahre mit Klärschlamm gedüngt wurde, eine deutliche Reduzierung der Dioxinbelastung der Ähren erreichen, wenn der Staub beim Mähdrusch abgeführt wurde (Tabelle 2.9.).

Tabelle 2.9. PCDD/PCDF-Belastungen von verschiedenen Weizenfraktionen (Schöppe et al., 1997)

Probe	PCDD/PCDF-Kontaminaten (ng I-TEQ/kg)
Ähren (gesamt)	1,5
Ähren ohne Staub	0,043
Staub	9,1

Da Getreide und andere Futtermittel an der Oberfläche stärker Dioxin-kontaminiert sein können, sollten bei der Reinigung oder anderen Behandlungsprozessen der Oberfläche die anfallenden Stäube erfasst, separat abgeführt und nicht als Futtermittel genutzt werden (CODEX, 2005). Neben Dioxinen können sie auch noch andere unerwünschte Stoffe enthalten (Wolff und Blüthgen, 2004, s. Abschnitte 1.1 – 1.4 und 2.1).

Öle

Bei der Aufbereitung von Speiseöl werden Tonmineralien zur Bleichung verwendet. Dabei werden die Öle teilweise dekontaminiert, und in den Bleicherden kann sich Dioxin anreichern. Vor Eintrag derartiger Bleicherden in die Nahrungskette (z.B. im

Extraktionsschrot) sind entsprechende Analysen erforderlich, und die Bleicherden sind gegebenenfalls zu entsorgen.

„Sonderfall“ Dioxinbelasteter Boden

Die Entfernung der mit Dioxin-kontaminierten Böden bei im Auslauf gehaltenen Tieren (Geflügel, Wild, aber auch Schweine, Rinder und Schafe) ist eine aufwändige, aber wirkungsvolle Dekontaminationsmöglichkeit (CODEX, 2005; SCAN, 2000).

In belasteten Gebieten (nahe von Dioxin-Emittenden oder in Regionen, in denen früher eine Dioxin-Belastung erfolgte), in denen Auslaufhaltung vorgesehen ist, sollten vor Errichtung der Tierhaltungsanlagen entsprechende Bodenanalysen durchgeführt werden. Falls kein anderer Standort verfügbar ist, stellt der Bodenaustausch (Reinigung) häufig die effektivste Maßnahme dar.

Selbst bei Aufnahme geringer Erdmengen, dioxinreicher Würmer, Insekten oder Insektenlarven kann vor allem bei Geflügel über diesen Weg Dioxin in die Nahrungskette des Menschen eingetragen werden. Neben der Vermeidung der Erdaufnahme bei der Haltung der Tiere ist auch eine Bodenanhftung an Futtermittel zu vermeiden, wie z.B. durch:

- Höheren Schnitt der Futterpflanzen (Vermeidung des Erdeintrages ins Silo)
- Kein Weidegang in Gebieten bzw. bei Witterungsbedingungen, bei denen eine hohe Erdaufnahme möglich ist
- Kein Weidegang in Überflutungsgebieten (Schulz et al., 2005)
- Reinigung von stark mit Boden belasteten Futtermitteln (z.B. Rüben, Möhren, Kartoffeln: Ulster et al., 1993)
- Keine Verwendung von Stroh aus Lagergetreide (stärker belastet mit Boden) für Einstreu- und Futterzwecke (Schöppe et al., 1997)

Wenn das Tränkwasser aus stehendem bzw. fließendem Wasser aufgenommen wird, können in Belastungsregionen erhebliche Dioxinaufnahmen über das Wasser oder ufernahen Schlamm nicht vermieden werden. Unter derartigen Bedingungen sind andere Tränkmöglichkeiten zu schaffen.

2.2.4 Detoxifikation/Dekontamination

Besondere Aufmerksamkeit bei der Detoxifikation wurde vor allem den dioxinreichen Futtermitteln Fischmehl und Fischöl (s. Tab. 2.10. und 2.11) gewidmet.

