

Vorfälle von Dioxin- und PCB-Kontaminationen in der Futtermittel- und Lebensmittelkette

K.-H. SCHWIND

Zusammenfassung

Seit Ende der 1990er Jahre gab es eine Reihe von Dioxin- und PCB-Kontaminationsfällen, die in den Medien und auch in der Öffentlichkeit den sensiblen Bereich der Lebensmittelsicherheit ansprachen. Mehr als 90 % der durchschnittlichen Dioxin- und PCB-Aufnahme des Menschen findet über vom Tier stammende Lebensmittel statt. Aufgrund der Anreicherung von Dioxinen und PCB in der Lebensmittelkette sind auch die Futtermittel, die die Tiere erhalten, mit einzubeziehen. Im Folgenden sind die wichtigsten Dioxin- und PCB-Kontaminationsfälle seit Ende der 1990er Jahre bis in die Gegenwart angeführt. Zur Vermeidung bzw. zur Minimierung solcher Kontaminationsfälle muss alles Mögliche getan werden, um erkannte Eintragsquellen für Dioxine und PCB in die Futtermittel- und Lebensmittelkette zu schließen.

Schlüsselwörter Dioxine – PCDD/F – Polychlorierte Biphenyle – PCB – Futtermittel – tierische Lebensmittel – Kontaminationsfälle

Einleitung

Spätestens seit dem Ende der 1990er Jahre sind die Begriffe „Dioxine“ und „Polychlorierte Biphenyle“ (PCB) in der breiten Öffentlichkeit kein Fremdwort mehr. „Dioxine“ (PCDD/F) werden als unbeabsichtigte Nebenprodukte sowohl bei industriellen Produktionsprozessen (Chlorchemikalien, thermische Prozesse der Metallherstellung und Metallwiedergewinnung) als auch bei Verbrennungsprozessen (wie Brände allgemein, Waldbrände, Unglücksfälle, Verbrennungsprozesse zur Energiegewinnung, industrielle Verbrennungsanlagen, Hausbrandfeuerstätten etc.) gebildet. Die PCB sind absichtlich produzierte Chemikalien (nicht brennbar, mit hoher Dielektrizitätskonstante, bis in die 1970er Jahre

eingesetzt in Gebäudetrennfugen und Bewegungsfugen zwischen Betonfertigteilen, bis zu ihrem Verbot 1985 verwendet auch in Anstrichfarben und Beschichtungen), die mittlerweile nur noch in geschlossenen Systemen wie beispielsweise in Transformatoren Anwendung finden dürfen.

12 Einzelverbindungen aus der Reihe der insgesamt 209 PCB-Kongenere können toxische Wirkungen hervorrufen, die denen des 2,3,7,8 - Dibenzo-*p*-dioxins (2,3,7,8 - TCDD oder „Seveso-Dioxin“) ähneln und werden deshalb auch unter der Bezeichnung „dioxinähnliche PCB-Verbindungen“ (dl-PCB) zusammengefasst. Zur vergleichenden Quantifizierung

des toxischen Potentials von PCDD, PCDF und dioxinähnlichen PCB dient das sogenannte Toxizitätsäquivalent-Konzept, das 2005 reevaluiert wurde (Van den BERG *et al.*, WHO, 2006).

Kontaminationsfälle

Im Jahr 1998 kam es zum sogenannten „Zitruspellets-Kontaminationsfall“, bei dem in brasilianischem Zitrus-Trester hohe Konzentrationen von PCDD/F enthalten waren. Die Zitruspellets wurden dem Futter von Milchkühen zur Erhöhung des Rohfaseranteils beigemischt. Aus diesem Grund stieg in der Milch so gefütterter Tiere der Gehalt von PCDD/F an. Im Rahmen vieler Analysen von Kuhmilch und einer komplexen Probenahme von Futtermitteln konnte die Ursache auf die Zitruspellets zurückgeführt werden. In die Europäische Union (EU) waren damals ungefähr 92.000 Tonnen Zitruspellets aus Brasilien eingeführt worden, die erhöhte Werte besonders für das Kongener Oktachlordibenzofuran (OCDF) aufwiesen. Diese Einzelverbindung stammte aus der Verwendung von dioxinhaltigem Kalk, der den ausgepressten, noch nassen Zitrus- bzw. Orangenschalen zur Neutralisation und zur Verringerung des Wassergehalts zugegeben wurde. Nach dem Trocknen der Zitruschalen im direkten Rauchgasstrom gelangte das Produkt als Zitruspellets bzw. als Futtermittelbestandteil in die EU.

