

Erhöhte PCB Gehalte in Kalbfleisch aus extensiver Produktion – Biomonitoring in der Nahrungskette

Markus Zennegg

Empa, Abteilung Advanced Analytical Technologies, CH-8600 Dübendorf



Arnold Kuchen und Michael Beer

Bundesamt für Lebensmittelsicherheit und Veterinärwesen (BLV)

Louis Tamborini

Bundesamt für Landwirtschaft (BLW)

Matthias Beckmann

Amt für Lebensmittelsicherheit und Tiergesundheit Graubünden

Silvio Arpagaus

Lebensmittelkontrolle und Verbraucherschutz Luzern

Andreas Caduff

Landwirtschaftliches Bildungs- und Beratungszentrum Plantahof Graubünden

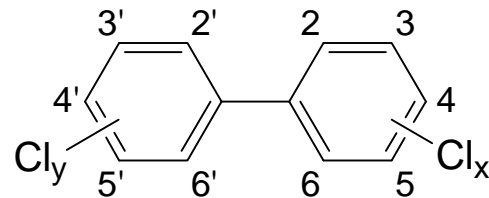
Marco Lanfranchi

Amt für Natur und Umwelt Graubünden



Kurze Einführung PCB und Dioxine

Technisches Produkt
produziert: 1929 – 1993
ca. 1.5×10^6 Tonnen



PCB
polychlorierten
Biphenyle

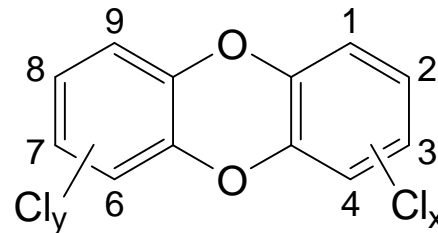
$$x + y = 1 \dots 10$$

209 Kongenere

6 Indikator PCB (i-PCB)
12 dioxinähnliche (dl-PCB)

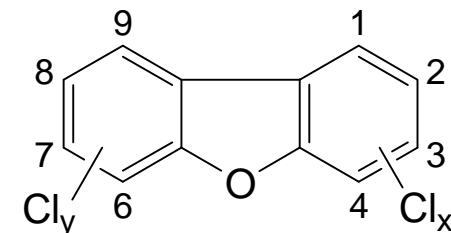


- Unfreiwillig hergestelltes Produkt
- Nebenprodukt der Verbrennung (KVA, Haus-, Industrie-, Waldbrände)
- Nebenprodukt chlorierter Chemikalien z.B. Chlorphenole, Insektizide (Lindan), Herbizide (Agent Orange, 2,4,5-T und 2,4-D)



PCDD
polychlorierten
Dibenzo-*p*-dioxine

$$x + y = 1 \dots 8$$



PCDF
polychlorierten
Dibenzofurane

$$x + y = 1 \dots 8$$

PCB und PCDD/F sind POP und PBT Chemikalien
Log Kow 5.5 bis 7.5 (Cl₃ bis Cl₈)
Wasserlöslichkeit 1 bis 100 µg/Liter
BCF (Fisch) 10⁴ bis 10⁶
Halbwertszeit 1-10 Jahre (Mensch und Tier)

PCB Eintrag in die Umwelt



Stadt Zürich emittiert ca. 40 kg PCB/Jahr
Ein Gebäudekomplex emittiert ca. 100 bis 200 g/Jahr



kontaminierter Boden



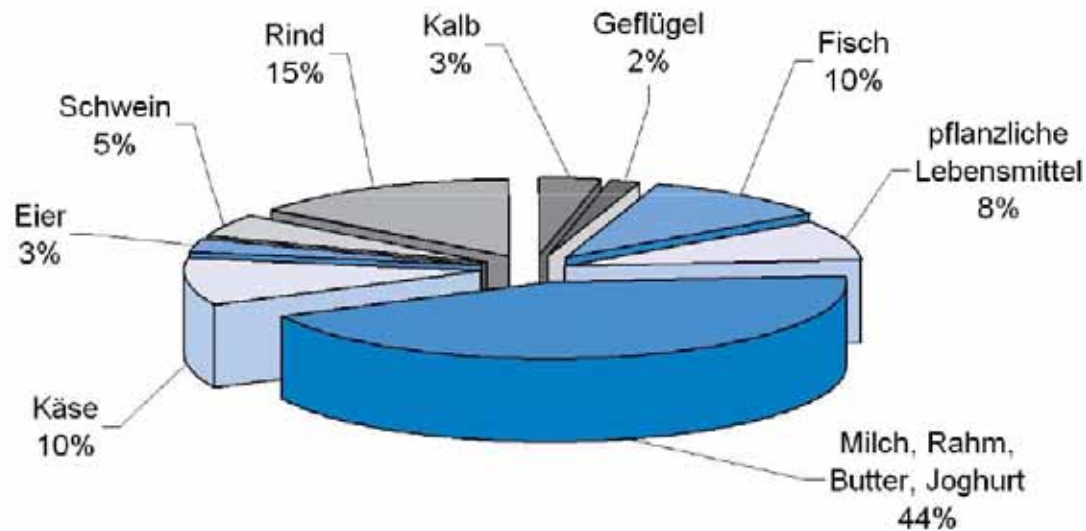
Stadt als PCB Quelle:
 Jamshidi *et al.* 2007, *ES&T*
 Gasic *et al.* 2009, *ES&T*
 Gasic *et al.* 2010, *Env.Pol.*
 Bogdal *et al.* 2014, *ES&T*
 Diefenbacher *et al.* 2015, *ES&T*
 Diefenbacher *et al.* 2016, *ES&T*



- Deponien / Altlasten
- Recycling / Shredding
- Kompost / Klärschlamm
- Hochwasser → Remobilisation kontaminierter Sedimente → Eintrag auf Felder

Tolerierbare tägliche, wöchentliche oder monatliche Aufnahme von dl-PCB und PCDD/F als TEQ

- TDI → 2 pg/kg KG und Tag
- Scientific committee on food (EU SCF) → TWI → 14 pg/kg KG und Tag
- TMI → 56 pg/kg KG und TAG
- Geschätzte Aufnahme in der Schweiz → 1.75 pg/kg KG und Tag



1.75 pg/kg WHO₉₈-TEQ KG und Tag

PCDD/F → 0.55 pg WHO-TEQ₉₈/kg KG und Tag

dl-PCB → 1.25 pg WHO-TEQ₉₈/kg KG und Tag

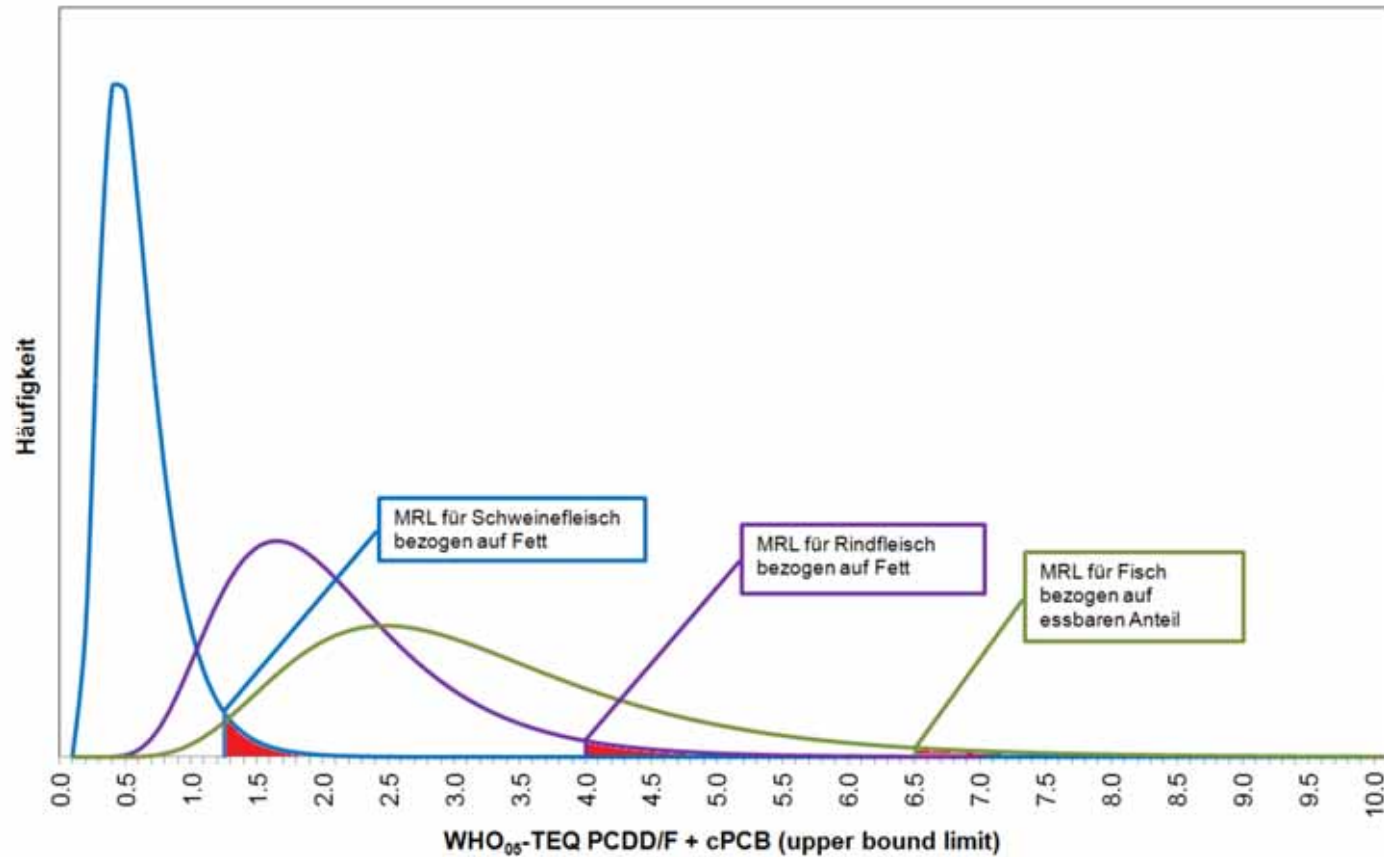
Toleranzwerte für Lebensmittel (EU Höchstgehalte)

