

# PCDD/F und dioxinähnliche PCB in Futter- und Lebensmitteln

Analytik im Landesamt für Umweltschutz FG 13

Belastungssituation  
in  
Sachsen-Anhalt

# Übersicht

Einführung

Rechtliche Grundlagen

Analytik

Wie sicher sind die Werte?

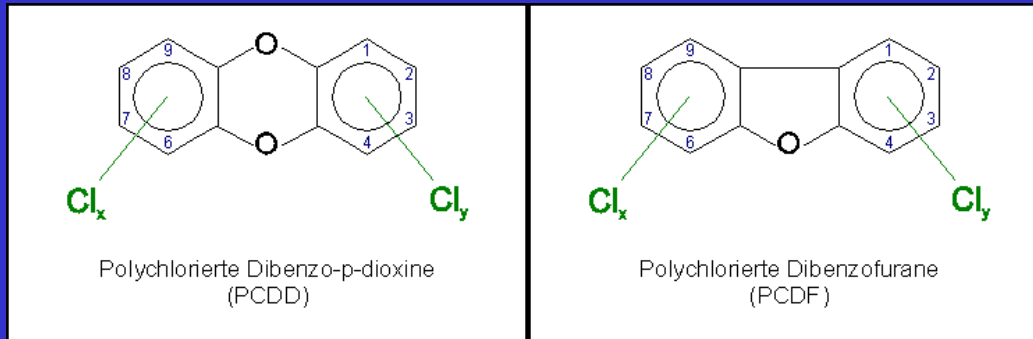
Stand in Sachsen-Anhalt



## Quellen

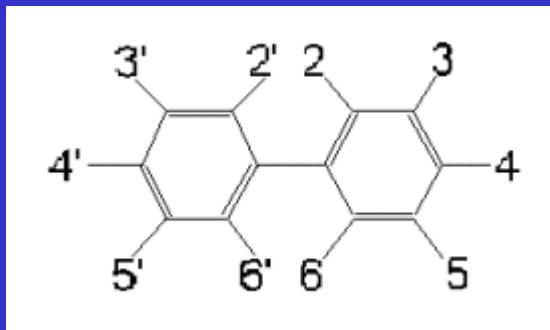
- **Quellen** „Dioxine gibt es, seit dem es das Feuer gibt“
  - PCDD/F: ungewollte Nebenprodukte chem. Prozesse
    - Müllverbrennung
    - Metallurgische Industrie
    - Herstellung von PSM, Bleichprozesse
  - PCB: bewusst hergestellte Chemikalie
    - Wärmeüberträger, Transformatoren, elektrische Kondensatoren, in Hydraulikanlagen , als Weichmacher in Anstrichstoffen, Dichtungsmassen und Kunststoffen (z.B. Kabelummantelungen).

# Eigenschaften



„Dioxine“

2,3,7,8 -chlorsubstituierte PCDD (7) und PCDF (10)



PCB, „dioxinähnliche PCB“

non-ortho PCB (4)

mono-ortho PCB (8)

PCDD/F und dioxinähnliche PCB in Futter- und Lebensmitteln

## Eigenschaften

- Abbaubeständigkeit, hohe Persistenz, ubiquitär
- Hydrophob und lipophil
- Hohe Bioakkumulation in der Nahrungskette
- Hohe Toxizität
  - Fortpflanzungsfähigkeit
  - Immuntoxizität
  - Kanzerogenität
  - Hormonstörungen
- Exposition zu 90% über Nahrungsaufnahme
  - davon 80% Fischprodukte oder andere Produkte tierischen Ursprungs

- Konzept der Toxizitätsäquivalente

$$TEQ = \sum_i (TEF)_i \cdot C_i$$

WHO-Sitzung 1997 in Stockholm TEF's

- Vergleichende Quantifizierung des toxikologischen Potential
- Risikobewertung
- Kontrollmaßnahmen

# Eigenschaften - Toxizitätäquivalente

(<sup>1</sup>) TEF der WHO zur Risikobewertung beim Menschen, auf der Grundlage der Schlussfolgerungen der Sitzung der Weltgesundheitsorganisation in Stockholm, 15.–18. Juni 1997 (Van den Berg et al., (1998) Toxic Equivalency Factors (TEFs) for PCBs, PCDDs, PCDFs for Humans and for Wildlife. *Environmental Health Perspectives*, 106(12), 775).