Etwa ein Jahr später, also 1999, ereignete sich der „Kaolinit-Kontaminationsfall“ in einer Tongrube im Westerwald in Deutschland. Kaolinit-Ton wird als Zusatzstoff in Futtermitteln eingesetzt, um diese rieselfähig zu erhalten bzw. vor Verklumpungen zu schützen. In der Tongrube gab es unterschiedliche Tonschichten und nur in einzelnen Schichten waren PCDD/F enthalten. Im Blick auf das vorliegende Kongenerenmuster der PCDD/F in diesen Tonschichten gab es die Auffälligkeit, dass fast ausschließlich die Substanzklasse der PCDD vorhanden war und der Anteil von Oktachlordibenzo-p-dioxin (OCDD) zwischen 70 % und 80 % lag. Der Anteil des 1,2,3,4,6,7,8 - HpCDD betrug 10 % bis 20 %, wobei die niedriger chlorierten

PCDD nur Anteile von 0 % bis 5 % besaßen. Die Dioxinbildung erfolgte offensichtlich während geologischer Prozesse bei der Ablage der Tone. Dieses charakteristische Kongenerenmuster wurde auch an der Ostküste von Australien sowie im Mississippi-Becken gefunden.

Im Jahr 1999 kam es in Belgien (Van LAREBEKE *et al.*, 2001) zu einem PCB-Kontaminationsfall. Ein Gemisch aus PCB-haltigem Transformatorenöl, das mit PCDD/F verunreinigt war, gelangte in wiederverwertete Fette, aus denen anschließend Fette für Futtermittel hergestellt wurden. Das kontaminierte wiederverwertete Fett wurde Bestandteil von Futtermitteln für die Geflügelindustrie. Obwohl seit Februar 1999 Vergiftungen in Geflügelfarmen auftraten, wurde die Kontaminationsquelle erst im Mai 1999 entdeckt. Das kontaminierte Futtermittel war mittlerweile an mehr als 2500 Geflügelbetriebe ausgeliefert worden. Das Kontaminationsproblem konnte nur durch Ausführung eines ausgedehnten PCB- und PCDD/F-Monitoring-Programmes in Lebensmitteln gelöst werden. Bis zum 31. Dezember 1999 waren mehr als 55.000 Analysen auf PCB und 500 Analysen auf PCDD/F durchgeführt worden.

Ebenfalls im Jahr 1999 kam es zu einem Kontaminationsfall, bei dem Trockengrün aus Brandenburg mit PCDD/F kontaminiert wurde. In der Anlage wurden im Rahmen amtlicher Futtermittelkontrollen erhöhte Gehalte für PCDD/F im Trockengrün festgestellt. Als Hauptursache ergab sich damals, dass in der Festbrennstoff-Feuerungsanlage Abfallholz mit Holzschutzmitteln zur Trocknung von Grünfutter verwendet wurde. Infolge der Verbrennung des Abfallholzes mit Holzschutzmitteln wurden PCDD/F gebildet. Darüber hinaus wurde das Grünfutter im direkten Rauchgasstrom aus der Feuerungsanlage getrocknet. Hierbei gelangten die PCDD/F, die an Feinstaubpartikel gebunden sind, ins Trockengrün und hatten damit zur Kontamination des Trockengrüns geführt.