Fischmehl

Da Dioxine fettlöslich sind, ist durch Entfetten von Fischmehl (Abpressen, Extraktion) eine Reduzierung des Dioxingehaltes im Fischmehl möglich (Oterhals, 2004; Sørensen, 2004). Durch die Extraktion werden etwa 90 % der Dioxine und dioxinähnliche PCB entfernt, wobei der Fettgehalt des Fischmehls auf ≈ 1 % in der T reduziert wird (Oterhals, 2004; Sørensen, 2004).

Falls Fischöl in der Tierernährung eingesetzt werden soll, sind entsprechende Reinigungsschritte erforderlich.

Der Fettgehalt der Fische hängt von der Jahreszeit ab und ist vor allem nach dem Laichen wesentlich vermindert. Oterhals (2004) berichtet von deutlich geringeren Dioxin-Gehalten in Fischmehl und –öl, wenn fettärmere Fische zur Verarbeitung gelangen.

Fischöl

Die Fischöle zählen normalerweise zu den dioxinreichsten Futtermitteln (s. Tabellen 2.7., 2.10. und 2.11.).

Durch die Behandlung von Fischöl mit Aktivkohle können unter Ausnutzung des Adsorptionsvermögens der Kohle etwa 90-95 % der Dioxine und bis 70 % der dioxin-ähnlichen PCB entfernt werden (Tabelle 2.10.). Nebeneffekte auf die Fettsäurezusammensetzung und die Farbe treten nicht auf, zur Aufrechterhaltung der Stabilität ist der Zusatz von Antioxidantien erforderlich. Die Aktivkohlen-Filtration wird gegenwärtig als das bedeutsamste Detoxifikationsverfahren von Fischöl eingeschätzt (Robb, 2004).

Tabelle 2.10. Dekontamination von Fischöl durch Aktivkohle¹⁾ (Oterhals, 2004)

	PCDD (pg TEQ/g)	PCDF (pg TEQ/g)	Nicht-ortho- PCB (pg TEQ/g)	Mono-ortho- PCB (pg TEQ/g)	Summe (pg TEQ/g)
Ausgangsöl	2,5	5,5	8,5	2,4	18,9
Aktivkohle- Behandeltes Öl	0,02	0,06	1,2	2,0	3,3
Reduzierung in %	99	99	86	17	82

¹⁾Behandlungsbedingungen

- Alkali-vorbehandeltes und gebleichtes Fischöl
- Qualität der Aktivkohle: Norit SA 4 PAH – 0,5 %
- Bedingungen: 88°C, 35 min., Vakuum

Unter Versuchsbedingungen mit der Kurzweg-Destillation (Short Path Distillation; SPD-Verfahren) ermittelte Oterhals (2004) einen noch deutlicheren Effekt auf die Dioxinreduktion im Fischöl (Tabelle 2.11.). Durch Zusatz eines Adsorbens (WF) konnte dieser Effekt weiter verstärkt werden (Tabelle 2.11.).

Die dargestellten Befunde zeigen, dass durch entsprechende Behandlung eine deutliche Reduzierung des Dioxingehaltes von Fischöl möglich ist, die Aufwendungen und Kosten dafür sind jedoch sehr hoch.

Die globale Fischöl-Produktion wird mit ≈ 1 Mio. t angegeben (Korsager, 2004), davon entfallen etwa 160 000 t auf die EU. Von dieser Menge wird $\approx 1/3$ als risikobelastet eingeschätzt, wenn ein Dioxingehalt von < 4 ng WHO-TEQ/kg als Grenzwert für Fischöl verwendet wird (Robb, 2004).