Kongener	TEF-Wert	Kongener	TEF-Wert
<b>Dibenzo-p-dioxine (PCDD)</b>		<i>„Dioxinähnliche“ PCB:</i>	
2,3,7,8-TCDD	1	<b>Non-ortho-PCB + Mono-ortho-PCB</b>	
1,2,3,7,8-PeCDD	1	<b>Non-ortho PCB</b>	
1,2,3,4,7,8-HxCDD	0,1	PCB 77	0,0001
1,2,3,6,7,8-HxCDD	0,1	PCB 81	0,0001
1,2,3,7,8,9-HxCDD	0,1	PCB 126	0,1
1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	0,01	PCB 169	0,01
OCDD	0,0001		
<b>Dibenzofurane (PCDF)</b>		<b>Mono-ortho PCB</b>	
2,3,7,8-TCDF	0,1	PCB 105	0,0001
1,2,3,7,8-PeCDF	0,05	PCB 114	0,0005
2,3,4,7,8-PeCDF	0,5	PCB 118	0,0001
1,2,3,4,7,8-HxCDF	0,1	PCB 123	0,0001
1,2,3,6,7,8-HxCDF	0,1	PCB 156	0,0005
1,2,3,7,8,9-HxCDF	0,1	PCB 157	0,0005
2,3,4,6,7,8-HxCDF	0,1	PCB 167	0,00001
1,2,3,4,6,7,8-HpCDF	0,01	PCB 189	0,0001
1,2,3,4,7,8,9-HpCDF	0,01		
OCDF	0,0001		

Abkürzungen: ‚T‘ = tetra; ‚Pe‘ = penta; ‚Hx‘ = hexa; ‚Hp‘ = hepta; ‚O‘ = octa; ‚CDD‘ = Chlordibenzodioxin; ‚CDF‘ = Chlorodibenzofuran; ‚CB‘ = Chlorbiphenyl.

PCDD/F und dioxinähnliche PCB in Futter- und Lebensmitteln

# Übersicht

Einführung

Rechtliche Grundlagen

Analytik

Wie sicher sind die Werte?

Stand in Sachsen-Anhalt





## Rechtliche Grundlagen



Verordnung 315/93/EG

Verordnung (EG) Nr.199/2006

Richtlinie 1999/29/EG

Richtlinie 2003/57/EG

Empfehlung 2006/88/EG

NFKP

LFBG 1.September 2005

Erlass vom 19. April 2005

Erlass vom 29.März 2004

Umsetzung des NFKP und  
Landessonderprogramme

- Fischüberwachung
- Flussauenmonitoring

**Ziel: Reduzierung des Eintrags von Dioxinen und dioxinähnlichen PCB in die Nahrungskette, Senkung der lebensmittelbedingten Exposition des Menschen**