Im Jahr 2003 wurden die Veterinär- und Lebensmittelüberwachungsbehörden über die Kontamination von getrockneten Backabfällen mit PCDD/F für Futtermittel informiert. Die Kontamination wurde durch einen technischen Fehler bei der Trocknung der Backabfälle in einem Trockenwerk in Thüringen verursacht. Die Ermittlungen der Futtermittelüberwachungsbehörden ergaben, dass etwa 250 Tonnen Backabfall dioxinkontaminiert waren. Darüber hinaus war davon auszugehen, dass auch andere Futtermittel wie z. B. Trockengrün ebenfalls kontaminiert sein konnten. Der überwiegende Teil des belasteten Backabfalls war an einen Schweinemastbetrieb mit etwa 10.000 Tieren ausgeliefert worden. Aus diesem Mastbetrieb mussten etwa 2500 Tiere getötet werden. Es handelte sich um Mastgruppen, die bis zum Erreichen des Schlachtgewichts dioxinkontaminierte Backabfälle im Futtermittel erhalten hatten. Hier war die Nutzung der Tiere für die Lebensmittelgewinnung nicht mehr möglich. Die verbleibenden Mastgruppen, die das Schlachtgewicht noch nicht erreicht hatten, wurden vier bis sechs Wochen nach dem Absetzen des dioxinbelasteten Futters erneut untersucht. Die Tiere hatten in der Zwischenzeit ihr Gewicht deutlich erhöht, wodurch die Dioxingehalte zum Zeitpunkt der zweiten Untersuchung unterhalb der zulässigen Höchstgehalte für Dioxine in Schweinefleisch lagen.

Im November 2004 wurden in einem niederländischen Unternehmen Kartoffelschalen mit PCDD/F kontaminiert, die anschließend in Rinder- und Schweinemastbetrieben verfüttert wurden. Bei der Herstellung von Kartoffelprodukten wie beispielsweise Pommes Frites wird das Tonmineral Kaolinit als Prozesshilfsstoff zur Trennung von stärkereichen und stärkearmen Kartoffeln verwendet. Durch die Erhöhung der Dichte des Wassers mit Kaolinit wird eine Trennung von stärkearmen und stärkereichen Kartoffeln ermöglicht: stärkereiche Kartoffeln, die für die Herstellung von Pommes Frites geeignet sind, schwimmen im kaolinhaltigen Wasserbad oben. Der aus Deutschland stammende Prozesshilfsstoff Kaolinit stammte aus einer Tonschicht, die erheblich mit

PCDD/F kontaminiert war. Die Kartoffelschalen sowie die nicht zur Herstellung von Kartoffelprodukten geeigneten Kartoffeln wurden als Ausgangsprodukte für Futtermittel verwendet. In ihnen wurde ein sogenanntes Kaolinit-Dioxinmuster festgestellt. Das Tonmineral entstammte einer Tongrube aus der rheinland-pfälzischen Region. Auch in dieser Kaolinit-Tongrube war nicht jede Tonschicht mit PCDD/F kontaminiert, sondern nur einzelne.

Im August 2007 kam es zu einem Dioxin-Kontaminationsfall im Lebensmittelbereich: Guarkernmehl war mit Dioxinen (PCDD/F) und dem Fungizid Pentachlorphenol (PCP) kontaminiert. PCP ist ein Fungizid, das früher zur Konservierung von Holz, Textilien und Leder eingesetzt wurde und seit 1989 verboten ist. Als herstellungsbedingtes Nebenprodukt von PCP entstehen auch Dioxine. Guarkernmehl – gewonnen aus dem Samen der Guar-Pflanze – ist ein zugelassener Lebensmittelzusatzstoff (E 412) und wird als Verdickungsmittel in diversen Lebensmitteln wie z. B. in Joghurt, Cremes, Speiseeis, Ketchup, Mayonnaise, Suppen, Soßen, Feinkostsalaten, Quarkspeisen und Fruchtzubereitungen verwendet. Das Guarkernmehl stammte aus Indien und war dort mit dem in der EU verbotenen PCP behandelt worden. Guarkernmehl wird Lebensmitteln als Zusatzstoff nur in Anteilen von weniger als 2 % zugesetzt, wodurch sich die Kontaminanten so stark verdünnen, dass nach derzeitigem Kenntnisstand von einer Gesundheitsgefährdung des Verbrauchers nicht ausgegangen werden kann. Das Bundesinstitut für Risikobewertung (BfR) kam in seiner Information Nr. 022/2007 vom 3. August 2007 zu der Feststellung (http://www.bfr.bund.de/cm/343/erhoehte_pcp_und_dioxingehalte_in_quarkernmehl.pdf): „Dennoch besteht dadurch keine Gesundheitsgefahr für Verbraucher, da Guarkernmehl nur in geringen Mengen in Lebensmittel eingesetzt wird.“

Im März des Jahres 2008 wurden in Mozzarella aus Büffelmilch – produziert in mindestens 25 Käsereien in der Region Kampanien rund um Neapel – erhöhte Gehalte an Dioxinen und dioxinähnlichen PCB festgestellt.

