

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

Anhang 3: Fallauswertung von Dioxin- und PCB-Belastungen in Eiern aus Freilaufhaltungen

DOKUMENTATIONEN 114/2015

Umweltforschungsplan des
Bundesministeriums für Umwelt,
Naturschutz, Bau und Reaktorsicherheit

Forschungskennzahl 3712 65 407 1
UBA-FB 002207/ANL

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

Anhang 3: Fallauswertungen von Dioxin- und PCB- Belastungen in Eiern aus Freilaufhaltungen

von

Dr. Roland Weber
POPs Environmental Consulting, Schwäbisch Gmünd, Germany

Christine Herold
Tübingen, Germany

Im Auftrag des Umweltbundesamtes

Impressum

Herausgeber:

Umweltbundesamt
Wörlitzer Platz 1
06844 Dessau-Roßlau
Tel: +49 340-2103-0
Fax: +49 340-2103-2285
info@umweltbundesamt.de
Internet: www.umweltbundesamt.de

 /umweltbundesamt.de

 /umweltbundesamt

Durchführung der Studie:

POPs Environmental Consulting
Lindenfirststr. 23
73527 Schwäbisch Gmünd, Germany

Abschlussdatum:

Februar 2015

Redaktion:

Fachgebiet IV 2.1 Internationales Chemikalienmanagement
Janek Kubelt

Publikationen als pdf:

<http://www.umweltbundesamt.de/publikationen/analyse-trendabschaetzung-der-belastung-der-umwelt>

ISSN 2199-6571

Dessau-Roßlau, Dezember 2015

Das diesem Bericht zu Grunde liegende Vorhaben wurde mit Mitteln des Bundesministeriums für Umwelt, Naturschutz, Bau und Reaktorsicherheit unter der Forschungskennzahl 3712 65 407 1 finanziert. Die Verantwortung für den Inhalt dieser Veröffentlichung liegt bei den Autorinnen und Autoren. Das Umweltbundesamt übernimmt keine Gewähr für die Richtigkeit, die Genauigkeit und die Vollständigkeit der Inhalte sowie für die Beachtung privater Rechte Dritter. Die in dem Forschungsprojekt geäußerten Ansichten und Meinungen müssen nicht mit denen des Umweltbundesamtes übereinstimmen.

Inhaltsverzeichnis

Abbildungsverzeichnis.....	4
Abkürzungen	5
1 Einleitung und Aufgabenstellung.....	6
1.1 Aufgabenstellung	6
1.2 Probenahmen und Wahl des WHO-TEF-Standards für die Auswertung.....	6
1.3 PCB- und PCDD/F-Expositionspfade für das Huhn/Ei	6
1.4 PCB- und PCDD/F-Gesamtaufnahmebetrachtung und Kongenerenprofiluntersuchung	7
1.5 Qualität der Analytik.....	8
1.5.1 Geforderte QA/QS Kriterien.....	8
1.5.2 Laborblindwertproblematik bei PCB.....	8
2 Betrieb 1	9
2.1 dl-PCB- und PCDD/F-Gehalte der Eier und Qualität der Messungen	9
2.2 PCB- und PCDD/F-Gehalte potenzieller Expositionspfade.....	10
2.3 Carry-Over Betrachtungen und Gesamtexpositionsabschätzung	11
2.4 PCB- und PCDD/F-Kongenerenprofile	11
3 Betrieb 2.....	16
3.1 dl-PCB- und PCDD/F-Gehalte der Eier/Hofmilch und Qualität der Messungen.....	16
3.2 dl-PCB- und PCDD/F-Gehalte potenzieller Expositionspfade	16
3.3 Carry-Over Betrachtungen und Gesamtexpositionsabschätzung	17
3.4 dl-PCB- und PCDD/F-Kongenerenprofile	17
4 Betrieb 3.....	20
4.1 dl-PCB- und PCDD/F-Gehalte der Futtermittel und Qualität der Messungen	20
5 Betrieb 4.....	22
5.1 dl-PCB- und PCDD/F-Gehalte der Eier und Qualität der Messungen	22
5.2 dl-PCB- und PCDD/F-Gehalte potenzieller Expositionspfade	22
6 Literatur	23

