

## Untersuchungen von Lebensmitteln auf PCDD/PCDF

Malisch, Rainer  
Chemische Landesuntersuchungsanstalt  
Bissierstr. 5  
D-79114 Freiburg

### 1. Einleitung

In der Chemischen Landesuntersuchungsanstalt Freiburg wurden 1993 und 1994 insgesamt 744 Lebensmittel auf PCDD/PCDF-Gehalte untersucht. Dabei waren Untersuchungsschwerpunkte

- Milch und Milchprodukte
- Eier
- Fische
- pflanzliche Lebensmittel
- Überprüfung von Lebensmitteln aus Verdachtsregionen.

Die Ergebnisse der Untersuchungen der vier genannten Lebensmittelgruppen werden hier dargestellt. Die Ergebnisse der Untersuchungen von Proben aus Rheinfelden, Kehl und Bad Krozingen sind in den Jahresberichten 1993 und 1994 der Chemischen Landesuntersuchungsanstalt (CLUA) Freiburg zusammengefaßt.

### 2. Milch und Milchprodukte

Insgesamt 512 Proben von Milch und Milchprodukten wurden auf Dioxingehalte untersucht. Diese Zahl setzt sich aus folgenden Gruppen zusammen:

- 295 Rohmilchproben (aus Sammel tanks und von Einzelerzeugern) aus Baden-Württemberg
- 24 Vollmilchproben aus dem Handel
- 64 Butterproben
- 89 Milchprodukte (Käse, Schlagsahne, Kondensmilch, sonstige)
- 40 Milchproben als Rückstellproben von Einzelerzeugern der Jahre 1988 bis 1992, die PCB-Höchstmengensüberschreitungen aufwiesen

Diese Produktgruppe war ein Untersuchungsschwerpunkt, weil für die PCDD/F-Belastung von Milch und Milchprodukten Richtwerte und Handlungsempfehlungen von der Bund/Länder-Arbeitsgruppe DIOXINE vorgeschlagen wurden (Tab. 5 in: Bundesgesundheitsblatt Sonderheft/93, S. 3-14). Auch wenn diese Werte nicht rechtlich bindend sind, setzen sie wichtige Orientierungsmarken für ein einheitliches Handeln der Verwaltung in Deutschland. Damit werden auch im internationalen Vergleich strenge Maßstäbe angelegt, die sich am Vorsorgewert einer täglichen Aufnahme von 1 pg I-TEQ/kg Körpergewicht/Tag orientieren, wie er vom Bundesgesundheitsamt und Umweltbundesamt definiert wurde.

PCDD/F-Kontamination pg I-TEQ/g Milchfett	Maßnahmenvorschläge
< 0,9	anzustrebende Zielgröße; nur durch Senkung der PCDD/F-Einträge in die Umwelt langfristig zu erreichen
> 3,0	<ol style="list-style-type: none"> <li>1. Vorhandensein von PCDD/F-Quellen prüfen und Maßnahmen zur Minderung der Einträge einleiten; falls emissionsmindernde Maßnahmen kurzfristig nicht möglich sind oder zu keiner Reduzierung der Kontamination führen, wird dem landwirtschaftlichen Betrieb eine Nutzungsumstellung empfohlen</li> <li>2. Empfehlung, Milch und Milchprodukte nicht mehr direkt an Verbraucher abzugeben</li> </ol>
> 5,0	Milch und Milchprodukte dürfen nicht mehr in Verkehr gebracht werden

Bei Werten < 3,0 ist eine Zuordnung zu einer bestimmten Quelle in der Regel nicht möglich

---

## 2.1 Dioxinkataster für Milchproben aus Baden-Württemberg

Nach Abschluß der Untersuchungen von insgesamt 295 Sammelmilch-, Abhofmilch- bzw. Einzelgemelkproben aus Baden-Württemberg, die 1993 und 1994 erhoben wurden, hat die Chemische Landesuntersuchungsanstalt (CLUA) Freiburg eine regionale Zuordnung der ermittelten Werte vorgenommen, indem die Gehalte graphisch in eine Landkarte eingetragen wurden. Damit wird erstmalig ein graphisches "Milchproben-Dioxin-Kataster" erstellt, das anschaulich die Hintergrundbelastung und Bereiche mit erhöhten Gehalten aufzeigt.