PCDD/F und dioxinähnliche PCB in Futter- und Lebensmitteln

# Übersicht

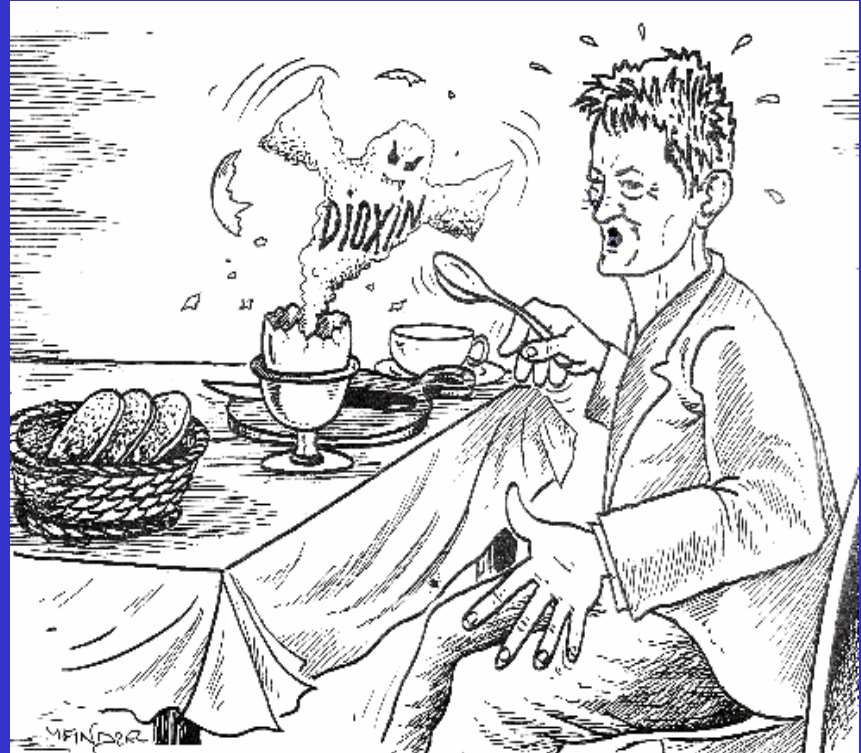
Eigenschaften

Rechtliche Grundlagen

Analytik

Wie sicher sind die Werte?

Stand in Sachsen-Anhalt



# Analytik - Laborablauf

Probenvorbereitung



Reinigung der Extrakte



Analyse

Dioxinlabor  
des FG 13



Prüfbericht

Richtlinie 2002/69/EG  
DIN EN 1528-1(4)  
Richtlinie 2002/70/EG  
Methodenbuch der VDLUFA  
Band III, Methode 19-9-1

- **Probenvorbereitung**
  - Trocknung (TS bzw. GT)
  - Zerkleinern und Homogenisieren
- **Extraktion**
  - Fettextraktion
  - Soxhletextraktion bzw. ASE
  - Zugabe der Standardlösungen

- **Reinigung der Extrakte**
  - Vorreinigung mit  $\text{H}_2\text{SO}_4$ /Silica
  - Chromatographie-Säulen
    - Gemischte Silica-Säule
    - Alumina-Säulen (2 – 25g)
    - GP - Säule
    - Aktivkohle-Säule (selektiv für PCB bzw. PCDD/F)

- Analyse
  - Hochauflösendes Massenspektrometer MAT 95 XP mit Auswertesoftware „Xcalibur“
  - 2 x GC Agilent 6890 mit KAS 4
  - GC-Säulen DB5 MS
  - Isotopenverdünnungsmethode

- Prüfbericht
  - Messungengenauigkeit
  - Angabe der Bestimmungsgrenzen
  - Wiederfindungsrate eingerechnet
  