In der EU wären demnach mindestens 50 000 t Fischöl zu dekontaminieren. Die Kosten für die erwähnten Verfahren werden mit 40 – 100 €/t (Korsager, 2004; Robb, 2004) angegeben. Zur Detoxifikation der kontaminierten Fischölmenge wären demnach mindestens 2,5 Mio. € (50 000 t x 50 €/t) erforderlich, um 0,3 g Dioxine (Reduzierung von ≈ 10 auf < 4 ng WHO-TEQ/kg Fischöl) zu entfernen.

Tabelle 2.11. Dekontamination von Fischöl mittels Short Path Distillation (SPD) und WF-Zusatz ¹⁾ (Oterhals, 2004)

	PCDD (pg TEQ/g)	PCDF (pg TEQ/g)	Nicht-ortho- PCB (pg TEQ/g)	Mono-ortho- PCB (pg TEQ/g)	Summe (pg TEQ/g)
Ausgangsöl	2,5	5,5	8,5	2,4	18,9
SPD-behandeltes Öl	0,3	0,6	0,7	0,2	1,9
Reduzierung in % Adsorbens	89	89	91	91	90
SPD-behandeltes Öl	0,09	0,12	0,12	0,03	0,4
Reduzierung in %	97	98	99	99	98

¹⁾Behandlungsbedingungen

- Alkali-vorbehandeltes und gebleichtes Fischöl
- U/C KD6-Pilotanlage
- Bedingungen: 3 kg/h, 220°C, 0,005 mbar

Sonstige Kontaminationsquellen

Neben kontaminiertem Boden und der Erdaufnahme durch die Nutztiere können auch das Einstreumaterial oder behandelte Stalleinrichtungen zur Dioxinanreicherung im Körper beitragen. Feil et al. (1997) ermittelten erhebliche Dioxinrückstände im Schlachtkörper von Mastrindern, die mit nahezu dioxinfreiem Mais und Heu gefüttert wurden, deren Stalleinrichtung jedoch aus Holz mit Pentachlorphenol bestand. Derartige Kontaminationsquellen sind zu beseitigen.

Bei der technischen Trocknung von Pflanzen ist die direkte Trocknung (Durchströmen des Trockengutes durch Rauchgase) durch andere Verfahren zu ersetzen. Belastetes Brennmaterial darf nicht verwendet werden.

2.2.5 Schlussfolgerungen und Forschungsbedarf

Da die Dioxinanalytik nach wie vor sehr kostenaufwändig ist (≈ 500 €), besteht vermutlich noch kein umfassender Überblick über belastete Komponenten und deren Eintrag in die Nahrungskette. Es kommt also auch zukünftig darauf an, weitere Dioxinquellen zu erkennen und zu beseitigen.

Durch die im Beitrag angeführten Vermeidungsstrategien und die teilweise sehr aufwändigen Detoxifikationsmaßnahmen kann zur weiteren Reduzierung der Dioxinbelastung von Lebensmitteln tierischer Herkunft und damit der Dioxinaufnahme des Menschen beigetragen werden.

Erheblich variierende Angaben liegen zum Transfer der verschiedenen Kongenere (Dioxine, Furane und dioxinähnliche PCB) in die Lebensmittel tierischer Herkunft vor. Zu dieser

Thematik sowie zur weiteren Präzisierung der TEFs wird zu künftiger Forschungsbedarf gesehen s. auch EFSA, 2004).