Bisher war die CLUA Freiburg für Dioxinuntersuchungen nur im Regierungsbezirk Freiburg zuständig; Untersuchungen für andere Regierungsbezirke wurden nur in Ausnahmen in Amtshilfe vorgenommen. Ab 1995 soll die CLUA Freiburg Milchprodukte aus ganz Baden-Württemberg als Schwerpunktlabor untersuchen, so daß dann auch für andere Regierungsbezirke eine umfangreichere Datenbasis zur Verfügung steht.

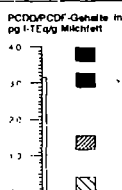
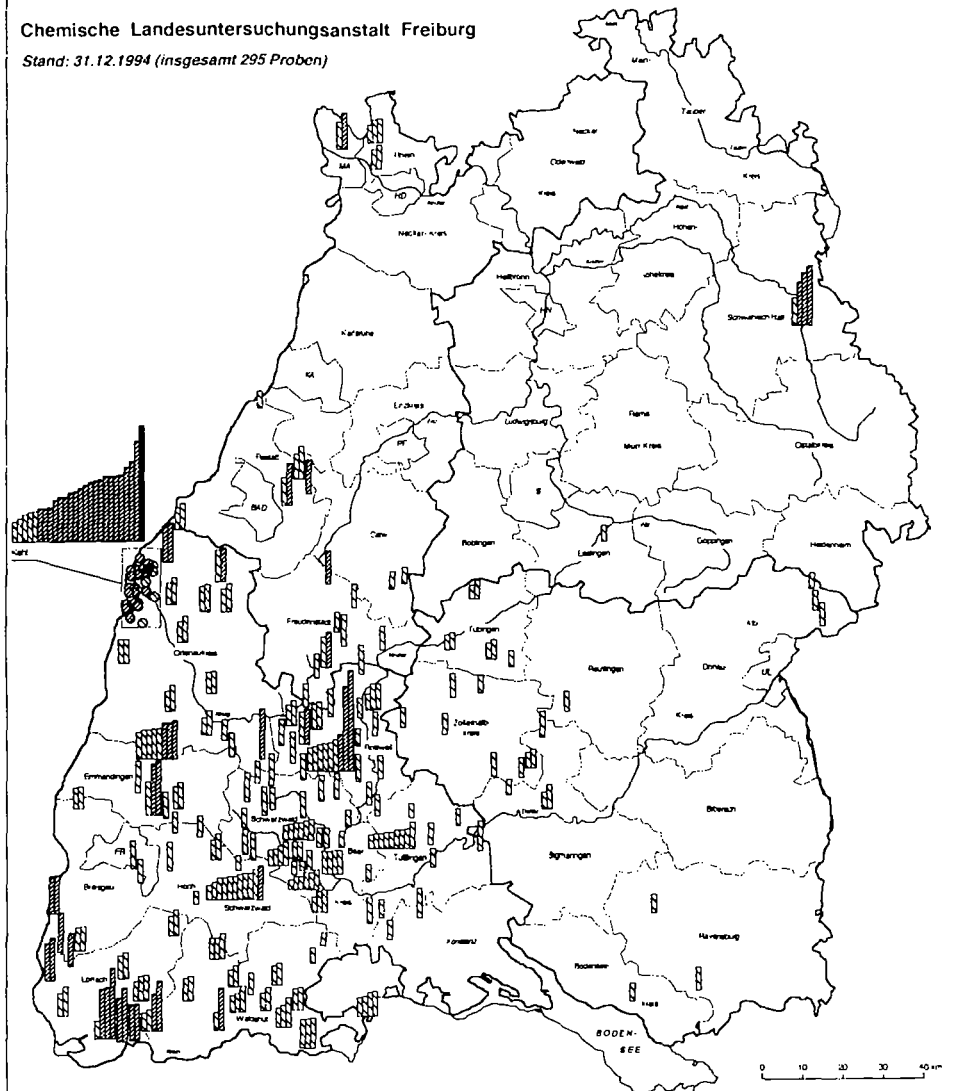
Die für Milch vorgeschlagenen Richtwerte wurden graphisch umgesetzt, indem die Gehalte mit verschiedenen Symbolen markiert wurden. Wie der Graphik zu entnehmen ist, liegt der weitaus größte Teil des Regierungsbezirks Freiburg und der bisher zusätzlich untersuchten Gebiete Baden-Württembergs bereits in dem langfristig anzustrebenden Zielbereich.

Sämtliche bisher von der CLUA Freiburg untersuchten Abhof- und Sammelmilchproben wiesen Gehalte unterhalb des Richtwertes auf, von dem an Verkaufsbeschränkungen und Quellensuche empfohlen werden.