  - Bewertung des Ergebnisses

# Übersicht

Einführung

Rechtliche Grundlagen

Analytik

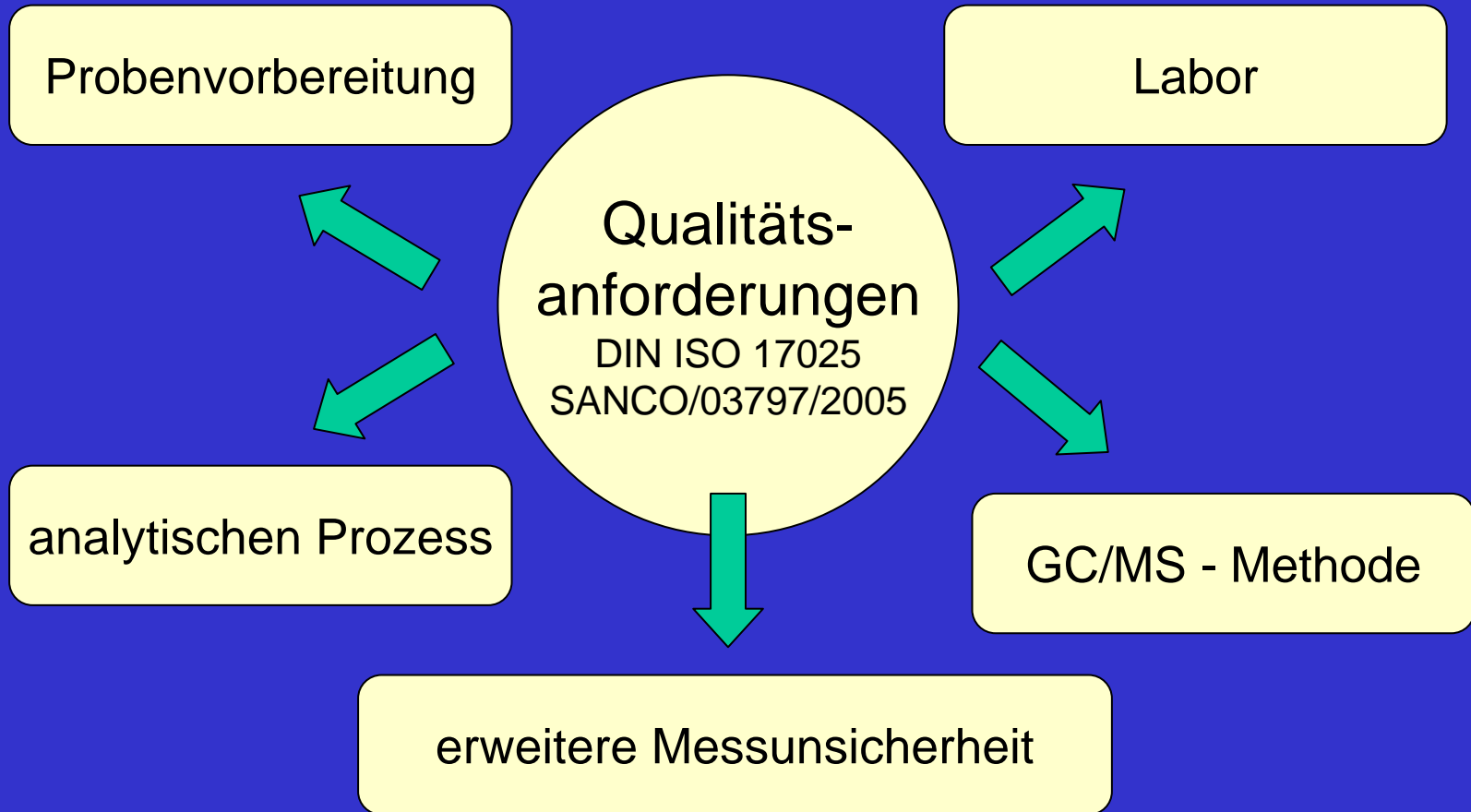
Wie sicher sind die Werte?

Stand in Sachsen-Anhalt





# Qualitätssicherung



PCDD/F und dioxinähnliche PCB in Futter- und Lebensmitteln

## QS – Anforderungen an das Labor

- Anforderungen an das Labor
  - Die Bestimmungsgrenze muss mindestens 1/5 des interessierenden Levels betragen
  - regelmäßige Kontrolle der Blindprobe und/oder der Kontrollproben als interne Qualitätssicherung
  - Teilnahme an Internationalen Eignungsprüfungen für Futter- und Lebensmittel (Oslo-RV)
  - Akkreditierung nach EN ISO/IEC 17025
    - 2001 PCDD/F in FM und LM
    - 2006 Reakkreditierung PCDD/F und diox. PCB's

## QS - Probenvorbereitung

- **Probenvorbereitung**
  - Vermeidung von Querkontaminationen in jeder Stufe des Verfahrens
    - Transport und Lagerung in Glas-, Aluminium-, Polypropylen- oder Polyethylenbehälter
    - Homogenisieren, Trocknen und Zerkleinern der Probe
  - Mitführen eines Blindwertes
  - Kontrolle der Lösungsmittel
  - Ausreichende Menge Probe für die Extraktion