2.2.6 Literatur

- Bertazzi PA, Pesatori AC, Consonni D, Tironi A, Laudi MT, Zocchetti C (1993) Cancer incidence in a population accidentally exposed to 2,3,7,8-tetrachlorodibenzo-para-dioxin. *Epidemiology* 4:398-405
- Borwitzky A, Holtmeier A (1994) Dioxine - Eine Einführung und Übersicht zum Kenntnisstand. – Die Lovar Stiftung für Umweltschutz, Luzern
- Cikryt P (1991) Die Gefährdung des Menschen durch Dioxin und verwandte Verbindungen. *Nachr.Chem-Techn Lab* 39:648-656
- Codex (2005) Proposed Draft Code of practice for the prevention and reduction of dioxin and dioxin-like PCB contamination in foods. Joint FAO/WHO Food Standards Progr., 37. Session, The Hague, 25.-29. April 2005:12 p
- EFSA (2004) Dioxins. Methodologies and principles for setting tolerable intake levels for dioxins, furans and dioxine – like PCBs. *Sci. Colloquium, Summary Report*, 28/29.06.2004, Brussels, 130 S.
- EU (2006) Richtlinie 2006//13/EG der Kommission zur Änderung der Anhänge I und II der Richtlinie 2002/32/EG des Europäischen Parlaments und des Rates über unerwünschte Stoffe in Futtermitteln in Bezug auf Dioxine und dioxinähnliche PCB. *Amtsblatt der EU*, L 32 vom 04.02.2006, 10 p.
- Feil VJ, Davison KC, Larsen GL, Fries GF, Böttcher RW (1997) Pentachlorophenol treated wood as a source of dioxin residues in beef. *Livestock environment* 5, Vol., Proc. 5th Int.Symp., Bloomington, Minnesota, 29-31 May 1997:1004-1009
- Fries GF (1991) Organic contaminants in terrestrial food chains. In: KC Jones (Ed.) *Organic Contaminants in the Environment*, pp. 207-236, Elsevier Appl Sci, NY
- Fries GF (1995) Review of the significance of animal food products as potential pathways of human exposures to dioxins. *J Anim Sci* 73:1639-1650
- Fries GF, Marrow GS (1975) Retention and excretion of 2,3,7,8-tetrachlorodibenzo-p-dioxin by rats. *J Agric Food Chem* 23:265-272
- Fries GF, Paustenbach DJ (1990) Evaluation of potential transmission of 2,3,7,8-tetrachlorodibenzo-p-dioxin contaminated incinerator emissions to humans via foods. *J Toxicol Environ Health* 29:1-8
- Fürst P, Beck H, Theelen RMC (1992) Assessment of human intake of PCDDs and PCDFs from different environmental sources. *Toxic Subst J* 12:133-150
- Fürst P, Fürst C, Wilmers K (1993a) PCDD/PCDF in commercial chicken eggs-dependence on the type of housing. *Organohalogen Compounds* 13:133-150
- Fürst P, Krause GHM, Hein T, Delschen T, Wilmers K (1993b) PCDDs/PCDFs in cow's milk in relation to their levels in grass and soil. *Chemosphere* 27:1349-1357
- Herrmann T, Collingro C (2004) Dioxin und PCB in Futtermitteln. *Krafffutter* 11/04: 372-377
- Hulster A, Marschner H, Aitio A (1993) Transfer of PCDD/PCDF from contaminated soils to food and fodder crop plants. *Chemosphere* 27:439-446