Kategorie	Dioxine	Dioxine + dl-PCBs	i-PCBs
	WHO-TEQ ₂₀₀₅ pg/g Fett oder Frischgewicht (FG)		ng/g Fett oder FG
Rind und Schaf	2.5	4	40
Geflügel	1.75	3	40
Schwein	1	1.25	40
Leber von Landtieren	4.5	10	40
Muskelfleisch Fisch	3.5	6.5	75
Muskelfleisch Aal	3.5	10	300
Fischleber	---	20	200
Fischöl	1.75	6	200
Milch	2.5	5.5	40
Eier	2.5	5	40
Pflanzenöle und -Fette	0.75	1.25	40
Baby Nahrung	0.1	0.2	1

Auf Frischgewicht Basis!

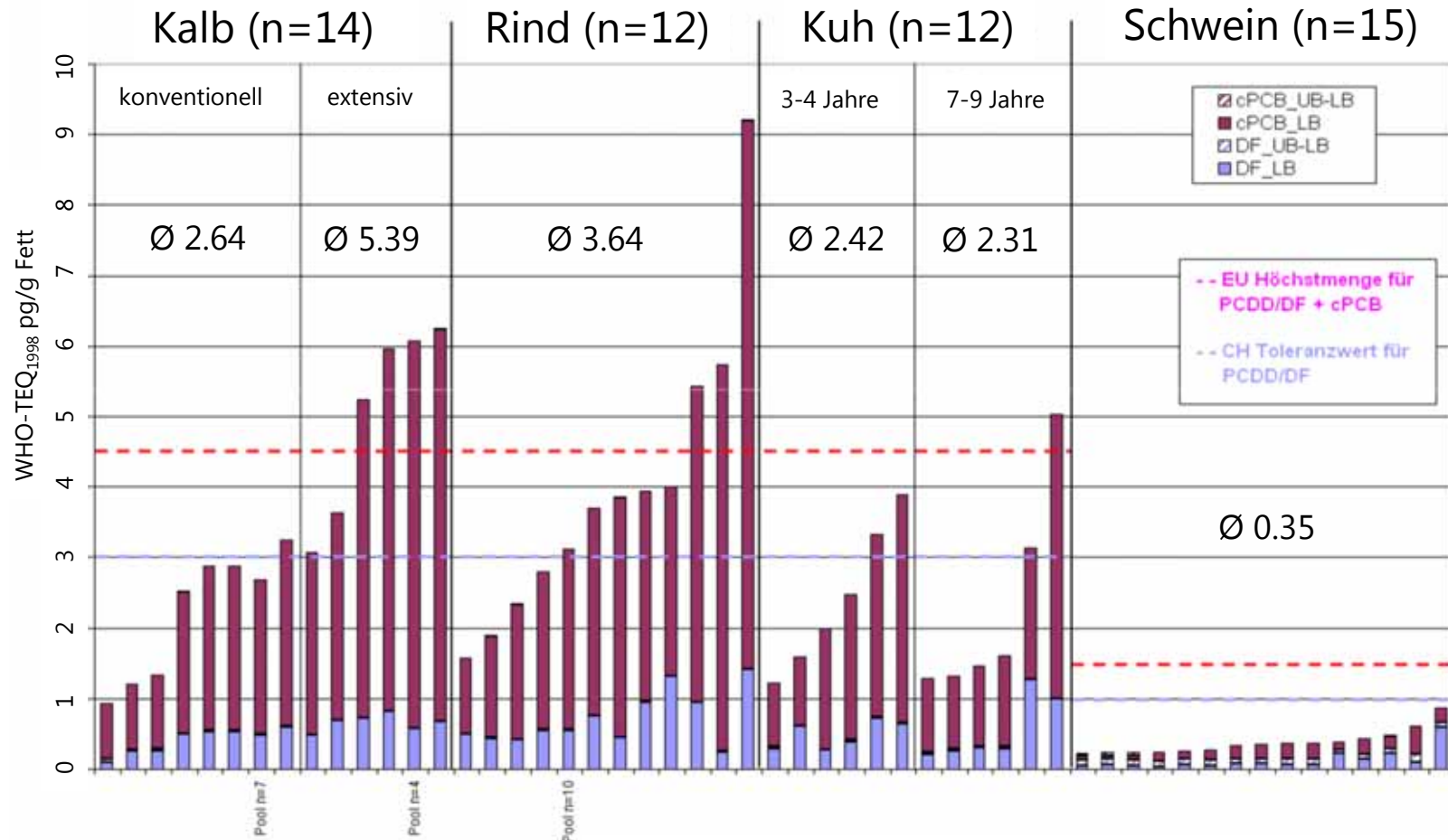
EU Verordnung Nr. 1259/2011 → Höchstgehalte in Lebensmitteln
 EU Verordnung Nr. 277/2012, Annex I → Höchstgehalte in Futtermitteln
 CH → Fremd- und Inhaltsstoffverordnung 817.021.23

Wie werden die Toleranzwerte festgelegt ?



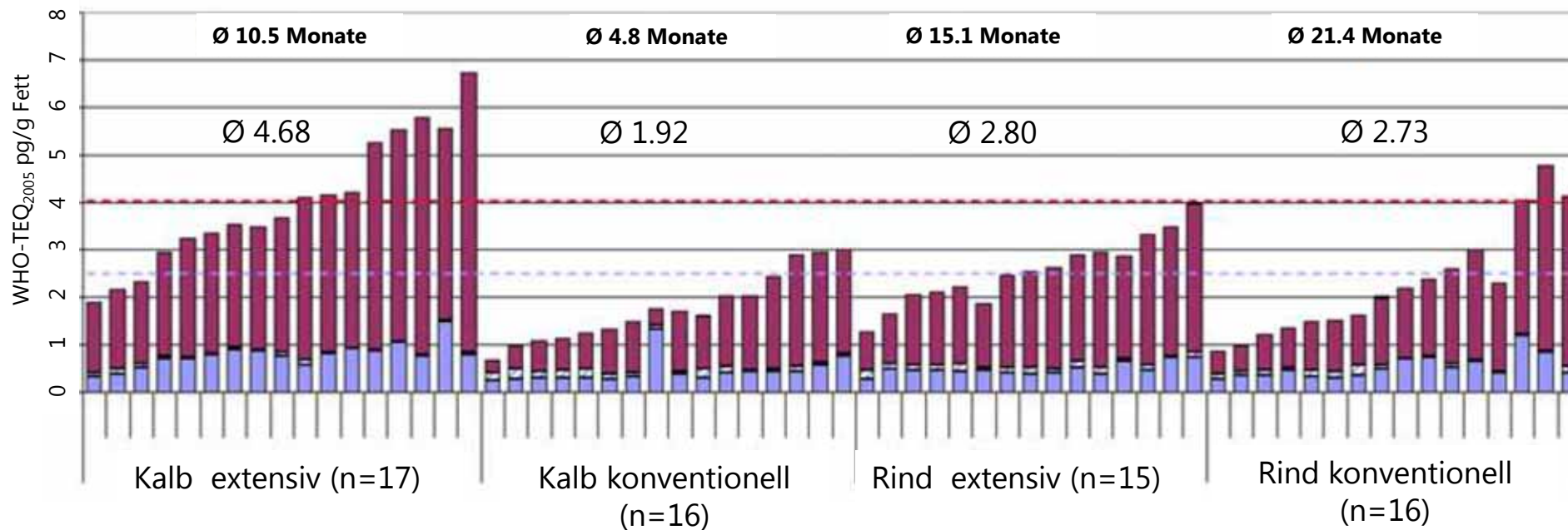
Grafik: A. Kuchen (BLV)
Schmid et al. (2010) PCB in Gewässern der Schweiz