Die EU-Kommission informierte die Verbraucher in Europa über das europäische Schnellwarnsystem RASFF (Rapid Alert System for Feed and Food) (http://ec.europa.eu/food/safety/rasff/index_en.htm). Der Büffel-Mozzarella mit der Herkunft aus den Käseereien der Region Kampanien wurde vom Markt genommen. Es wurde vermutet, dass die Wasserbüffel Gras gefressen hatten, das durch Abfackeln benachbarter (größtenteils illegaler) Müllhalden mit Dioxin kontaminiert worden war. PCDD/F werden durch Brände allgemein gebildet und an Feinststaubpartikel gebunden in die Umwelt emittiert. Die Müllbrände traten neben Büffelställen und Büffelwiesen auf.

Im Dezember 2008 gelangte eine Meldung ins RASFF, dass Schweinefleisch aus Irland mit PCB (Indikator-PCB und dl-PCB) kontaminiert ist (HERES *et al.*, 2010). Die Substanzklasse der PCB umfasst 209 Einzelverbindungen (Kongeneren). Neben den 12 dl-PCB-Kongeneren werden die PCB-Kongeneren PCB 28, 52, 101, 138, 153 und 180 unter dem Begriff Indikator-PCB zusammengefasst. PCB reichern sich wie PCDD/F im Fettgewebe an. Ins Schweinefleisch gelangten sie über entsprechend kontaminierte Futtermittel. Mit der kontaminierten Futtermischung waren in Irland fast 50 Bauernhöfe beliefert worden. Ursächlich für das kontaminierte Futter war, dass in einem irischen Futtermittelbetrieb in einer Trocknungsanlage ein nicht geeignetes oder nicht zugelassenes Öl verwendet worden war, das mit PCB verunreinigt war (HERES *et al.*, 2010). Produktionsbedingt enthielt dieses Öl in niedrigen Konzentrationen auch PCDF. Die Gehalte für die Indikator-PCB lagen etwa 2500mal höher als die WHO-Toxizitätsäquivalentkonzentration (WHO-TEQ).

Im Dezember 2010 (FERNÁNDEZ-GONZÁLEZ *et al.*, 2013) wurde in einer norddeutschen Firma eine Kontamination von pflanzlichem Futterfett mit Dioxinen festgestellt. In diesem Zusammenhang wurden technische Fettsäuren mit erhöhten PCDD/F-Gehalten in pflanzliche Futterfette eingebracht und diese anschließend zur Futtermittelherstellung verwen-

det. Verschiedene landwirtschaftliche Betriebe hatten diese Futtermittel bezogen und an Geflügel, Schweine, Legehennen und Milchvieh verfüttert. Untersuchungen ergaben, dass bei der Milch und dem Fleisch von Mastgeflügel keine Überschreitungen der gesetzlich vorgegebenen Höchstgehalte auftraten. Die festgestellten PCDD/F-Gehalte in Eiern, im Fleisch von Legehennen und Schweinen lagen nur in wenigen Fällen über Höchstgehalten (Verordnung (EG) Nr. 1881/2006 der Kommission vom 19. Dezember 2006; Verordnung (EU) Nr. 1259/2011 der Kommission vom 2. Dezember 2011). BfR kam in diesem Kontaminationsfall zu dem Ergebnis, „dass, selbst wenn Eier oder Schweinefleisch mit Gehalten im Bereich der höchsten gemessenen Werte aus den aktuellen Verdachtsproben über einen längeren Zeitraum verzehrt wurden, weder eine unmittelbare noch eine langfristige gesundheitliche Beeinträchtigung des Verbrauchers zu erwarten ist“ (http://www.bfr.bund.de/cm/343/kein_gesundheitliches_risiko_durch_den_verzehr_von_eiern_und_fleisch_auf_der_basis_aktuell_ermittelter_dioxingehalte.pdf).