## QS –spez. Anforderungen

- **Spez. Anforderungen an die GC/MS**
  - Zugabe von  $^{13}\text{C}$  12 2,3,7,8 PCDD/F und dioxinähnliche PCB als internen Standard (quant.)
  - Bestimmung der relativen Responsefaktoren mit den Kalibrierlösungen (Linearitätstest)
  - Kontrolle der Wiederfindung (60-120%)
  - Trennung der PCDD und PCB durch geeignete Chromatographieverfahren
  - Gaschrom. Trennung von Isomeren(1,2,3,4,7,8 und 1,2,3,6,7,8-HxCDF)
  - Differenz zwischen Unter- und Obergrenze nicht größer als 20% (25-40%)

## QS – analytischer Prozess

- Analytischer Prozess
  - Hohe Empfindlichkeit und niedrige Nachweisgrenze
    - $10^{-9} - 10^{-15}$  g
  - Hohe Selektivität
    - Abtrennung interferierender Verbindungen
    - Unterscheidung zwischen den Kongeneren
  - Hohe Genauigkeit (Richtigkeit und Präzision)
    - Genauigkeit Übereinstimmung mit dem wahren Wert
    - Richtigkeit des zertifizierten Wertes
    - Präzision Übereinstimmung von Wiederholungsprüfungen

## Qualitätssicherung - Messunsicherheit

- **Messunsicherheit** „ein dem Messergebnis zugeordneter Parameter, der die Streuung der Werte kennzeichnet, die vernünftigerweise der Messgröße zugeordnet werden könnte“
  - Richtlinie 2005/6/EG vom 26. Januar 2005
  - Positionspapier der VDLUFA gemäß der RL 2005/6/EG
  - Leitfaden entsprechend des NORDTEST Projekts
  - Bestimmung aus Validierungs- und Qualitätskontrolldaten

# Qualitätssicherung - Messunsicherheit

Zufällige Abweichungen

Reproduzierbarkeit im Labor  
Kontrollprobe (BCR 534)

Systematische Abweichungen

Systematischer Fehler  
Referenzmaterial (CRM 697)

Abschätzungsverfahren

kombinierte Messunsicherheit

Erweiterte Messunsicherheit <30%  
(28,7%)