Abbildungsverzeichnis

Abbildung A3 - 1: PCB- und PCDD/F-Expositionspfade und Quellen für das Lebensmittel Huhn/Ei (eigene Darstellung)	7
Abbildung A3 - 2: Zeitlicher Verlauf der dl-PCB-Eierbelastungen in Betrieb 1 (eigene Darstellung)	10
Abbildung A3 - 3: PCDD/F-Kongenerenprofile von drei Eiern im Vergleich mit Boden von Betrieb 1 (eigene Darstellung).....	12
Abbildung A3 - 4: PCDD und PCDF Kongenerenprofil von Böden und Eiern der Betriebe 1 und 2 im Vergleich zu Pentachlorphenol (PCP) (Eigene Darstellung).....	13
Abbildung A3 - 5: Indikator PCB in Eiern und Boden aus Betrieb 1 (eigene Darstellung)	13
Abbildung A3 - 6: dl-PCB Kongenerenprofile von Eierproben (Betrieb 1) im Vergleich zu Boden (eigene Darstellung)	14
Abbildung A3 - 7: dl-PCB Kongenerenprofile der Proben aus Betrieb 1 im Vergleich zu ausgewählten technischen PCB-Mischungen (Eigene Darstellung)	15
Abbildung A3 - 8: dl-PCB Kongenerenprofile von Eierproben aus Betrieb 2 im Vergleich zu Boden, Einstreu und Styropor (eigene Darstellung).....	18
Abbildung A3 - 9: dl-PCB Kongenerenprofile der Proben aus Betrieb 2 im Vergleich zu technischen PCB-Mischungen (eigene Darstellung).....	19
Abbildung A3 - 10: dl-PCB Kongenerenprofile der Futtermittelproben aus Betrieb 3 im Vergleich zu ausgewählten technischen PCB-Mischungen (eigene Darstellung).....	21
Abbildung A3 - 11: dl-PCB Kongenerenprofile der Eierproben aus Betrieb 4 im Vergleich zu ausgewählten technischen PCB-Mischungen (Takasuga et al. 2006).....	23

Abkürzungen

Abk.	Ausgeschriebene Bezeichnung der Abkürzung
COR	Carry-Over Raten
dl-PCB	Dioxinähnliche Polychlorierte Biphenyle
EPS	Expandiertes Polystyrol
HBCDD	Hexabromcyclododecan
HpCDD	Heptachlordibenzo-p-dioxin
HpCDF	Heptachlordibenzofuran
HpCB	Heptachlorbiphenyl
HxCB	Hexachlobiphenyl
HxCDD	Hexachlordibenzo-p-dioxin
HxCDF	Hexachlordibenzofuran
kg	Kilogramm
ng	Nanogramm
OCDD	Oktachlordibenzo-p-dioxin
OCDF	Oktachlordibenzofuran
PCB	Polychlorierte Biphenyle
PCDD	Polychlorierte Dibenzo-p-dioxine
PCDD/F	Polychlorierte Dibenzo-p-dioxine und Dibenzofurane
PCDF	Polychlorierte Dibenzofurane
PCP	Pentachlorphenol
PeCDD	Pentachlordibenzo-p-dioxin
PeCDF	Pentachlordibenzofuran
pg	Picogramm
TCDD	Tetrachlordibenzo-p-dioxin
TCDF	Tetrachlordibenzofuran
TEF	Toxizitätsäquivalentfaktor
TEQ	Toxizitätsequivalent
TM	Trockenmasse
WHO	Weltgesundheitsorganisation
XPS	Extrudiertes Polystyrol

1 Einleitung und Aufgabenstellung

1.1 Aufgabenstellung

Im Rahmen des F&E-Projekts wurden Daten von vier Legebetrieben zur Verfügung gestellt, um die gemessenen PCB- und PCDD/F-Daten zu interpretieren und Quellen zu diskutieren. In drei der Betriebe mit Freilaufhaltung waren Überschreitungen des EU-Höchstgehaltes für WHO-PCDD/F-PCB-TEQ in den Eiern festgestellt worden.

In diesem Dokument werden die vom UBA bereitgestellten PCB- und PCDD/F-Daten aufgearbeitet und interpretiert. In den Betrieben, in denen Eier über dem Höchstgehalt lagen und in denen mögliche Quellen beprobt wurden, wird die Expositionsrelevanz dieser Quellen anhand der jeweiligen PCDD/F- und PCB-Gehalte, der möglichen Aufnahmemengen und der Gehalte in den Eiern diskutiert.