Fleisch Biomonitoring 2003 (BAG)



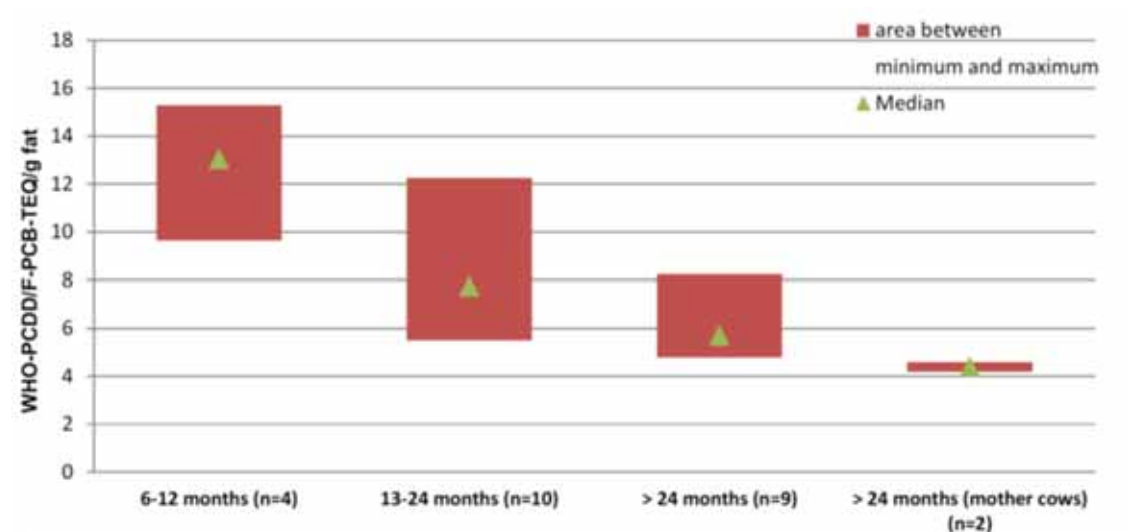
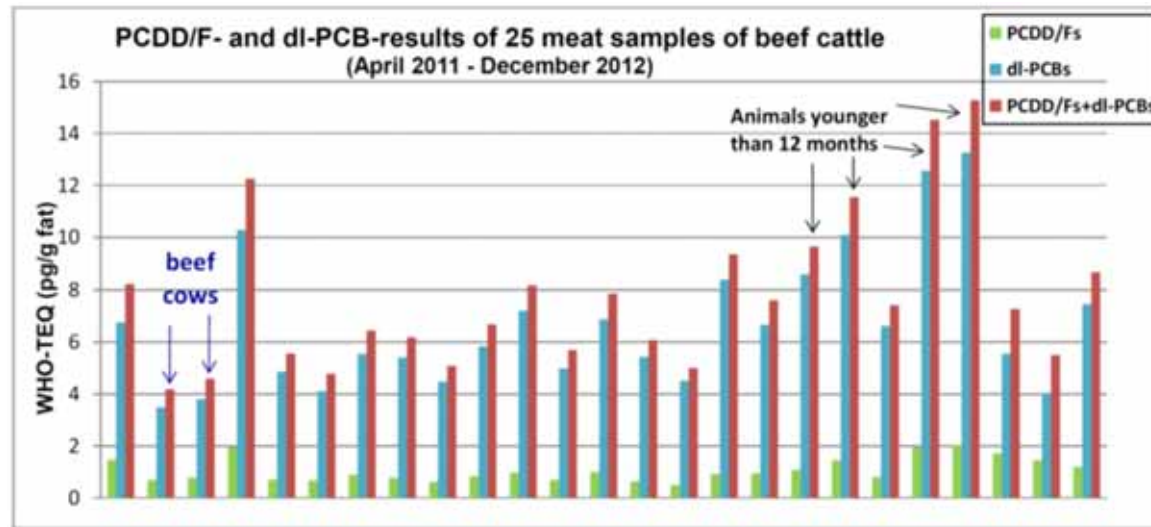
Bericht BAG (2008): Dioxine und PCB in Lebensmitteln der Schweiz

Fleisch Biomonitoring 2006 (BAG)



Bericht BAG (2008): Dioxine und PCB in Lebensmitteln der Schweiz

Nicht nur ein CH-Problem



114/2015

Analyse und Trendabschätzung der Belastung der Umwelt und von Lebensmitteln mit ausgewählten POPs und Erweiterung des Datenbestandes der POP-Dioxin-Datenbank des Bundes und der Länder mit dem Ziel pfadbezogener Ursachenaufklärung

Umwelt Bundesamt

Weber R. et al. 2014 *Organohalogen Compounds* 76, 815 – 818
 Weber R. et al. 2015 *Umwelt Bundes Amt (UBA) Bericht 114/2015*

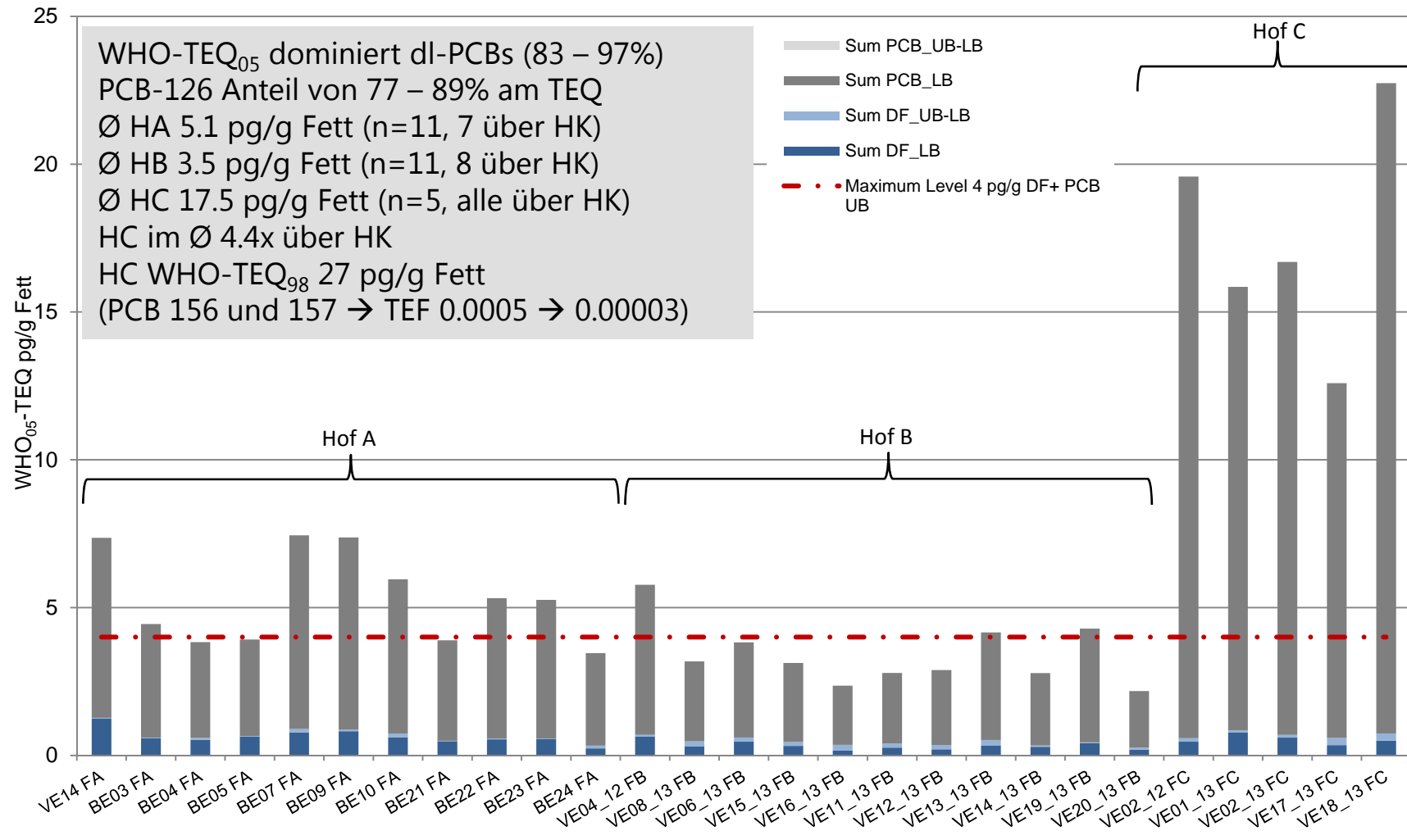
Biomonitoring rein extensive Produktion 2012/13

- Ausgeführt durch das BLV (ehemals BAG)
- 60 Fleischproben von 53 Betrieben (alle extensive Produktion)
- Proben von 3 Betrieben (5.7%) über dem Toleranzwert (beinahe 95% konform?!)
- Konformitätsanalysen bestätigen zwei der drei Überschreitungen
- Fleisch von einem Hof überschritt den Toleranzwert um einen Faktor von 5 !