$$u = \sqrt{u^2_{Rw} + u^2_{bias}}$$

$$U = k \cdot u$$

# Übersicht

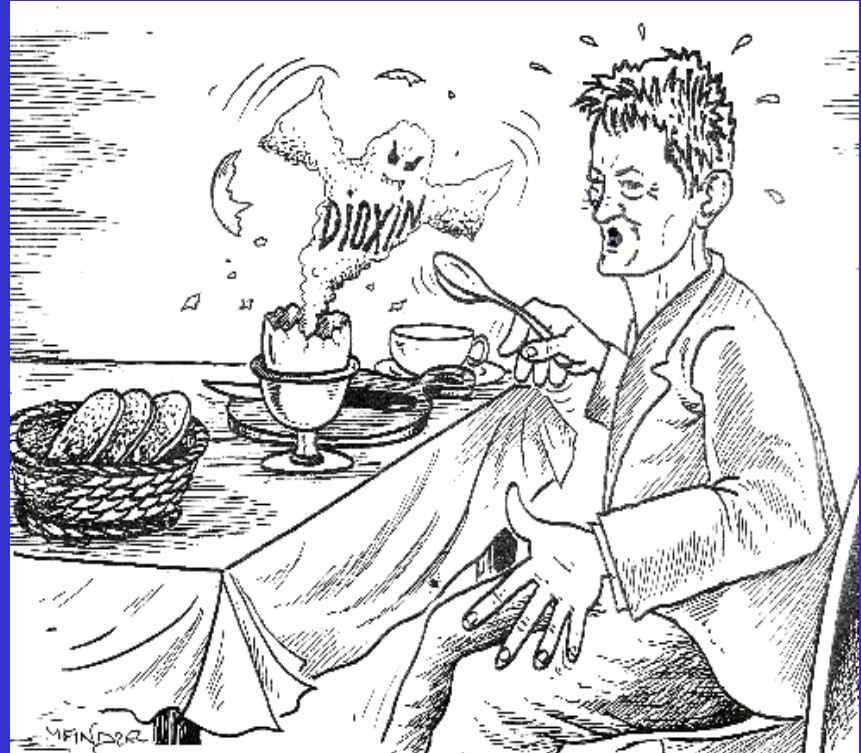
Einführung

Rechtliche Grundlagen

Analytik

Wie sicher sind die Werte?

Stand in Sachsen-Anhalt





# Ergebnisse - Probenaufkommen

Tab.1 Probenaufkommen in Sachsen-Anhalt 2003 - 2006

Anzahl der Proben	Futtermittel		Lebensmittel	
	PCDD/F	diox. PCB's	PCDD/F	diox. PCB's
2003	220	22	30	5
2004	140	10	12	12
2005	80	16	113	92
2006*	50	50	54	54

\* geplant



PCDD/F und dioxinähnliche PCB in Futter- und Lebensmitteln

## Ergebnisse – Futtermittel 2005

Tab.2 Probenverteilung Futtermittel in Sachsen-Anhalt 2005

Anzahl der Proben	PCDD/F	dioxinähnliche PCB
Grünfutter, Aufwuchs	43	8
Heu	8	3
Weizen	11	4
Mais	6	k.A.
Gerste	3	k.A
Triticale*	3	k.A
Sonstiges (Melasse, Silage, u.ä.)	6	1

\* Kreuzung aus Weizen (*Triticum aestivum* L.) und Roggen (*Secale cereale*)