Auch werden PCB- und PCDD/F-Kongenerenmuster von Eiern mit möglichen Quellen wie Boden oder anderem pickbaren Material verglichen. Des Weiteren werden die Kongenerenprofile der potenziellen Quellen mit den Kongenerenprofilen von technischen PCB-Mischungen und mit bekannten PCDD/F-Quellen verglichen.

1.2 Probenahmen und Wahl des WHO-TEF-Standards für die Auswertung

Eier werden als Mischproben genommen (meist 20 Stück; seltener 10 Stück) und im Labor als Poolprobe analysiert.

Je nach Betrieb werden potenzielle Expositionsquellen beprobt (Futtermittel, Boden, Einstreu, Picksteine oder andere potenzielle Punktquellen).

Für die Datenauswertung wurden die WHO-TEF Werte von 2005 berücksichtigt.

Die PCB- und PCDD/F-Gehalte der Lebensmittel wurden mit den Höchstgehalten der Verordnung (EU) Nr. 1259/2011 (Europäische Kommission 2011) verglichen.

Die PCB- und PCDD/F-Gehalte von Futtermitteln wurden mit der Verordnung (EU) Nr. 277/2012 der Europäischen Kommission (2012) verglichen.

1.3 PCB- und PCDD/F-Expositionspfade für das Huhn/Ei

Die PCB/PCDD/F Expositionspfade von Huhn/Ei sind Futter, Boden, Einstreu und für die PCB zusätzlich noch spezifische Punktquellen. Dabei gibt es für die einzelnen Expositionspfade jeweils eine Reihe von Kontaminationsquellen (Abbildung A3 - 1; F&E-Bericht Kapitel 5.4.4).