### Dioxine in Milchproben aus Baden-Württemberg (Sammelmilch, Abhofmilch, Einzelgemelk)

Chemische Landesuntersuchungsanstalt Freiburg

Stand: 31.12.1994 (insgesamt 295 Proben)



- PCDD/F-Gehalte in pg I-TE/g Milchfett**
- > 3.0 - 4.0
  - > 2.0 - 3.0
  - ▨ 1.0 - 2.0
  - ▧ 0.0 - 1.0
- Maßnahmenvorschläge der Dioxin-Arbeitsgruppe DIOXRE (modifizierter Text; s. Bundesgesundheitsblatt Sonderheft 99, S. 3-14)**
1. Vorüberlegen von PCDD/F-Quellen und von Maßnahmen zur Minderung der Einträge aus diesen und dem sonstigen Betrieb eine Nutzenabwägung anstellen.
  2. Empfehlung: Milch und Milchprodukte nicht mehr direkt an Verbraucher abzugeben.
- nicht deklarieren (Beseitigung/Gehalte überhalb der Langfrist- und/oder verbundenen Langfrist- oder unterhalb der Werte, die durch Verringerung kritische Maßnahmen zur Quellensanierung und für Verbraucherschutz zu erreichen sind)
- einzelbetriebliche Ziegelmilch

Verwaltungseinheiten	Stadtkreise
Regierungsbezirke	Baden (BR)
Landkreise	Freiburg (FR)
Stadtkreise	Hochalting (HO)
	Hausbrunn (HA)
	Karlsruhe (KA)
	Mannheim (MA)
	Mühlheim (MU)
	Sigmaringen (SI)
	Ulm (UL)

Verantwortlich: Chemische Landesuntersuchungsanstalt Freiburg  
 \* abtiefenabhängige Landesanstalt für Umweltschutz Baden-Württemberg  
 Chemische Landesuntersuchungsanstalt Freiburg

Lediglich ein Einzelgemelk einer 3 Jahre alten Kuh eines Erzeugers aus dem Raum Kehl wies im Mai 1994 mit 3,13 pg I-TEQ/g Fett einen knapp über 3 pg I-TEQ/g Fett liegenden Gehalt auf. Die Nachprobe von September lag mit 2,16 pg I-TEQ/g Fett genauso wie die Abhofmilch mit 1,66 pg I-TEQ/g Fett deutlich unter 3 pg I-TEQ/g Fett, so daß auch für diesen Betrieb keine Abgabebeschränkungen festgesetzt wurden.

Damit sind die Milchproben sämtlicher bisher untersuchten Betriebe uneingeschränkt verkehrsfähig.

Folgende Tabelle faßt für mögliche Differenzierungen wichtige Daten zusammen (Angaben in pg I-TEQ/g Fett):

Herkunft Reg.bezirk	Jahr	Anzahl	Mittelwert	Bereich
Freiburg	1993, 1994	248	0,78	0,27 - 3,13
Karlsruhe	1994	13	0,73	0,46 - 1,14
Stuttgart1)	1994	4	1,23	0,73 - 1,60
Tübingen	1993, 1994	30	0,53	0,37 - 0,83

1) 4 Proben aus Maulach

Ohne Gehalte unter 0,9 pg I-TEQ/g Fett noch detailliert aufschlüsseln zu wollen, zeichnet sich eine West-Ost-Tendenz ab, indem die i.a. mit etwa 0,7 - 0,9 pg I-TEQ/g Fett im westlichen Teil des Regierungsbezirks Freiburg bereits sehr niedrig liegenden Gehalte bis in den Regierungsbezirk Tübingen hinein sogar noch weiter abnehmen. Damit weist der Bereich des Schwarzwaldes bis hin zur Schwäbischen Alb die für ländliche Räume typische geringe Hintergrundbelastung auf.

Aus dem Bereich des Schwarzwaldes war lediglich eine Abhof-Milch auffällig. Von 7 Abhof-Milchproben desselben Ortes wies eine Probe einen Wert von 2,73 pg I-TEQ/g Fett auf, der auch etwa 7 Monate später mit 2,33 pg I-TEQ/g Fett noch erhöht war. Es werden betriebsinterne Ursachen vermutet, die noch diskutiert werden müssen. Größere regionale Zusammenhänge können nach den Ergebnissen der benachbarten Erzeuger ausgeschlossen werden.

Im Bereich des Regierungsbezirks Freiburg sind Auswirkungen von Emissionen von Anlagen, die westlich des Rheins stehen, umstritten. Insbesondere in Kehl und in Gemeinden aus dem Markgräfler Land werden luftgetragene Einwirkungen über den Rhein hinweg diskutiert. Die Ergebnisse eines umfangreichen Untersuchungsprogramms für den Raum Kehl werden im Jahresbericht 1994 ausführlich dargestellt.