## Ergebnisse – Futtermittel 2005

Tab.3 Dioxin- und diox. PCB-Konzentration in Sachsen-Anhalt 2005

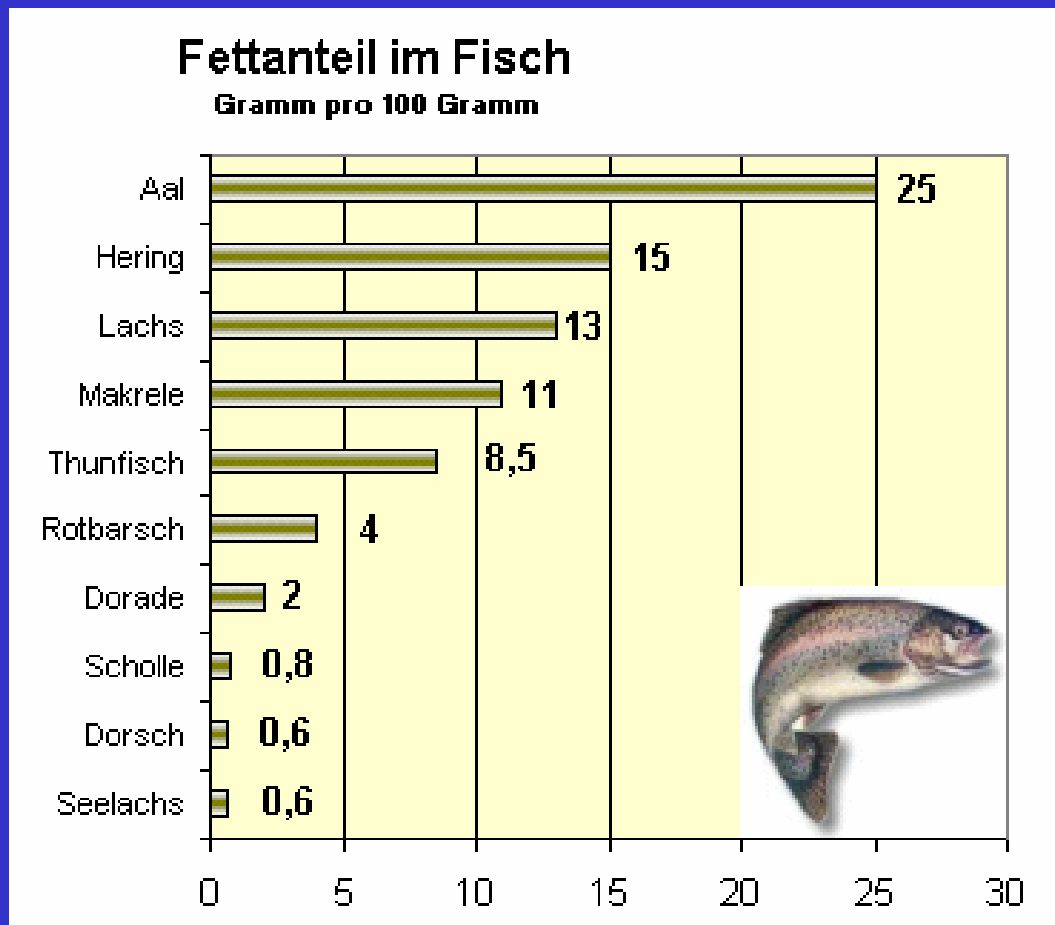
ng/kg WHO-TEQ (12%)	PCDD/F	diox. PCB	Höchstgehalt für PCDD/F
Grünfutter, Aufwuchs	0,05 – 0,65	0,04 – 0,13	0,75
Heu	0,05 – 0,17	0,67 – 0,19	0,75
Weizen	0,03 – 0,15	0,66 – 0,96	0,75
Mais	0,01 – 0,09	k.A.	0,75
Gerste	0,08 – 0,45	k.A.	0,75
Triticale	0,02 – 0,03	k.A.	0,75
Sonstiges (Melasse, Silage, u.ä.)	0,01 – 0,45	0,13	0,75

## Ergebnisse – Lebensmittel 2005 Probenanzahl

Tab.4 Probenverteilung Lebensmittel in Sachsen-Anhalt 2005

Anzahl der Proben	PCDD/F	diox. PCB
Milch	11	2
Eier	24	24
Fisch(außer Aal)	21	21
Aal	8	8
Fleisch	7	2
Öle	14	14
Sonstige	28	21

# Ergebnisse – Lebensmittel 2005 Fisch



PCDD/F und dioxinähnliche PCB in Futter- und Lebensmitteln

# Ergebnisse – Lebensmittel in Deutschland

Tab.5 Durchschnittliche Dioxinkonzentration von Nahrungsmitteln  
(2000-2003) in Deutschland

pg/g –WHO-TEQ	Dioxine/ Furane	Dioxinähnliche PCB	Höchstgehalte Dioxine/Furane
Fleisch			
Schwein	0,20	0,10	<b>1,0</b>
Rind	0,60	1,50	<b>3,0</b>
Geflügel	0,60	0,60	<b>2,0</b>
Milch	0,50	1,20	<b>3,0</b>
Eier	0,90	1,20	<b>3,0</b>
Pflanzl. Fette	0,20	0,20	<b>0,75</b>
Fisch*	0,30	0,90	<b>4,0</b>
Obst/Gemüse	0,01	0,01	<b>k.A</b>

\* pg/g Frischgewicht

(Quelle Mathar, Bundesinstitut für Risikobewertung, 2003)

PCDD/F und dioxinähnliche PCB in Futter- und Lebensmitteln

## Ergebnisse – Lebensmittel 2005

Tab.6 Dioxin- und diox. PCB-Konzentration in Sachsen-Anhalt 2005

pg/g Fett WHO-TEQ	PCDD/F	diox. PCB	Höchstgehalt PCDD/F
Milch (0,5/1,2)	0,32 – 2,62	0,38 – 0,85	3,0
Eier (0,9 /1,2)	0,06 – 2,07	0,13 – 1,18	3,0
Fisch (außer Aal)*(0,3/0,9)	0,12 – 1,29	0,09 – 1,36	4,0
Aal*	0,34 - 4,44	1,61 – 9,73	4,0
Fleisch (Rind: 0,6/1,5)	0,46 – 1,65	0,44 – 5,33	3,0
Hühnerfleisch (0,6/0,6)	0,40 – 0,97	k. A.	2,0