- JECFA (2002) WHO Food Additives Series 48 "Safety evaluation of certain food additives and contaminants", prepared by the 57th meeting of the Joint FAO/WHO Expert Committee on Food Additives (JECFA):451-464
- Jones D, Safe S, Morcom F, Holcomb M, Coppock C, Ivre W (1989) Bioavailability of grain and soil-borne tritiated 2,3,7,8-tetrachlorodibenzo-p-dioxin (TCDD) administered to lactating Holstein cows. *Chemosphere* 18:1257-1265
- Kociba RJ (1991) Rodent bioassays for assessing chronic toxicity and carcinogenic potential of TCDD. In: MA Gallo, RJ Shenplein and KA van der Heijden (Ed.) *Biological Basis for Risk Assessment of Dioxins and Related Compounds*, 3-12, Cold Springs Harbor Lab. Press, Plainview, NY
- Korsager M (2004) Commercial implications to the European fishmeal and fish oil industry. EU-Workshop, 03. Sept. 2004, Brussels
- Loonen H, Parsous JR, Govers HAJ (1994) Effect of sediment on the bioaccumulation of a complex mixture of polychlorinated-p-dioxins (PCDD) and polychlorinated dibenzofurans (PCDFs) by fish. *Chemosphere* 28:1433-1446
- Lorber M, Pinsky P, Gelving P, Bravermann C, Winters D, Sovocool W (1998) Relationships between dioxins in soil, air, ash, and emissions from a municipal solid waste incinerator emitting large amounts of dioxins. *Chemosphere* 37:2173-2197
- Mably TA, Moore RW, Bjeerke DL, Peterson RE (1991) The male reproductive system is highly sensitive to in utero and lactational TCDD exposure. In: MA Gallo, RJ Shenplein and KA van der Heijden (Ed.) *Biological Basis for Risk Assessment of Dioxins and Related Compounds*: pp 69-78, Cold Spring Harbor Lab. Press, Plainview, NY
- Mably TA, Moore RW, Peterson RE (1992) In utero and lactational exposure of male rats to 2,3,7,8-tetrachlorodibenzo-p-dioxin. 1. Effects on androgenic status. *Toxicol Appl Pharmacol* 114:97-105
- Malisch R (2000) Increase of the PCDDs/PCDFs-contamination of milk, butter and meat samples by use of contaminated citrus pulp. *Chemosphere* 40:1041-1053
- Malisch R (2001) Dioxine in Futtermitteln. *Landbauforschung Völkenrode, Sonderheft* 223: 45-53
- Malisch R, Fürst P (2000) Background contamination of feedstuff with dioxins *Organohalogen Compounds* 47:322-325
- Mc Lachlan MS, Thoma H, Reissinger M, Hutzinger O (1989) PCDD/F in an agricultural food chain. Part 1: PCDD/F mass balance in a lactating cow. *Chemosphere* 20:1013-1020
- Mc Lachlan MS, Thoma H, Reissinger M, Hutzinger O (1990) PCDDs/PCDFs in an agricultural food chain. Part 1: PCDDs/PCDFs mass balance of a lactating cow. *Chemosphere* 20:1013-1020
- Mc Lachlan MS, Hinkel M, Reissinger M, Hippelein M, Kaupp H (1994) A study of the influence of sewage sludge fertilization on the concentration of PCDD/F and PCB in soil and milk. *Environ Pollut* 85:337-343
- Oterhals A (2004) Reduction of persistent organic pollutants (POPs) in fish oil and fish meal – Technical possibilities and perspectives. EU-Workshop, 03.Sept. 2004, Brussels
- OV (2003) Schadstoffe in klärschlammgedüngten Ackerboden Baden-Württembergs. Landesanst. für Umweltschutz, Baden-Württemberg, 1. Aufl., 14 S.
- POP (2004) <http://www.pops.int>