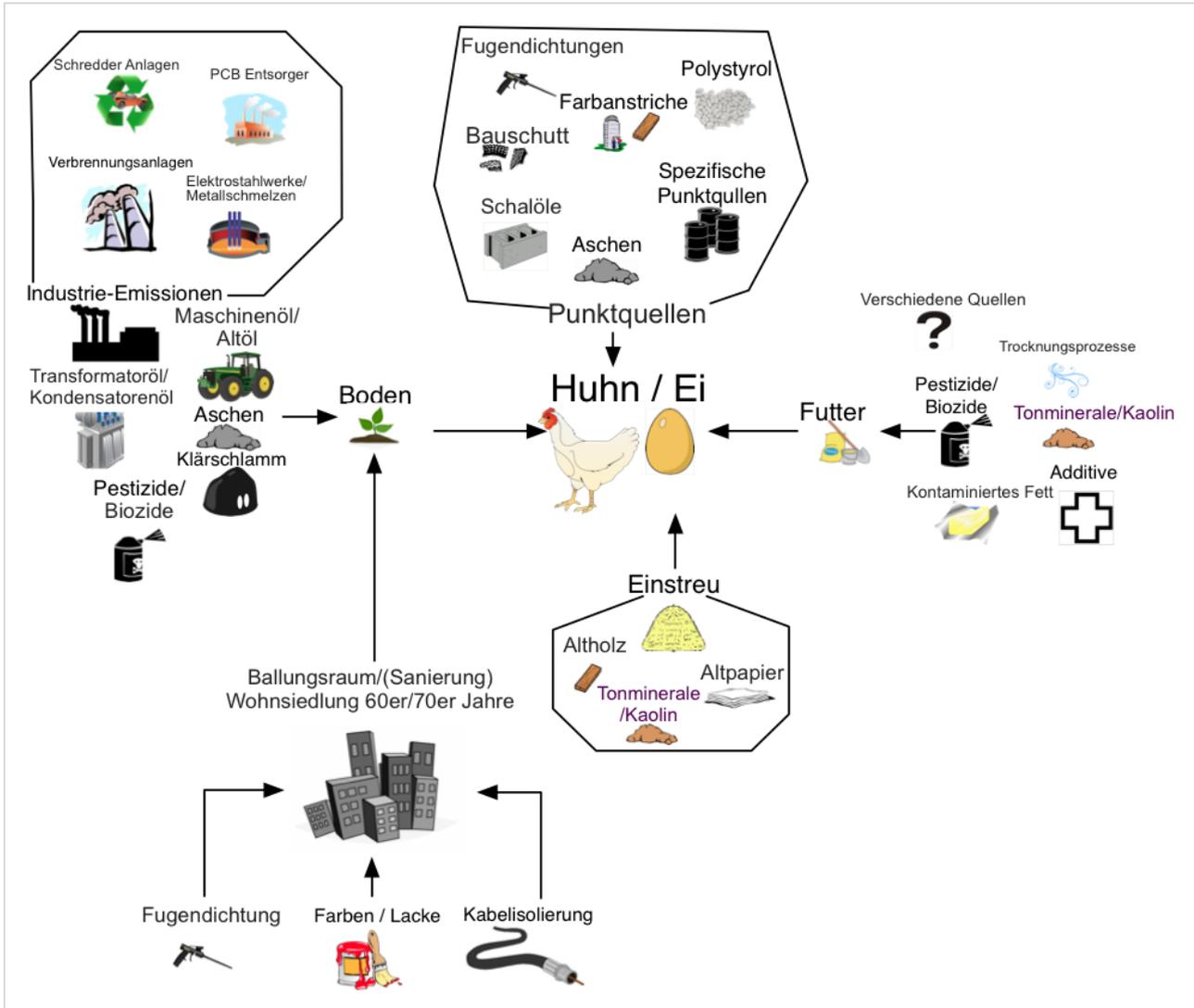


Abbildung A3 - 1: PCB- und PCDD/F-Expositionswege und Quellen für das Lebensmittel Huhn/Ei (eigene Darstellung)

1.4 PCB- und PCDD/F-Gesamtaufnahmebetrachtung und Kongenerenprofiluntersuchung

Für die Bewertung der Relevanz einer potenziellen Kontaminationsquelle sollte eine Plausibilitätsabschätzung gemacht werden. Dabei ist zu prüfen, ob die Kontamination der potenziellen Expositionsquelle für die gefundene Belastung im Lebensmittel (Ei, Fleisch, Milch etc.) ausreicht und ob die Kongenerenprofile der Kontamination im Lebensmittel und der untersuchten Quellen übereinstimmen.

Das Huhn zeichnet sich durch eine gute Aufnahme (Carry-Over) und geringe Metabolisierung von TEQ-relevanten PCB und PCDD/F aus. Dadurch können Kongenerenprofile im Huhn/Ei im Vergleich zu Rind oder Schwein relativ gut mit Quellenmustern verglichen werden.

Die Carry-Over Raten (COR) von PCB und PCDD/F vom Huhn in das Ei sind relativ hoch: Für die TEQ-relevanten PCB-Kongeneren (PCB-126, PCB-156, PCB-118) hat Hoogenboom in Fütterungsversuchen Carry-Over Raten von kontaminiertem Boden ins Ei von etwa 50% gefunden. Durchschnittliche Carry-Over Raten für die TEQ-relevanten PCDD/F-Kongeneren 2,3,7,8-TCDD (COR 44%), 1,2,3,7,8-PeCDD (43%) und 2,3,4,7,8-PeCDF (41%) aus dem Boden waren in diesen Versuchen etwas geringer (Hoogenboom et al. 2006). Die aufgenommenen TEQ-relevanten

PCDD/F und dl-PCB werden durch das Huhn praktisch nicht metabolisiert, sondern in das Ei und das Fleisch transferiert. Von den Indikator-PCB werden PCB-52 und PCB-101 vom Huhn gut metabolisiert. (Hoogenboom et al. 2006).

Bedingt durch die hohen Carry-Over Raten der TEQ-relevanten dl-PCB und PCDD/F (etwa 50%) und den relativ geringen Gesamtfett-Output im Ei (etwa 5 g/Ei) reichen etwa 50 pg TEQ Gesamtaufnahme pro Tag über alle Pfade (Futter und/oder Boden und andere gepickte Materialien) um den aktuellen EU Höchstgehalt von 5 pg TEQ/g Fett im Ei für die Summe von PCDD/F und dl-PCB zu erreichen. Somit reicht die Aufnahme einer relativ geringen Menge PCDD/F und/oder dl-PCB durch das Huhn, um die TEQ-Höchstgehalte zu überschreiten. Legehennen nehmen, bezogen auf die Trockenmasse der aufgenommenen Nahrung, etwa 10% (Giese 2012) bis maximal 30% (Jurjanz 2012) Bodenpartikel mit der Futteraufnahme, beim Scharren nach Würmern und/oder absichtlich gepickten Steinen/Bodenpartikeln auf. Bei einer mittleren Futteraufnahme von etwa 120 g pro Tag¹ entspricht dies 12 bis 36 g Bodenaufnahme für Hennen in Freilaufhaltung. Diese Nutztiere nehmen somit, bezogen auf das Fettgewicht des produzierten Nahrungsmittels (Ei), eine relativ große Menge Boden auf.