\* pg/g Frischgewicht WHO-TEQ

PCDD/F und dioxinähnliche PCB in Futter- und Lebensmitteln

## Ergebnisse – Lebensmittel 2005 Öle

Tab.7 Dioxin- und diox. PCB-Konzentration in Ölen in Sachsen-Anhalt 2005

pg/g Fett WHO-TEQ	PCDD/F	diox. PCB	Höchstgehalt PCDD/F
Lachsölkapseln	0,11 - 0,54	0,94 – 4,83	2,0
Leinöl	0,13 – 0,15	0,34 – 0,35	0,75
Olivenöl	0,16 – 0,18	0,44	0,75
Sonnenblumenöl	0,29 – 0,30	0,05 – 0,06	0,75
Rapsöl	0,17	0,35	0,75
Traubenkernöl	0,29	0,09	0,75
Distelöl	0,34	0,05	0,75

PCDD/F und dioxinähnliche PCB in Futter- und Lebensmitteln



## Ergebnisse – Lebensmittel 2005 Eier

Tab.8 Dioxin- und diox. PCB-Konzentration in Eiern in Sachsen-Anhalt 2005

pg/g Fett WHO-TEQ	PCDD/F	diox.PCB	Höchstgehalt PCDD/F
Eier Käfighaltung	0,43 - 0,46(0,9)	0,13 – 0,14(1,2)	3,0
Eier Freilandhaltung	0,06 – 2,07(0,9)	0,13 – 1,18(1,2)	3,0

## Ausblick

- Verordnung (EG) Nr.199/2006 vom 3. Februar 2006
  - Gemeinsamer Höchstgehalte für PCDD/F und dioxinähnliche PCB
- Empfehlung der Kommission 2006/88/EG vom 6. Februar 2006
  - Festlegung von Auslösewerten für PCDD/F und PCB in Lebensmitteln
  - Festlegung neuer Zielwerte Ende 2008

# Ausblick

Tab.9 Auslöse- und Höchstwerte für Dioxine und dioxinähnl. PCB (gültig ab November 2006)

pg/g Fett WHO-TEQ	Auslösewert PCDD/F	Auslösewert diox. PCB	Höchstgehalt PCDD/F	Höchstgehalt PCB+PCDD
Milch	2,0	2,0	<b>3,0</b>	<b>6,0</b>
Eier	2,0	2,0	<b>3,0</b>	<b>6,0</b>
Fisch(außer Aal)*	3,0	3,0	<b>4,0</b>	<b>8,0</b>
Aal*	3,0	6,0	<b>4,0</b>	<b>12,0</b>
Fleisch (Rind)	1,5	1,0	<b>3,0</b>	<b>4,5</b>
Hühnerfleisch	1,5	1,5	<b>2,0</b>	<b>4,0</b>

\* pg/g Frischgewicht WHO-TEQ

## Ausblick

- Ziel ist es
  - Verringerung von Dioxinen und dioxinähnlichen PCB in Lebens- und Futtermittel
  - Lebensmittelbedingte Belastung der Menschen zu senken
  - Entwicklung eines integrierten Konzeptes für die gesamte Lebensmittelkette
  - Absenkung der Höchstgehalte für PCDD/F und dioxinähnliche PCB
  - Festlegung neuer Höchstgehalte für weitere Lebensmittel (z.B. Babynahrung)
  - Fälle aufzeigen in denen es angezeigt ist eine Kontaminationsquelle zu ermitteln

Danke

Dankeschön an

Frau Rockstroh

Frau Häring

Herrn Rehn

Frau Peterhaensel

Frau Teichmann