- Robb D (2004) Reduction of undesirable substances in aquaculture feeds. EU-Workshop, 03. Sept. 2004, Brussels
- Ruoff K (1995) Untersuchungen zum Übergang ausgewählter polychlorierter Dibenzoparadioxine und -furanen nach oraler Supplementierung in die Milch laktierender Kühe. Diss., Univ. Kiel
- Ruoff K, Blüthgen A, Ubben E.H. (1999) Neuere Aspekte zur Kontamination der Milch mit polychlorierten Dibenzoparadioxinen und -furanen (PCDDs/PCDFs). Kieler Milchw.Forschungsber. 51:271-288
- Sagunski H, Csicsaky M, Fortmann R, Roller M (1992) Organohalogen Compounds 9:211-214
- SCAN (2000) Dioxins in feed. Opinion of the Scientific Committee on Animal Nutrition, EU-Com., Brussels 06/10/2000: 105 p
- SCF (2001) Opinion of the SCF on the risk assessment of dioxins in dioxin-like PCBs in food. SC/CNTM/DIOXIN/20 final
- Schöppe G, Kube-Schwickardi C, Bendic H, Reinders G, Schram J, Schulte M, Türk J (1997) Studies on the introduction of polychlorinated dibenzodioxins (PCDDs) and polychlorinated dibenzofurans (PCDFs) into the human food chain via cereal products of feedstuffs. Mühle und Mischfuttertechnik 134,778-798
- Schuler F, Schmid P, Schlatter C (1997a) The transfer of polychlorinated dibenzoparadioxins and dibenzofurans from soil into eggs of foraging chicken. Chemosphere 34: 711-718
- Schuler F, Schmid P, Schlatter C (1997b) Transfer of airborne polychlorinated dibenzoparadioxins and dibenzofurans into dairy milk. J Agric Food Chem 45:4162-4167
- Schulz AJ, Wiesemüller T, Appuhn H, Stehr D, Severin K, Landmann D, Kamphues J (2005) Dioxin concentration in cows milk in dependence on feed and soil contamination. Proc Soc Nutr Physiol 14:52
- Shin WY, Doncette W, Gobas FAPC, Andrea A, Mackay D (1988) Physical-chemical properties of chlorinated dibenzoparadioxins. Environ Sci. & Technol 22:651-658
- Slob W, Olling M, Derks HJGM, de Jong APJM (1995) Congener-Specific bioavailability of PCDDs/PCDFs and coplanar PCBs in cows: laboratory and field measurement. Chemosphere 31:3827-3838
- Sørensen, HO (2004) Possibilities of decontamination of fish oil and fish meal for dioxins, PCB's and other undesirable substances (POP's). EU-Workshop, 03. Sept. 2004, Brussels
- Stephens RD, Harnly DG, Hayward DG, Chang RR, Flattery J, Petreas MX, Goldman, L (1990) The bioaccumulation of dioxins in food animals. II: Controlled exposure studies. Chemosphere 20: 1091-1096
- Stephens RD, Petreas MX, Hayward DG (1992) Biotransfer and bioaccumulation of dioxins and dibenzofurans from soil. Organohalogen Compounds 8:377-380
- Stephens RD, Petreas MX, Hayward DG (1995) Biotransfer and accumulation of dioxins and furans from soil: chickens as model for foraging animals. Sci Total Environm 175: 253-273
- Van den Berg M (et al.; 23 Autoren, 1998) Toxic equivalency factors (TEFs) for PCBs, PCDDs, PCDFs for humans and wildlife. Environmental Health Perspectives 106:775-792

- Van Leeuwen FXR, Yonnes MM (2000) Consultation on assessment of the health risk of dioxins: re-evaluation of the tolerable daily intake (TDI): Executive summary. *Food Additives and Contaminants* 17, No.4:223-240
- VDI (1995) Maximale Immissionswerte für PCB zum Schutz der landwirtschaftlichen Nutztier. VDI 2310, VDI/DIN-Handbuch Reinhaltung der Luft, Band 1a, 6 S.
- Vos JG, van Loveren GH, Schuurman HJ (1991) Immunotoxicity of dioxin: Immune function and host resistance in laboratory animals and humans. In: MA Gallo, RJ Sheuplein, KA van der Heijden (Ed.) *Biological Basis for Risk Assessment of Dioxins and Related Compounds*, pp. 79-88, Cold Springs Harbor Lab. Press, Plainview NY
- Whitlock JP (1991) Mechanism of dioxin action: Relevance to risk assessment. In: MA Gallo, RJ Shenplein, K.A. van der Heijden (Ed.) *Biological Basis for Risk Assessment of Dioxins and Related Compounds*: 351-359, Cold Spring Harbor Lab. Press Plainview, NY
- Wolff J, Blüthgen A (2004) Untersuchungen an Nebenprodukten der Müllerei auf unerwünschte Stoffe und deren futtermittelrechtliche Bewertung. *Schriftenreihe des BMVEL, Reihe A: Angewandte Wissenschaft*, 496:153