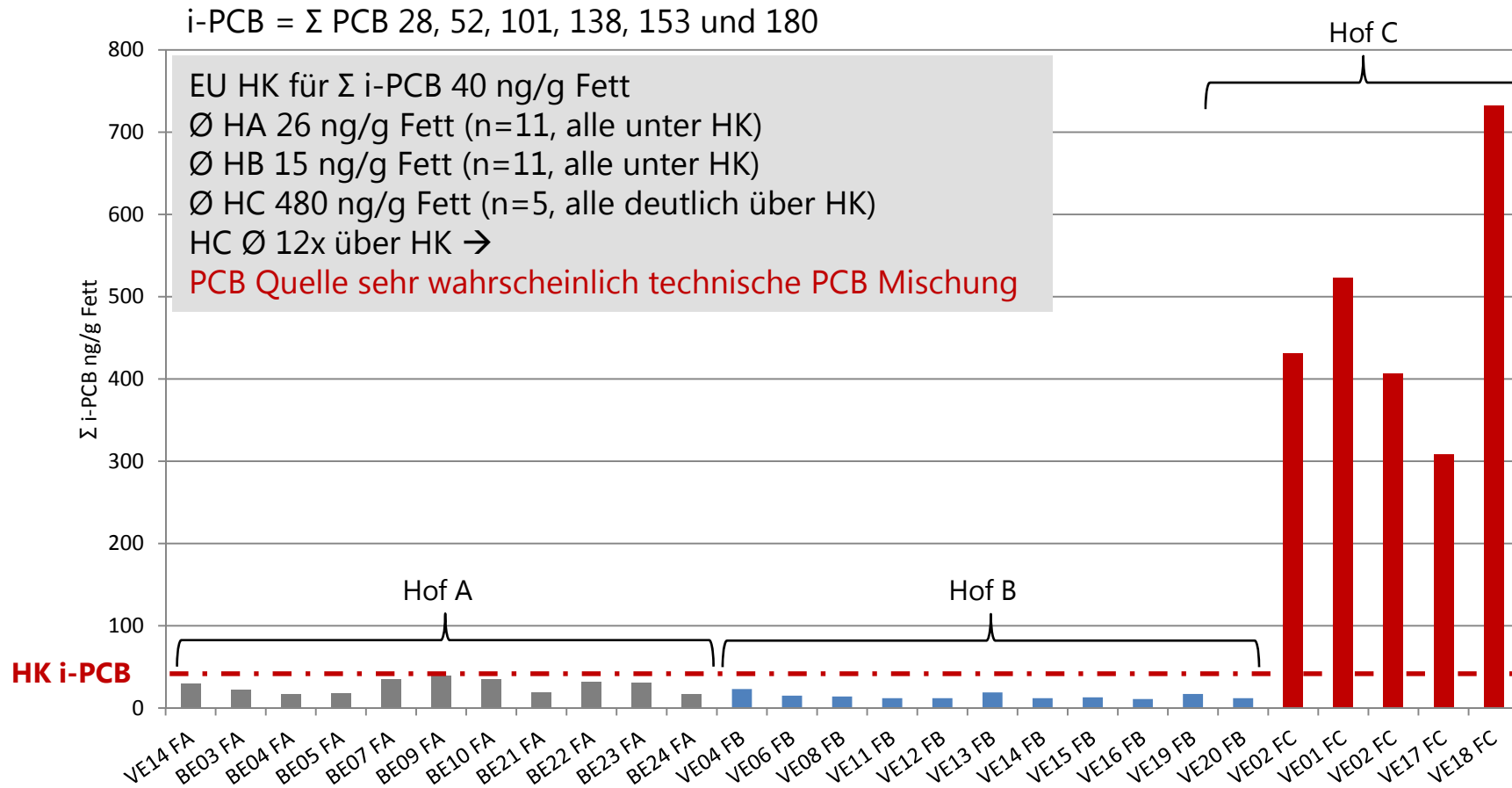


- Deutschland → 25% Fleisch aus Mutterkuhhaltung über EU-Höchstgehalt
- 14% analytisch gesichert über EU-Höchstgehalt
- Problem → erhöhte Aufnahme an PCB über kontaminierte Bodenpartikel und erhöhte PCB Rückstände in Futtermitteln (Boden + atmosphärische Deposition)
- Futtermittel weit unter EU-Höchstgehalt können problematisch sein

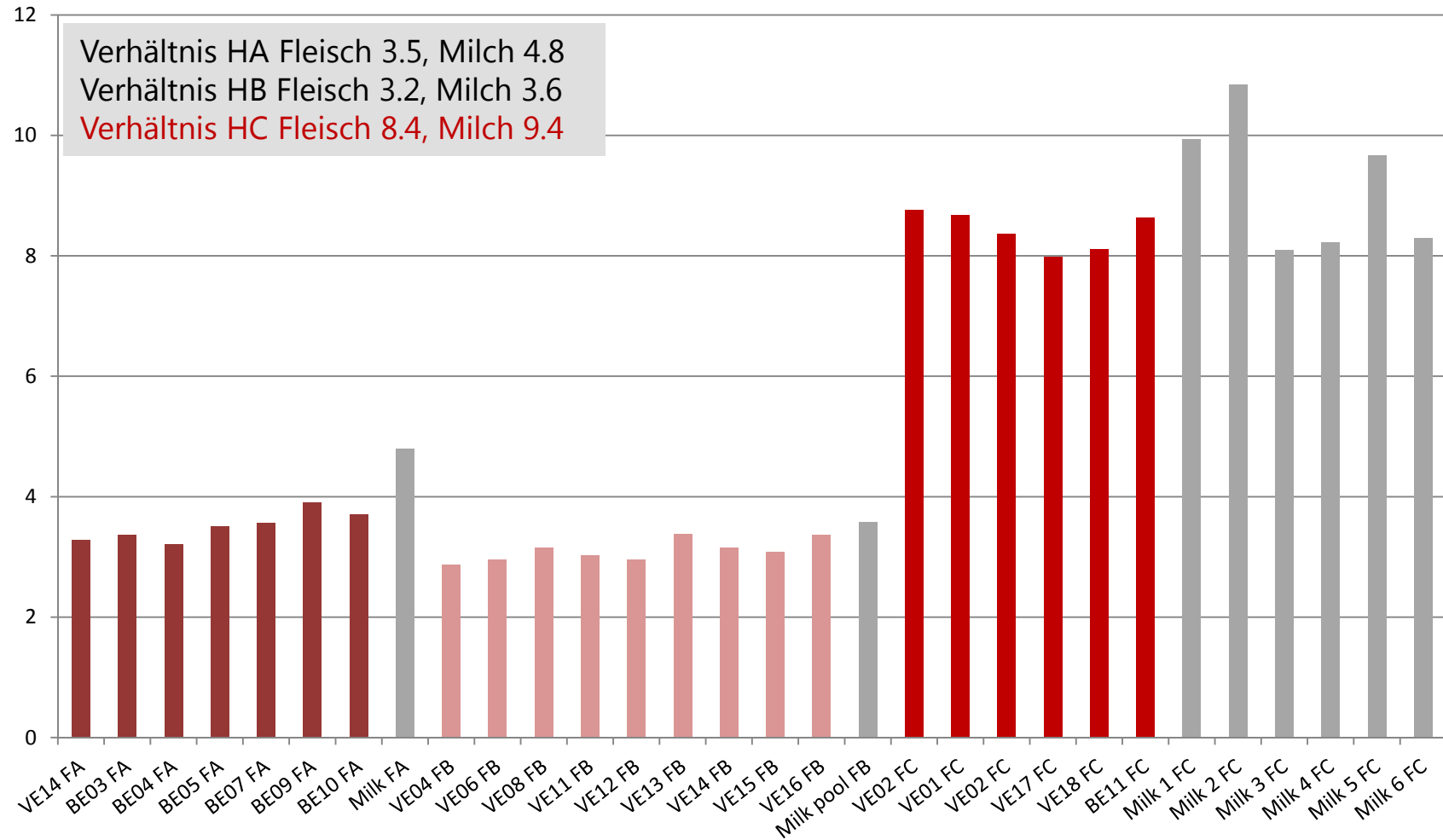
Resultate WHO-TEQ₀₅ Kalb (VE) und Rind (BE) Höfe A, B und C