### Vollmilchproben

24 Vollmilchproben (davon 16 aus Baden-Württemberg) wiesen im Mittel 0,71 pg I-TEQ/g Fett auf (0,45 - 1,12).

### Milchprodukte

Folgende Tabelle gibt eine Übersicht über die Ergebnisse der Unter-

suchung von 75 Käseproben, 9 Proben Schlagsahne, 3 Proben Kondensmilch und 2 sonstigen Milchprodukten. Untersucht wurden in- und ausländische Proben (ausländische Proben aus Griechenland, Türkei, Frankreich, Italien, Dänemark und Niederlanden) (Angaben in pg I-TEQ/g Fett):

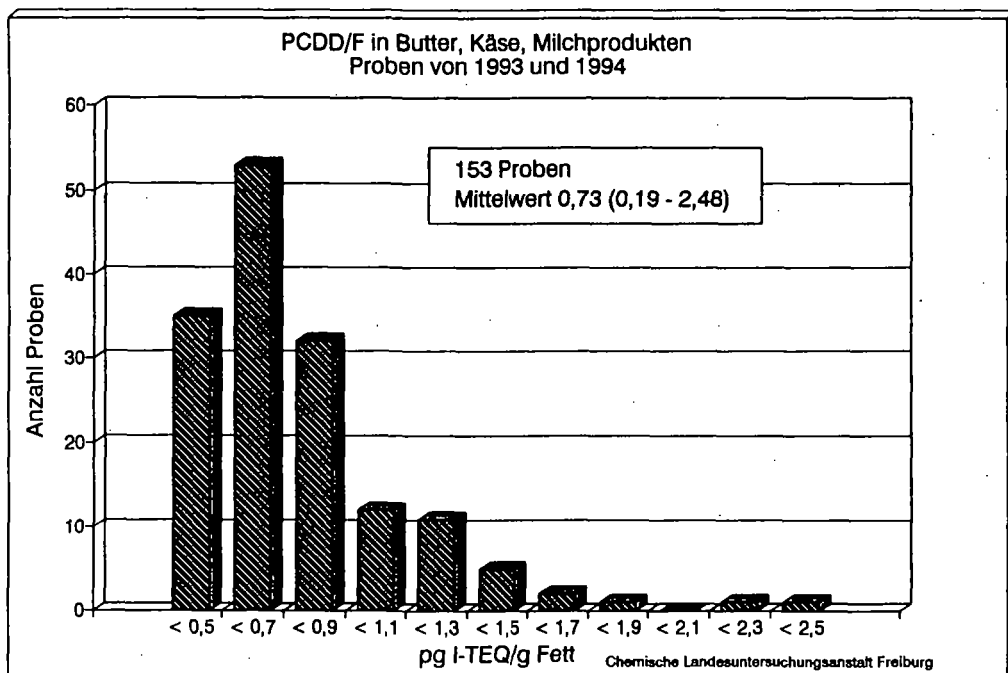
Herkunft	Anzahl Proben	Mittelwert	Bereich
gesamte Proben	89	0,71	0,22 - 2,48
Baden-Württemberg	15	0,64	0,27 - 1,16
andere Bundesländer	28	0,75	0,39 - 1,58
Ausland	46	0,72	0,22 - 2,48

### Butter

64 in- und ausländische Butterproben wiesen im Mittel 0,74 pg I-TEQ/g Fett auf (0,46 - 1,38).

### Häufigkeitsverteilung

Folgende Abbildung zeigt eine zusammenfassende Häufigkeitsverteilung der PCDD/F-Gehalte von sämtlichen in- und ausländischen Butter-, Käse- und sonstigen Milchprodukten:



### Milch mit erhöhten PCB-Gehalten

Die Ergebnisse wurden auf dem Dioxinkongreß in Kyoto vorgestellt (Organohalogen Compounds, Dioxin '94, Vol 20, p 209-214: Malisch, R "Determination of PCDD/PCDF in PCB Products and Milks Samples; Correlation between PCB- and PCDD/PCDF-Contamination of Milk Samples").