Im April 2012 wurden in Hühnereiern eines Bio-Betriebes in Nordrhein-Westfalen erhöhte Gehalte an PCDD/F und insbesondere auch an PCB (dl-PCB und Indikator PCB) festgestellt. Für die 6 Indikator-PCB-Kongeneren erreichten die Konzentrationen in Hühnereiern einen Summengehalt von bis zu 80 µg PCB/kg Fett. Nach Verordnung (EG) Nr. 1259/2011 liegt der Höchstgehalt für die Summe aus PCB 28, PCB 52, PCB 101, PCB 138, PCB 153 und PCB 180 bei 40 µg/kg Fett. In einigen Eiern wurde der zulässige Höchstgehalt um das Doppelte übertroffen. Im Auslaufbereich der Hühner befand sich Asphaltmaterial, das zur Bodenbefestigung im Bereich des Auslaufzauns verwendet wurde. Asphalt enthält in der Regel hohe PCB-Konzentrationen. Da Hühner in freiem Auslauf neben dem angebotenen Futter bis zu einem gewissen Grad auch selber auf Nahrungssuche gehen und beim Picken Bodenpartikel aufnehmen, kann die Vorbelastung des Bodens das Risiko einer Kontamination der Hühner und ihrer Eier erhöhen, was hier der Fall war.

Ausblick

In den vergangenen zwei Jahrzehnten haben sich die Bereiche Lebensmittel-Monitoring und Lebensmittelsicherheit vor dem Hintergrund des Verbraucherschutzes im Blick auf PCDD/F- und PCB-Kontaminationen von Lebens- und Futtermitteln stark entwickelt. Die Fortschritte in der Analytik der vergangenen 20 Jahre bestanden insbesondere in den Absenkungen der Nachweis- und Bestimmungsgrenzen. Unabhängig davon ist weiterhin alles Erdenkliche zur Schließung erkannter Kontaminationsquellen zu unternehmen, damit dem Verbraucher Kontaminationsfälle – wie die vorab angeführten – in Zukunft möglichst erspart bleiben.

Literatur

Fernández-González, R., Yebra-Pimentel, I., Martínez-Carballo, E., Regueiro, J., Simal-Gándara, J. (2013): Inputs of polychlorinated biphenyl residues in animal feed. *Food Chemistry* 140, 296-304

Heres, L., Hoogenboom, R., Herbes, R., Traag, W., Urlings, B. (2010): Tracing and analytical results of the dioxin incident in 2008 originating from the Republic of Ireland. *Food Additives & Contaminants: Part A*, Vol. 27, No. 12, 1733-1744

http://www.bfr.bund.de/cm/343/kein_gesundheitliches_risiko_durch_den_verzehr_von_eiern_und_fleisch_auf_der_basis_aktuell_ermittelter_dioxin_gerhalte.pdf

Van den Berg, M., Birnbaum, L. S., Denison, M., De Vito, M., Farland, W., Feeley, M., Fiedler, H., Hakansson, H., Hanberg, A., Haws, L., Rose, M., Safe, S., Schrenk, D., Tohyama, C., Tritscher, A., Tuomisto, J., Tysklind, M., Walker, N., Peterson, R. E. (WHO, 2006): The 2005 World Health Organisation reevaluation of human and mammalian Toxic Equivalency Factors for dioxins and dioxin-like compounds. *Toxicological Sciences*, 93, 223-241

Van Larebeke, N., Hens, L., Schepens, P., Covaci, A., Baeyens, J., Everaert, K., Bernheim, J. L., Vlietinck, R., De Poorter, G. (2001): The Belgian PCB and dioxin incident of January-June 1999: exposure data and potential impact on health. *Environmental and Health Perspectives*, 109, 265-273

Verordnung (EG) Nr. 1881/2006 der Kommission vom 19. Dezember 2006 zur Festsetzung der Höchstgehalte für bestimmte Kontaminanten in Lebensmitteln. *Amtsblatt der Europäischen Union* L 364, 5-24

Verordnung (EU) Nr. 1259/2011 der Kommission vom 2. Dezember 2011 zur Änderung der Verordnung (EG) Nr. 1881/2006 hinsichtlich der Höchstgehalte für Dioxine, dioxinähnliche PCB und nicht dioxinähnliche PCB in Lebensmitteln