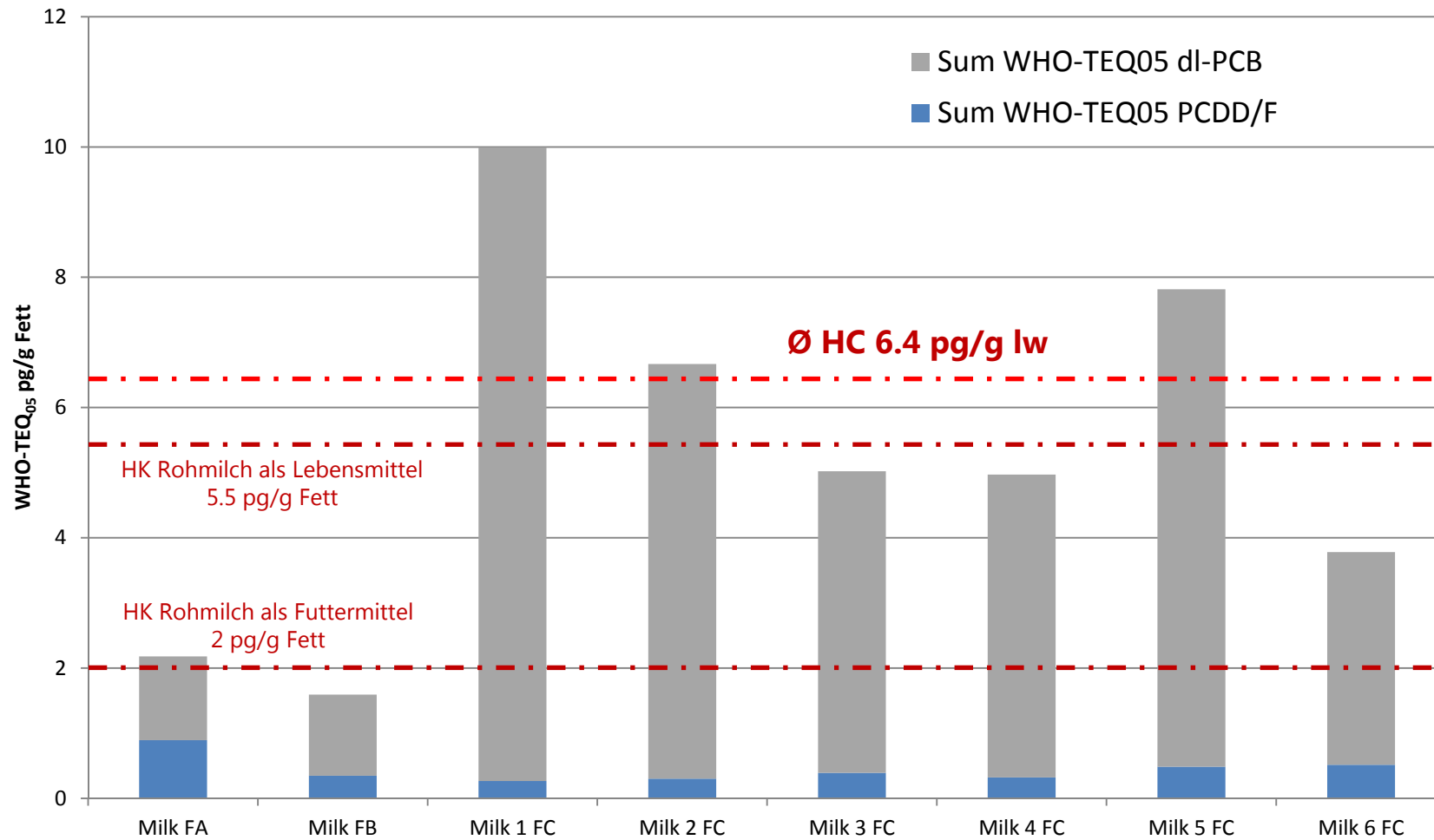
Resultate zu den i-PCB für Kalb (VE) und Rind (BE) Höfe A, B und C



Verhältnis Σ i-PCB : Σ dl-PCB



WHO-TEQ₀₅ Mutterkuhmilch Höfe A, B und C



Beschlüsse der verantwortlichen kantonalen Behörden (Kantonschemiker)

- Hof A mit Ø 5.1 pg/g Fett → Toleranzwert 4 pg/g Fett überschritten → **Direktverkauf verboten**, **Verkauf in den Schlachthof möglich** → weitere Analysen auf dem Hof → Suche nach möglichen PCB Quellen
- Zusätzliche Empfehlungen: Grasflächen nicht zu kurz mähen (Reduktion von Bodenpartikeln in Heu und Silage)
- Hof B mit Ø 3.5 pg/g Fett → Toleranzwert eingehalten → Keine Einschränkungen, keine weiteren Untersuchungen
- Hof C mit Ø 17.5 pg/g Fett → Toleranzwert deutlich überschritten → **totales Verkaufsverbot** → verantwortliche PCB Quelle muss aufgedeckt werden

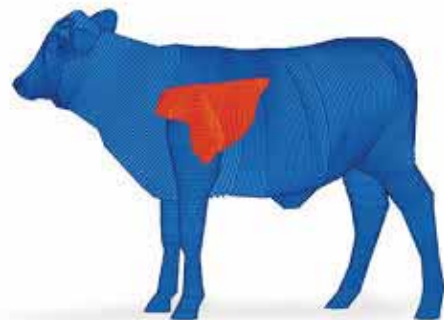
Sehr kritische Situation für den Bauern

4 pg = 0.000'000'000'004 g

1.5 Zuckerwürfel (4 g) / 10^{12}



- 1 Kalb 5.5 Monate 230 kg **9% fat** → 130 kg Fleisch → 11.7 kg Fett → **47 ng TEQ**
- TDI 2 pg TEQ/kg KG und Tag → Person 70 kg KG → **51 ng TEQ/Jahr**
- **360 g Fleisch/Tag** mit 4 pg/g Fett oder **120 g Fleisch/Tag** mit 12 pg/g Fett
- Ø Kalbfleischkonsum in CH: 3.2 kg/Person und Jahr → 9 g/Tag
- Ø Rindfleischkonsum in CH: 11.5 kg/Person und Jahr → 31 g/Tag



1.6 mg TEQ = **34'000** Kälber mit 4 pg/g Fett oder **8'500** Kälber mit 16 pg/g Fett (13% geschlachteten Kälber)
4420 Tonnen (4 pg/g lw)
1105 Tonnen (16 pg/g lw)