### Tägliche Aufnahme über Milch und Milchprodukte

Die Bund/Länder-Arbeitsgruppe DIOXINE berechnete auf der Grundlage von Daten aus der Lebensmittelüberwachung aus den Jahren 1986 bis 1991 über Milch und Milchprodukte eine tägliche Aufnahme von 41,7 pg I-TEQ. In der folgenden Tabelle sollen diese älteren Daten einer Neuberechnung für Milch und Milchprodukte gegenübergestellt werden, die auf den im Regierungsbezirk Freiburg ermittelten durchschnittlichen Gehalten beruht (Angabe der PCDD/F-Belastung der Lebensmittel in pg I-TEQ/g Fett):

Lebensmittel	Gehalte:		Verzehr von Fett in g	PCDD/F-Aufnahme in pg I-TEQ/Tag:	
	ältere Daten	Reg.bez. Freiburg		ältere Daten	neuere Daten
Milch	1,8	0,8	8,9	16,0	7,1
Käse	2,2	0,8	4,7	10,3	3,8
Butter	1,1	0,8	14,0	15,4	11,2
			Summe:	41,7	22,1

Damit liegt die durchschnittliche Dioxinaufnahme über Milch und Milchprodukte im Regierungsbezirk Freiburg etwa nur halb so hoch wie die für frühere Jahre für Deutschland angenommene Aufnahme.

### 3. Eier

109 Eiprobe wurden untersucht: 94 Hühnereiprobe aus dem Handel und 14 von verschiedenen Erzeugern aus Verdachtsgebieten (Raum Kehl und Rheinfelden) sowie eine Flüssigeiprobe.

Richtwerte für die Beurteilung von Eiern existieren nicht. Die Übertragung der für Milch vorgeschlagenen Werte ist nicht zulässig. Breit angelegte Untersuchungen sind die Voraussetzung für die Festsetzung einheitlicher Beurteilungswerte. Daher können die Daten der Handelsproben einen Beitrag dazu leisten, die durchschnittliche Belastung von Eiern zu erkennen.

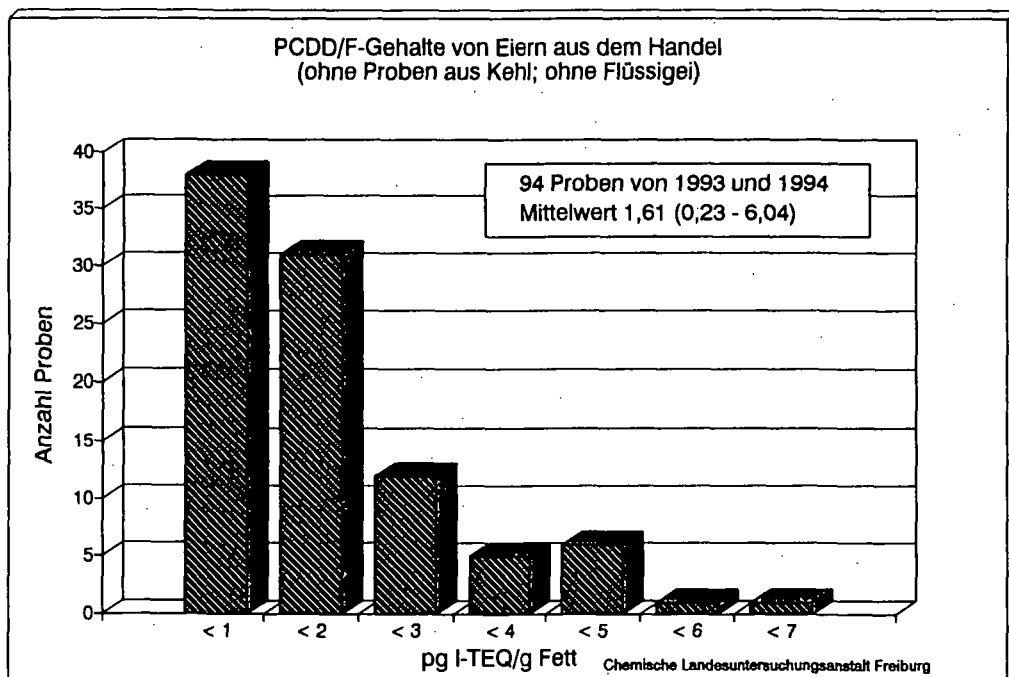
Bei der Bewertung der Proben aus dem Handel können drei Gruppen unterschieden werden:

- "normale" Eier aus dem Handel
- Eier aus dem Handel mit Hinweis auf Bodenhaltung
- Eier aus dem Handel mit Hinweis auf Freilandhaltung

Die Ergebnisse faßt folgende Tabelle zusammen (Angaben in pg I-TEQ/g Fett):