1.5 Qualität der Analytik

1.5.1 Geforderte QA/QS Kriterien

Die Kriterien für Analysen von Lebens- und Futtermitteln in Europa sind festgelegt (Europäische Kommission 2009; Kotz et al. 2012). Ein wichtiges Kriterium sind adäquate Quantifizierungslimits für die TEQ relevanten Kongenere. Diese kann durch den Vergleich des lower- und upper-bound Gehaltes überprüft werden. Die Details sind in den Messprotokollen dokumentiert, die dem UBA zur Verfügung stehen.

1.5.2 Laborblindwertproblematik bei PCB

PCB-Daten müssen immer auch vor dem Hintergrund betrachtet werden, dass PCB einen gewissen Laborblindwert haben. Proben, die nahe am Quantifizierungslimit liegen, sind hiervon besonders betroffen. Hier können Materialien, die keine PCB oder keine relevanten PCB-Mengen enthalten, fälschlicherweise als PCB-belastet eingestuft werden. Ob eine Blindwertproblematik vorliegt ist dabei schwierig zu beurteilen. Dies hängt von den Blindwerten des Labors und den jeweiligen QA/QS des Labors ab².

¹ http://www.huehner-info.de/infos/futter_bestandteile3.htm

² Die Laborblindwerte werden bei korrekter QA/QS in das Detektionslimit integriert und sollten hier für Blindwert relevante dl-PCB Kongenere wie PCB-118 oder PCB-105 sichtbar sein.

2 Betrieb 1

Im Betrieb 1 wurden Eier im Zeitraum 12.05.2011 bis 16.04.2012 untersucht. Als potenzielle PCB- und PCDD/F-Kontaminationsquellen wurden Boden, Einstreumaterial und Gasbetonsteine untersucht. Es lagen keine Futtermittelproben vor.

2.1 dl-PCB- und PCDD/F-Gehalte der Eier und Qualität der Messungen

Die Qualität der Messungen der Eier war gut: lower-bound und upper-bound Konzentrationen waren bei den Eiern mit kritischen PCB/PCDD/F-Werten identisch. Dies zeigt, dass alle TEQ-relevanten Kongenere quantifiziert werden konnten. Bei Eierproben mit sehr niedrigen TEQ-Werten waren die lower-bound Konzentrationen (0,22 pg Gesamt-TEQ/g Fett) etwa 25% unter den upper-bound Konzentrationen (0,28 pg Gesamt-TEQ/g Fett).

Eierproben vom 05.09.2011 (8,0 pg WHO-PCDDF-PCB-TEQ/g Fett) und vom 19.09.2011 (4,1 und 5,8 pg WHO-PCDDF-PCB-TEQ/g Fett) lagen in zwei von drei Messungen über dem Höchstgehalt von 5,0 pg WHO-PCDDF-PCB-TEQ/g Fett. Die dl-PCB hatten hierbei einen TEQ-Anteil von 87 bis 92%.

Die Eierproben vom 21.11.2011 lagen mit 0,2 pg Gesamt-TEQ/g Fett sehr niedrig und lassen auf eine neue Bestallung schließen (Abbildung A3 - 2). Die Gehalte steigen dann über die folgenden Monate an: am 09.01.2012 lagen die Werte noch bei 0,4 pg Gesamt-TEQ/g Fett, während am 13.03.2012 mit 4,3 pg Gesamt-TEQ/g Fett der EU-Höchstgehalt schon fast wieder erreicht war. Die Eierproben vom 05.04.2012 lagen mit 9,9 WHO-PCDDF-PCB-TEQ/g Fett wieder fast 100% über dem EU-Höchstgehalt von 5,0 pg WHO-PCDDF-PCB-TEQ/g Fett (Abbildung A3 - 2). Diese Messreihe zeigt, dass für diesen Betrieb frisch eingestellte unkontaminierte Hühner bis zu 5 Monate benötigten, bis der „Steady-State“³ erreicht war. Da Hühner relativ schnell in den „Steady State“ kommen (nach Hoogenboom 2013 etwa 8 bis 10 Wochen) sind die niedrigen Werte der Eierprobe im Januar 2012 vermutlich dadurch zu erklären, dass sich die Kontaminationsquelle im Auslauf befindet und die Hühner von November bis Januar weniger im Auslauf waren. Neben der Witterung (Temperatur, Schneedecke) kann ein Grund die Eingewöhnungszeit sein, bis die Hühner sich weiter vom Stall entfernen (Hoogenboom 2013).