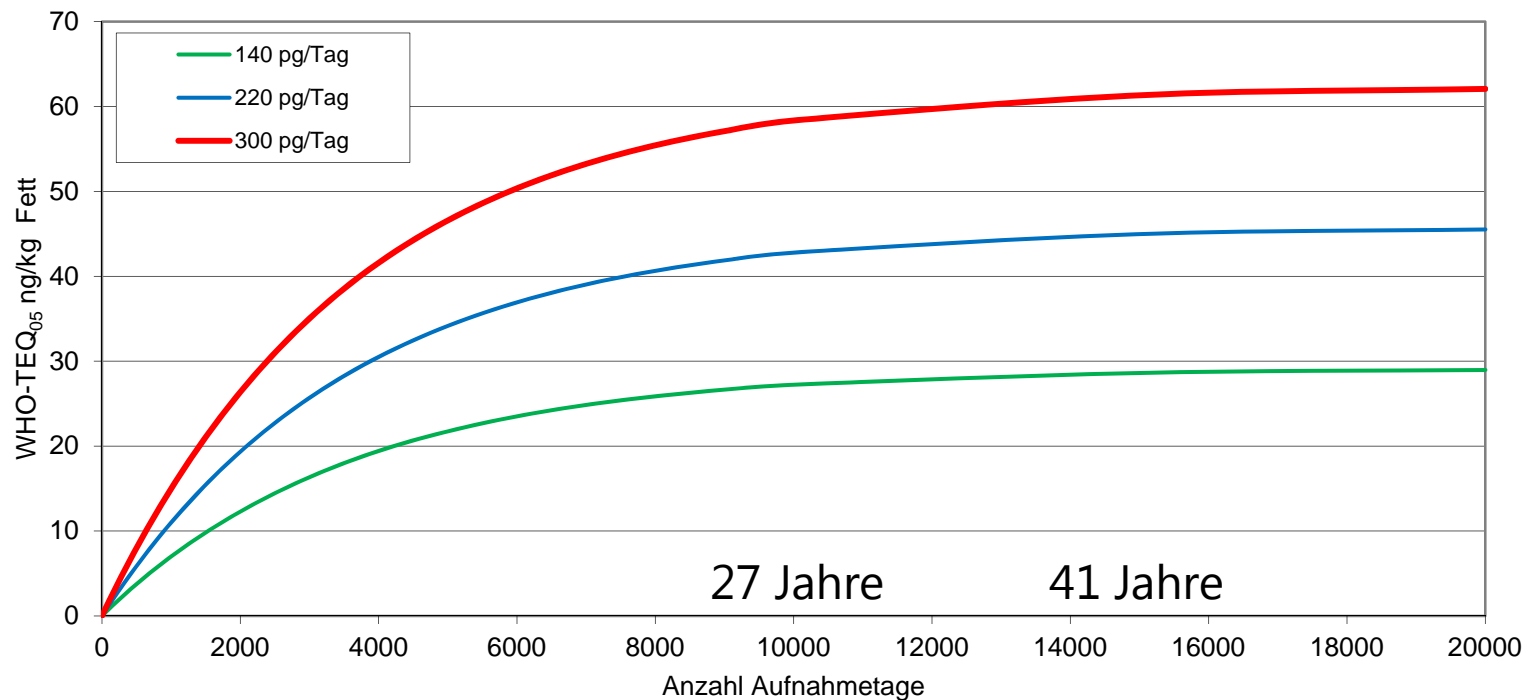
Vereinfachtes Pharmakokinetik-Model

Kinetik 1. Ordnung ; Person 70 kg; 25% Körperfett (17 kg); Halbwertszeit = 7 Jahre;
konstante tägliche Aufnahme seit Geburt; 100% Resorption (PCBs eher 70-80%)

Grün TDI 2 pg/kg KG und Tag = **140 pg/Tag**

Blau TDI + 50 g Fleisch (10% Fett) 16 pg WHO-TEQ/g Fett = **220 pg/Tag**

Rot TDI + 100 g Fleisch (10% Fett) 16 pg WHO-TEQ/g Fett = **300 pg/Tag**



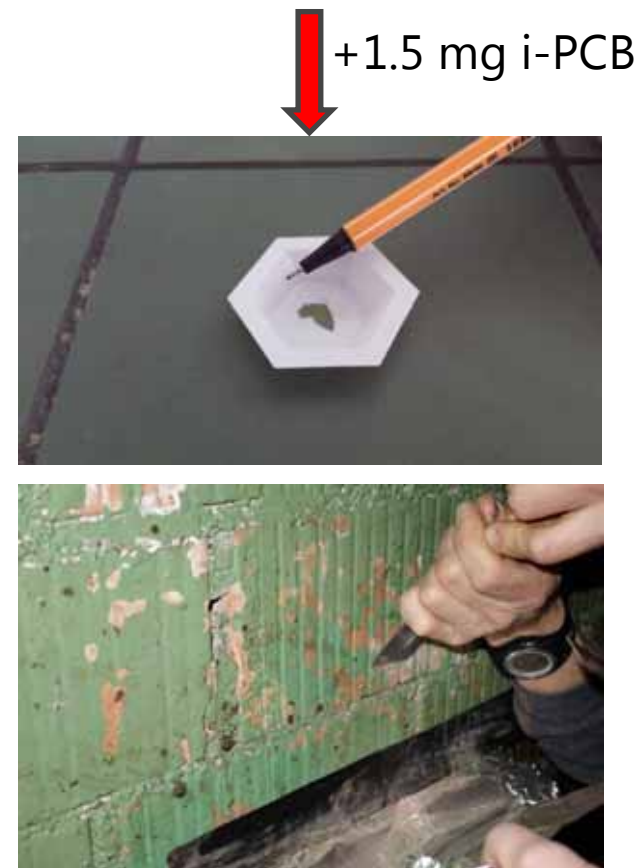
Untersuchungen auf Hof C

- Erste Untersuchungen durch das BLV
- Analysen von Futtermitteln (Heu, Silage und Stroh), sowie Materialien → keine PCB Quelle entdeckt (viele offene Fragen → Problem beunruhigte sogar den Bundesrat)
- Nach beinahe einem Jahr → Empa wird kontaktiert
- Sitzungen mit den Behörden folgen → Quelle ist wahrscheinlich auf dem Hof
- Besuch des Hofes im Feb. 2014 → 12 Stunden später ist die Quelle gefunden

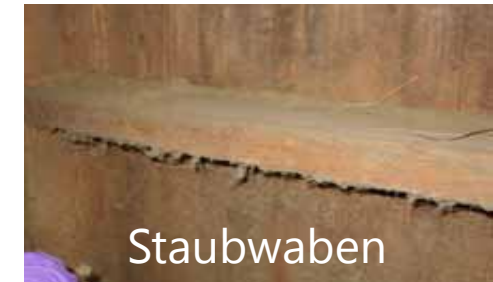
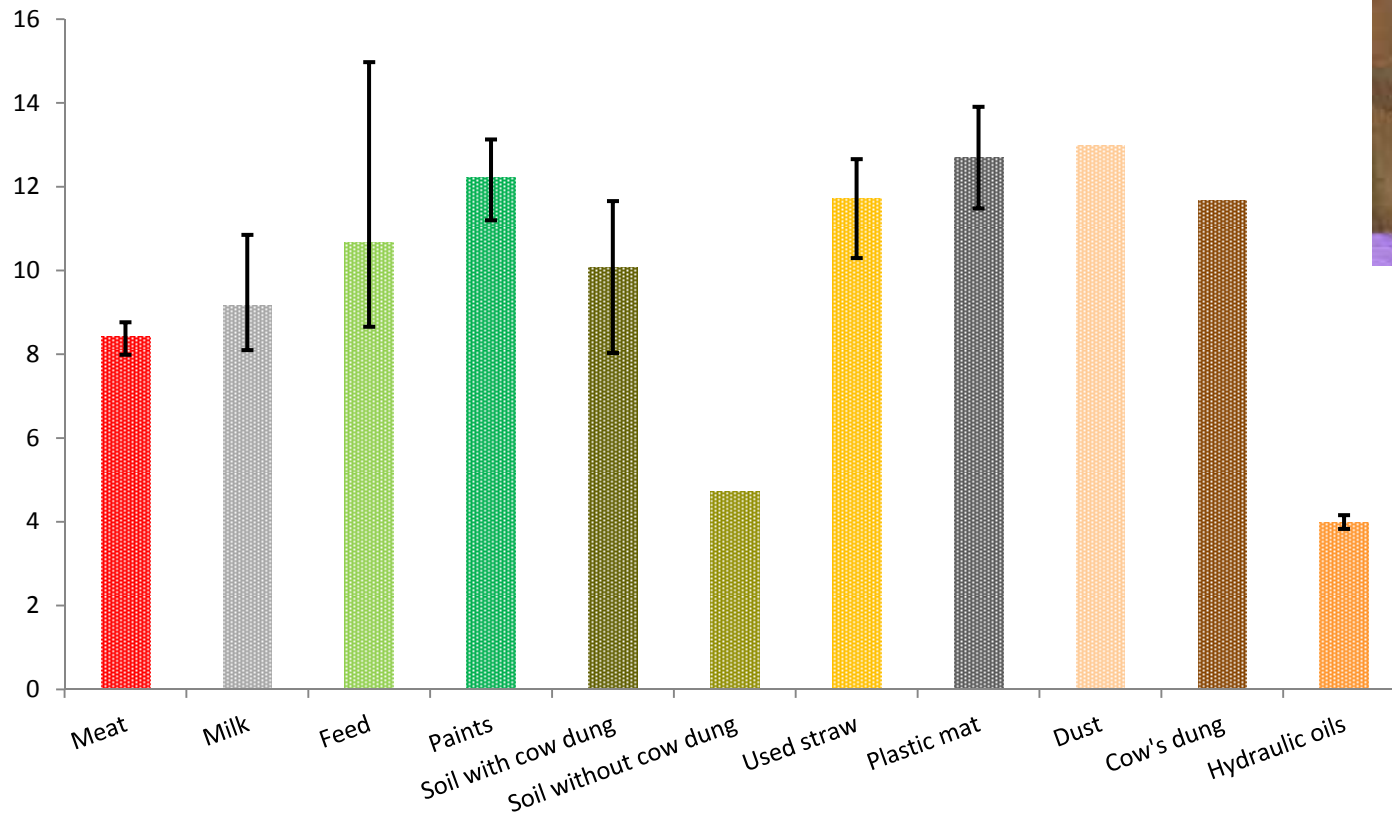