Gruppe	Anzahl Proben	Mittelwert	Bereich
alle Proben aus dem Handel	95	1,61	0,23 - 6,04
"normale" Eier	64	1,39	0,23 - 6,04
Eier aus Bodenhaltung	21	1,95	0,64 - 5,57
Eier aus Freilandhaltung	9	2,42	0,97 - 4,67
Flüssigei	1	2,18	-

Die folgende Abbildung gibt einen Überblick über die Häufigkeitsverteilung:



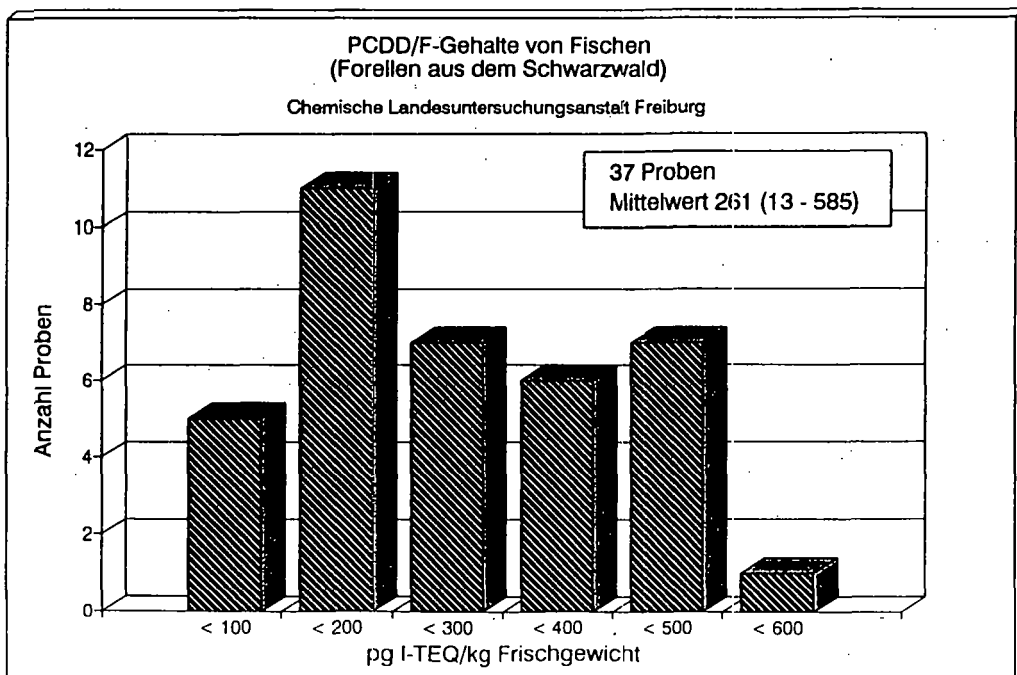
Nach verschiedenen Modellen zur Verzehrsgewohnheit in Deutschland liegt die tägliche Aufnahme zwischen 4 und 10 g Eifett. Bei der festgestellten mittleren Belastung der Handelsproben mit ca 1,5 pg I-TEQ/g Fett nimmt ein 60 kg schwerer Mensch somit zwischen 0,1 pg I-TEQ/kg Körpergewicht/Tag (bei 4 g Eifett) und 0,25 pg I-TEQ/kg Körpergewicht/Tag (bei 10 g Eifett) auf. Diese Werte liegen genau in dem Bereich, den die Bund/Länder-Arbeitsgruppe DIOXINE als tägliche Aufnahme des Erwachsenen auf der Grundlage von Daten aus den Jahren 1986 bis 1991 berechnet hat.

#### 4. Fisch

Von 49 Fischproben stammten 37 Forellen aus Zuchtanlagen aus dem Regierungsbezirk Freiburg mit Schwerpunkt Schwarzwald, 3 Proben aus einem Baggersee bei Teningen-Nimburg (wegen Altlastenerkundung des früheren Müllplatzes "Gewann Kiesgrube") und 9 Proben aus Baggerseen bei Kehl. Die folgende Tabelle stellt die Untersuchungsergebnisse zusammen:

Probenart	Herkunft	Anzahl	pg I-TEQ/kg FG		pg I-TEQ/g Fett	
			Mittelwert	Bereich	Mittelwert	Bereich
Forellen	Reg.bezirk Freiburg	37	261	13 - 585	7,93	1,88 - 29,3
Aal, Brachse, Karpfen	Baggersee Teningen	3	918	263 - 2156	12,3	5,34 - 17,6
Aal, Hecht, Barsch, Karpfen, Rotaugen	Baggerseen um Kehl	9	683	48 - 3133	155	3,38 - 1174