Zusätzlich zu dem in Abbildung A3 - 2 dargestellten zeitlichen Verlauf der Belastungssituation der Eier von Betrieb 1 liegen weitere vier Eierproben vom 16.04.2012 mit niedrigen Gehalten von 0,3 pg Gesamt-TEQ/g Fett (zwei Eiprobe) und 0,5 bzw. 1,7 pg Gesamt-TEQ/g Fett vor. Da diese Eier ein etwas abweichendes Kongenerenprofil aufweisen und nahezu unbelastet sind, könnten diese Eier von neu eingestellten Hennen sein oder die Eier wurden von einem anderen Hof zum Vergleich genommen. An dieser Stelle zeigt sich deutlich, wie wichtig die Erhebung von Metadaten ist. Eine Pfadbetrachtung erfordert die exakte Identifizierung der Begleitumstände, wie z.B. Angaben zur Probenahme oder zu Einflussgrößen auf mögliche

³ Von „Steady State“ spricht man, wenn ein Huhn gleich viel Dioxin/PCB über die Eier ausscheidet wie es über das Futter/Boden/anderes Gepicktes (minus Ausscheidung über Kot) aufnimmt. Dies ist insbesondere bei frischen Bestellungen nicht gegeben und es benötigt eine Zeit bis die Körperkonzentration im Huhn (Körperfett) aufgebaut ist. Dies benötigt nach Laborstudien von Hoogenboom etwa 8 bis 10 Wochen (Hoogenboom 2013). Danach entspricht die Menge an Dioxin/PCB, die über das Ei abgegeben wird der Dioxin/PCB-Menge, die über das Futter/Boden/anderes Gepicktes aufgenommen wird.

Kontaminationspfade z.B. Alt-Anstriche in Stallungen, für eine belastbare Interpretation der Ursachen auftretender Belastungssituationen.