Wandfarben mit hohem PCB Anteil

- Mehrere Wandfarben mit PCB Gehalten von **3 bis 16%** (Total PCB)
- Σ i-PCB **1 bis 6%** \rightarrow Σ PCB 101, 138, 153 und 180 machen 99% aus
- dl-PCB WHO-TEQ₀₅ 200 ng/g \rightarrow Farbsplitter (25mg) \rightarrow 5 ng WHO-TEQ₀₅
- Farbanstrich ist rund 40 Jahre alt

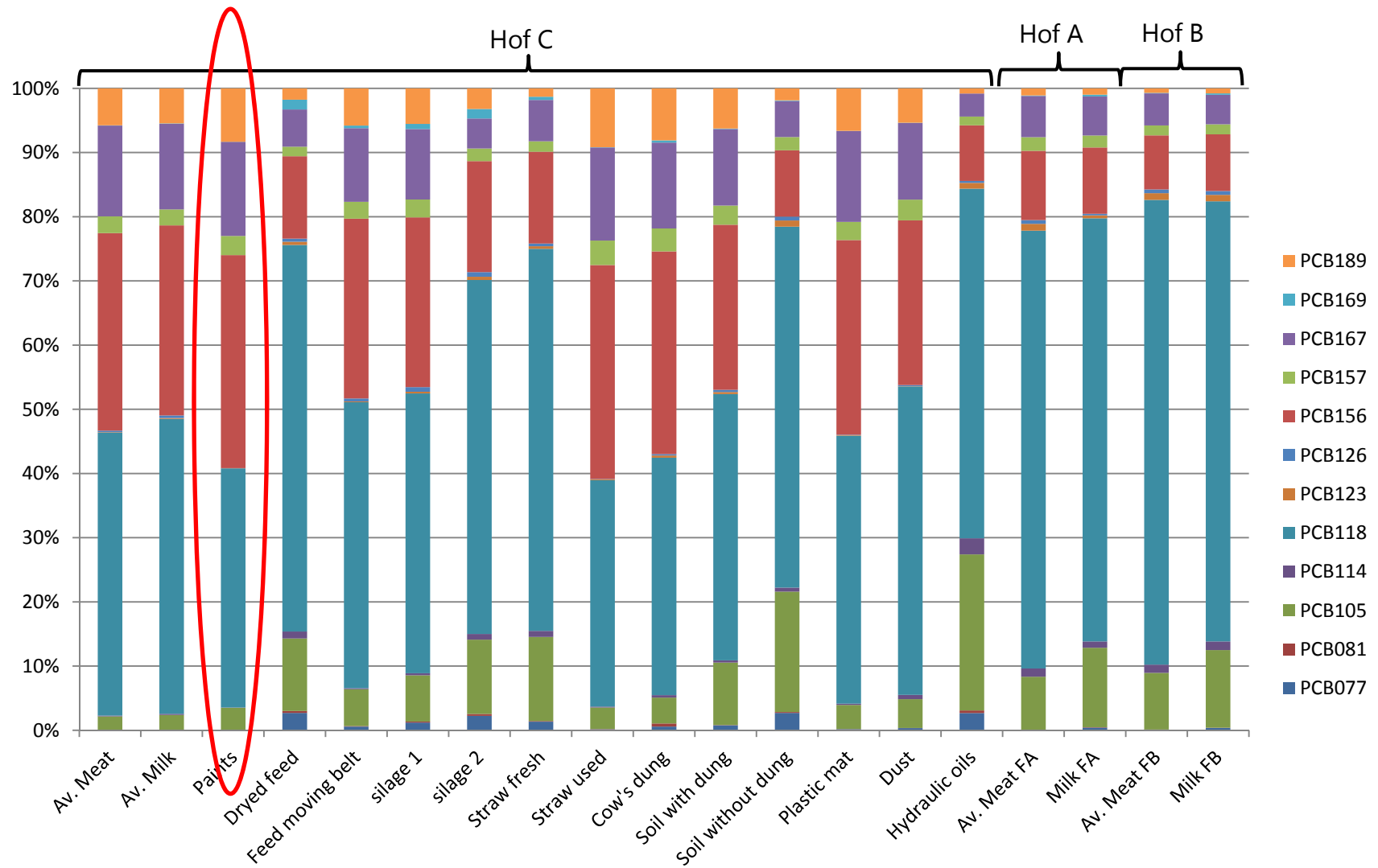


Verhältnisse i-PCB zu dl-PCB

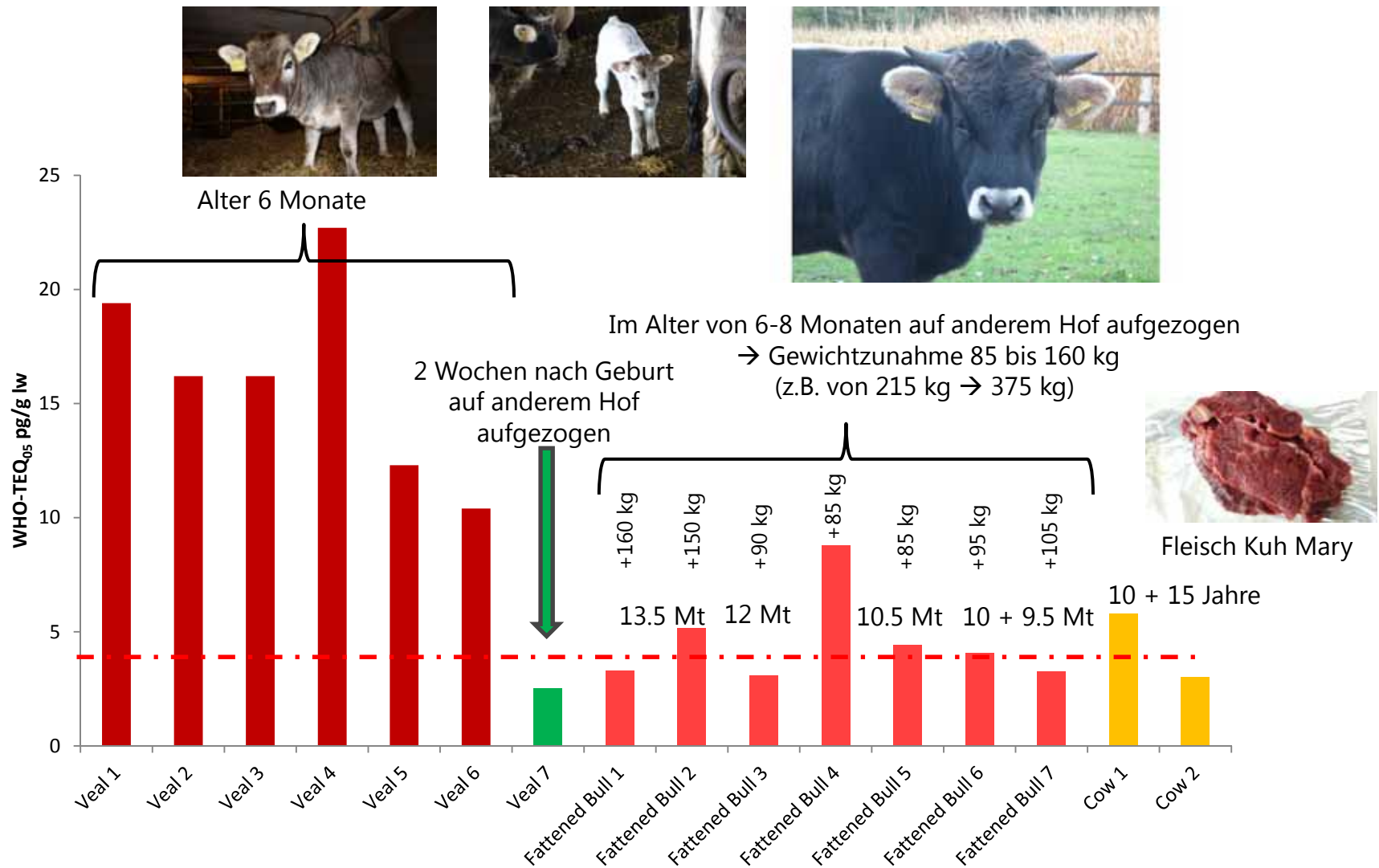


- Sehr ähnliche Verhältnisse Fleisch und Milch
- Sehr ähnliche Verhältnisse Futtermittel und Boden (wenn Mist ausgetragen wurde)
 - ➔ Boden wurde durch die Applikation von Mist belastet ➔ Futtermittel (Silage)
- Gute Übereinstimmung zwischen gebrauchtem Stroh, Plastikmatte und Wandfarben
- Hydraulikflüssigkeiten zeigen ein deutlich anderes Verhältnis