Die folgende Abbildung zeigt die Häufigkeitsverteilung der Forellenproben aus dem Schwarzwald:





Daß die festgestellten Gehalte extrem schwanken, hängt nicht nur von der Dioxinbelastung am Probenahmeort, sondern ganz wesentlich auch von den Fettgehalten der Fische ab, die zwischen 0,04 % (Hecht) und 40,4 % (Aal) schwanken. Wegen der Anreicherung der Dioxine in der Fettphase können durch die extrem unterschiedlichen Fettgehalte Extremwerte bei Bezug auf entweder den Fettgehalt oder das Frischgewicht entstehen (z.B. Hecht mit 0,04 % Fett: 1174 pg I-TEQ/g Fett bzw. 496 pg I-TEQ/kg FG; Aal mit 40,4 % Fett: 5,3 pg I-TEQ/g Fett bzw. 2157 pg I-TEQ/kg FG). Zweckmäßig ist somit stets der Vergleich der Gehalte gleicher Fischarten, da innerhalb gleicher Fischarten die Fettgehaltsschwankungen nicht so extrem sind und die Ernährungsgewohnheiten (z.B. Raub- oder Friedfisch) vergleichbar sind.

Richt- oder Grenzwerte wurden bisher nicht festgesetzt oder vorgeschlagen. Die Beurteilung soll daher erfolgen, indem die festgestellten Gehalte unter Berücksichtigung der durchschnittlichen Verzehrsmengen in tägliche Aufnahmen umgerechnet werden. Der Ernährungsbericht 1988 (in dem zuletzt repräsentative Daten veröffentlicht wurden) geht davon aus, daß in Deutschland pro Tag 20 g Fisch (mit 2 g Fett) verzehrt werden. Die Kalkulation der täglichen Aufnahme orientiert sich zweckmäßigerweise an dieser Verzehrsmenge Frischgewicht, da bis auf 3 Aalproben (23 - 40 % Fett) und eine Lachsforelle (10,7 % Fett) alle anderen Fische weniger als 10 % Fett aufwiesen und in Analogie beispielsweise die Schadstoff-Höchstmenge VO PCB-Höchstmenge ebenfalls in Bezug auf das verzehrfertige Frischgewicht festsetzt.

Wenn somit im Jahresdurchschnitt täglich 20 g Fisch mit der mittleren Belastung der Schwarzwaldforellen verzehrt würden, würde ein 60 kg schwerer Mensch täglich 0,09 pg I-TEQ/kg Körpergewicht aufnehmen. Diese Aufnahme kann als gering eingestuft werden, insbesondere im Hinblick auf die geschätzte tägliche Aufnahme von ca 0,5 pg I-TEQ/kg Körpergewicht/Tag bei Verzehr von Seefischen, wie sie von der Bund/Länder-Arbeitsgruppe DIOXINE angenommen wurde.

Bei täglichem Verzehr von jeweils 20 g Fisch aus den Baggerseen um Kehl berechnet sich für einen 70 kg schweren Menschen eine Aufnahme von 0,09 pg I-TEQ/kg Körpergewicht, wenn der Mittelwert aus den Hecht-, Barsch-, Karpfen- und Rotaugenproben gebildet wird. Aalproben führen bei täglichem Verzehr von 20 g zu höheren Dioxinaufnahmen (rechnerische Werte für die beiden untersuchten Proben: 0,3 bzw. 0,9 pg I-TEQ/kg Körpergewicht/Tag.)