dl-PCB Muster Hof A, B, und C



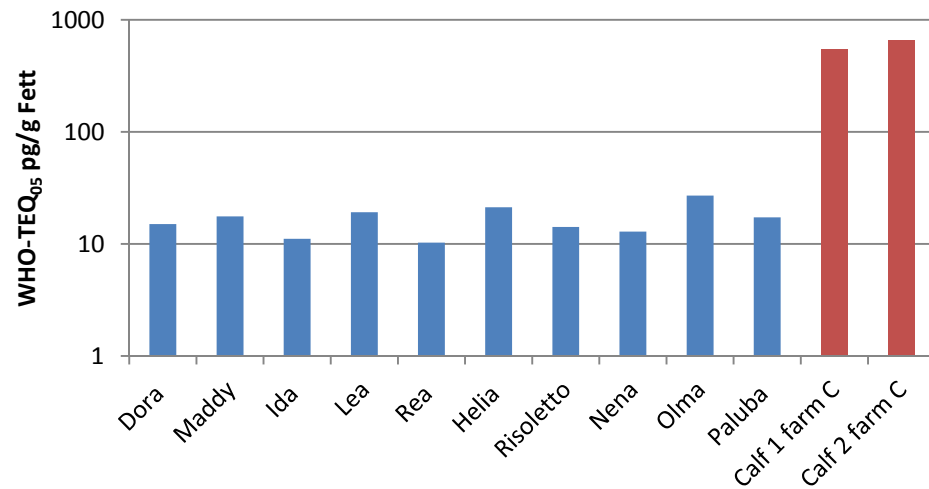
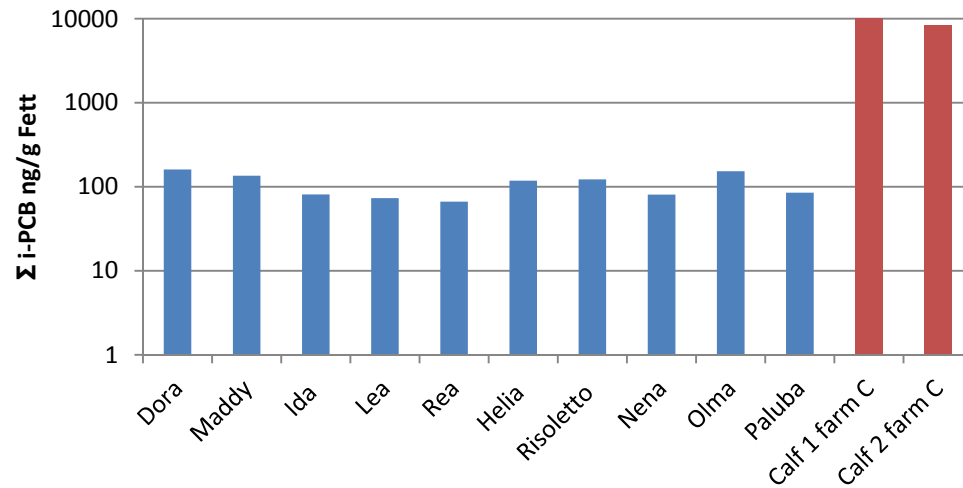
Getroffene Massnahmen auf Hof C



Rychen et al. (2014) Environ Sci Pollut Res
 Rychen et al. (2011) OHC
 Rychen et al. (2012) Int. PCB Workshop, France

- Hohe PCB Aufnahme über die Milch (Mutterkuh)
- Hohe PCB Konzentrationen schon nach 3 Monaten
- Gewichtszunahme führt zu einer Verdünnung der PCB Belastung

Oberflächenwischproben Hof A vs. Hof C



- Differenz Σ i-PCB Faktor von 85
- Differenz WHO-TEQ₀₅ Faktor von 36
- Keine PCB Punktquelle auf Hof A
- Stimmt gut mit Materialproben überein

Sanierung Hof C



Pictures: Urs Wagner (ETI)



- Dekontaminationszonen und Einhausung des Gebäudes
- Alle Arbeiten im Vollschutz und Unterdruck ausgeführt
- Kein Sandstrahlen → manuelles Abtragen mit oszillierenden Messern
- Kosten der Sanierung ca. **CHF 250'000.-**

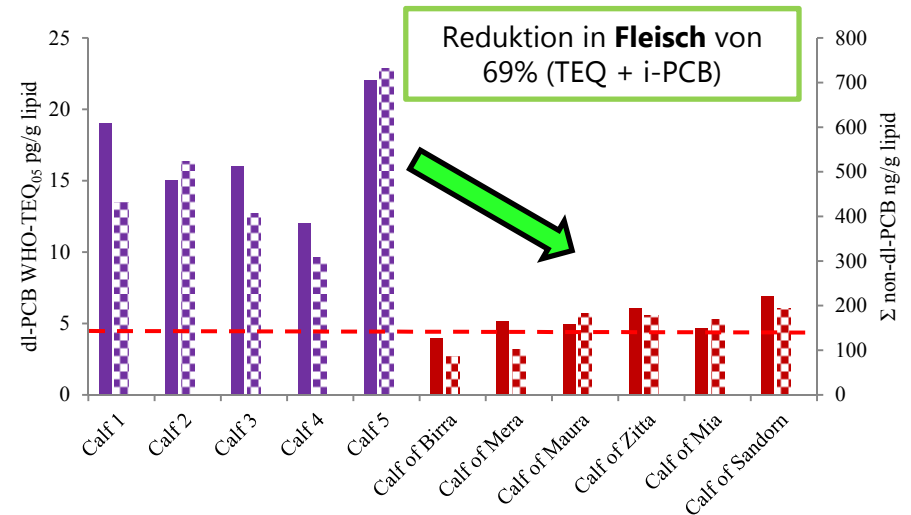
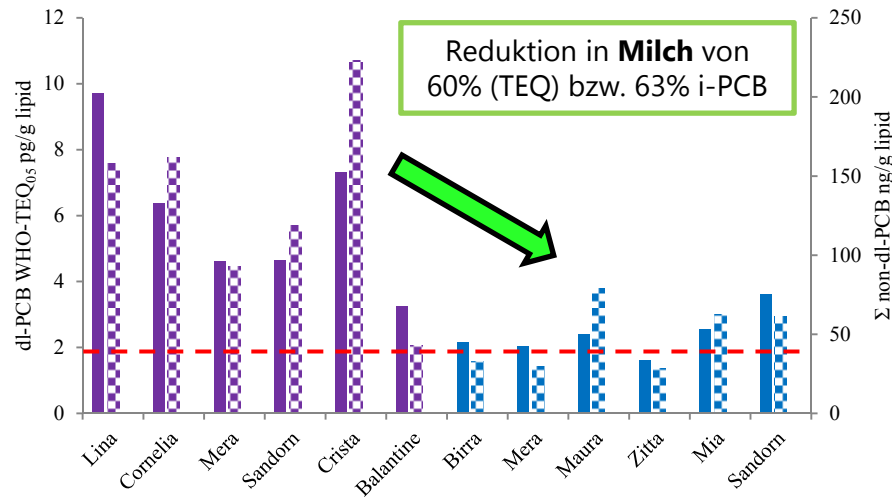
Kurz vor dem Ende



- Ziegelwand <1 mg PCB/kg
- Zementfugen 25 – 300 mg/kg
- Neuer Verputz wird aufgetragen
- Luftanalysen nach der Sanierung i.O.

Pictures: Urs Wagner (ETI)

Situation nach der Sanierung?



- Sehr positives Resultat → nach erst einer Überwinterung
- Werte werden in Zukunft weiter Sinken
- WHO-TEQ → Werte nahe beim Toleranzwert
- Σ i-PCB → Werte noch klar über dem Toleranzwert
- Mutterkuhhaltung → Milch um 2 pg WHO-TEQ₂₀₀₅/g Fett ist kritisch
- Verhältnis Fleischgehalt zu Milchgehalt ca. 2 - 3 (Kälber 6 Monate)

Zusammenfassung - Ausblick

- Extensive Aufzucht von Kälbern führt zu tendenziell höherer PCB Belastung
- Mutterkühe Belasten die Kälber mit PCB über die Milch (Entgiftung → Vergiftung)
- 6 Monate alte Kälber sind eher höher belastet
- Gewichtszunahme führt zu einer PCB Verdünnung (Kälber 12-14 Monate)
- Alte PCB Anwendungen in offenen Systemen sind potenzielle Punktquellen
- Tiere in der Nähe von Punktquellen können stark belastet sein
- Die Aufnahme von Bodenpartikeln führt zu einer erhöhten PCB Belastung der Tiere
- Reduktion der Bodenaufnahme durch Anpassung der Schnitthöhe
- Ist Hof C der einzige der 40'000 Rinderzüchter mit einer PCB-haltigen Farbe?
- Was passiert bei einer Anpassung des TEF des PCB 126? (nach oben, nach unten)
- Sollte Fleisch über dem Toleranzwert auf jeden Fall vernichtet werden?
- Situation auf Hof C nach der Sanierung hat sich deutlich verbessert