## 5. Pflanzliche Lebensmittel

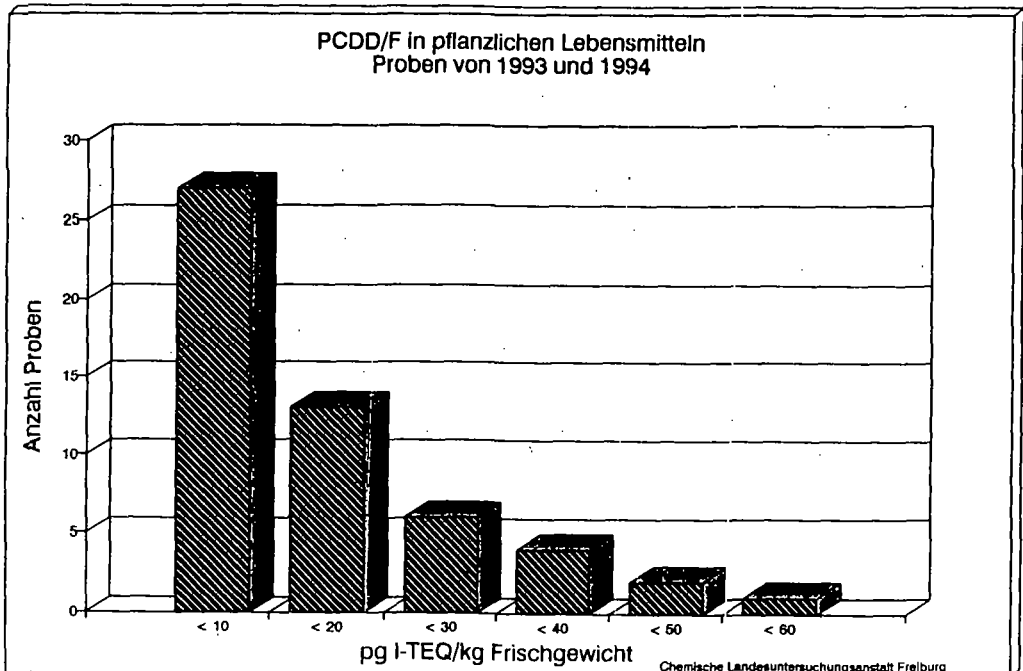
Insgesamt 65 pflanzliche Lebensmittel wurden untersucht, die in verschiedenen Regionen des Regierungsbezirks Freiburg erzeugt wurden (Gebiete um Konstanz und Singen; Oberrheinebene mit Erzeugerflächen bei Emmendingen, Kehl und im Markgräfler Land; Lörrach, Rheinfeldern). Von den 65 Proben wurden 53 in unbelasteten Gebieten angebaut; 12 Proben stammten von Kleingärten aus Rheinfeldern mit erhöhten Dioxingehalten im Boden.

- Die Proben werden zweckmäßigerweise in folgende Gruppen unterteilt:
- unterirdisch wachsende Früchte (Kartoffeln, Möhren)
  - bodennah wachsende Früchte (Zucchini, Rote Bete, Kohlrabi, Sellerie, Zwiebeln)
  - bodennahes Blattgemüse (Lauch, Eichblattsalat, Lollo Rosso, Eis-salat, Weißkraut, Wirsing, Endiviensalat, Kopfsalat, Zuckerhut)
  - bodenfern wachsende Früchte (Tomaten, Auberginen, Paprika)

Die Ergebnisse der Proben, die auf unbelasteten Flächen wuchsen, lassen sich dann in folgender Tabelle zusammenfassen (in pg I-TEQ/kg verzehrsfähiges Frischgewicht):

Probenart	Anzahl Proben	Mittelwert	Bereich
alle Proben	53	13,6	1,9 - 54,4
unterird. Früchte	13	16,9	3,6 - 39,6
bodennahe Früchte	16	12,2	1,9 - 45,3
bodennahes Blattgemüse	19	14,3	3,6 - 54,4
bodenferne Lebensmittel	5	6,4	2,3 - 6,4

Die Häufigkeitsverteilung über die Dioxingehalte der pflanzlichen Lebensmittel zeigt die folgende Abbildung. Dabei wurden alle 53 Proben, die auf unbelasteten Flächen wuchsen, berücksichtigt.



Gemäß den Angaben im Ernährungsbericht 1988 werden pro Tag 170 g Kartoffeln, 180 g Frischgemüse und 265 g Obst verzehrt. Geht man von den durchschnittlichen Dioxingehalten der untersuchten pflanzlichen Lebensmittel (13,6 pg I-TEQ/kg Frischgewicht) und nimmt einen täglichen Verzehr von 200 g an (für die unterschiedlichen Lebensmittelarten), so nimmt ein 60 kg schwerer Mensch pro Tag etwa 0,04 pg I-TEQ/kg Körpergewicht auf. Damit sind diese im Regierungsbezirk Freiburg erzeugten Lebensmittel als gering belastet einzustufen.

Die Ergebnisse der pflanzlichen Lebensmittel, die auf Böden mit erhöhten Dioxingehalten aufwachsen, sind den Jahresberichten 1993 und 1994 der Chemischen Landesuntersuchungsanstalt Freiburg zu entnehmen. Sie unterstützen die Empfehlungen der Bund/Länder-Arbeitsgruppe DIOXINE, bei Bodengehalten über 40 ng I-TEQ/kg TM auf die Nutzung bodennah wachsender Obst- und Gemüsearten zu verzichten.