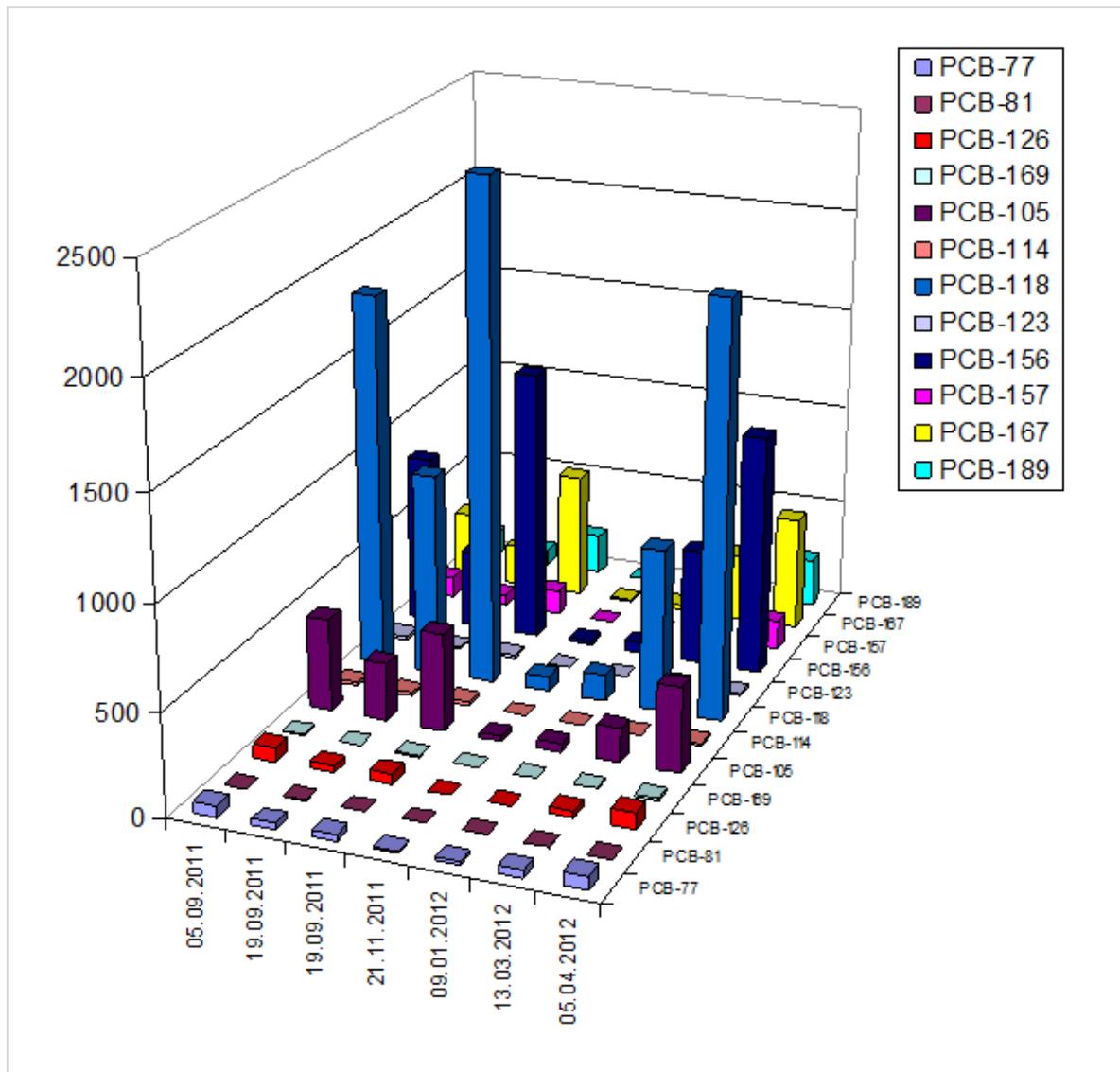


Abbildung A3 - 2: Zeitlicher Verlauf der dl-PCB-Eierbelastungen in Betrieb 1 (eigene Darstellung)

2.2 PCB- und PCDD/F-Gehalte potenzieller Expositionspfade

Als potenzielle Quellen wurde am 13.04.2012 im Betrieb 1 Boden, Einstreu und Gasbetonsteine beprobt.

Die einzig vorliegende Bodenprobe weist einen dl-PCB-Gehalt von 4,8 ng TEQ/kg TM und einen PCDD/F-Gehalt von 0,5 ng TEQ/kg TM auf.

Der Gasbetonstein hatte einen lower-bound dl-PCB-Gehalt von 0,003 ng TEQ/kg und upper-bound dl-PCB-Gehalt von 0,138 ng TEQ/kg. Die dl-PCB-Gehalte sind somit als niedrig einzustufen. Der Unterschied zwischen lower- und upper-bound Gehalten resultiert daraus, dass die analytischen Ergebnisse der dl-PCB (einschließlich PCB-126) unter dem Detektionslimit liegen. Die gemessenen niedrigen Gehalte an PCB-118 (68,0 ng/kg) und PCB-156 (14,8 ng/kg) bewegen sich im Bereich von Laborblindwerten. Auch der PCDD/F-Gehalt war mit einem lower-bound

Gehalt von 0,03 ng TEQ/kg und upper-bound Gehalt von 0,16 ng TEQ/kg für die meisten TEQ-relevanten Kongenere unter dem Detektionslimit.

Die Einstreu hatte einen lower-bound dl-PCB-Gehalt von 0,01 ng TEQ/kg und upper-bound dl-PCB-Gehalt von 0,14 ng TEQ/kg und somit niedrige PCB-Gehalte. Auch hier lagen die Gehalte der meisten dl-PCB (einschließlich PCB-126) unter dem Detektionslimit. Die Gehalte der PCDD/F für alle 2,3,7,8-PCDD/F-Kongenere, mit Ausnahme des 1,2,3,7,8-PCDD, lagen unter der Bestimmungsgrenze. Dies führt dazu, dass der upper-bound Gehalt (0,26 ng TEQ/kg) um einen Faktor von mehr als 2 über dem lower-bound Gehalt (0,11 ng TEQ/kg) liegt.

2.3 Carry-Over Betrachtungen und Gesamtexpositionsabschätzung

Die wichtige Frage ist, ob die im Boden und anderen Materialien gemessenen Gehalte ausreichen, um die in den Eiern gemessenen Gehalte zu erklären.

Wie in Kapitel 2.1 erwähnt, genügt im Steady State³ eine Gesamtaufnahme von etwa 50 pg TEQ/Tag um den Höchstgehalt von 5 pg TEQ/g Fett im Ei zu erreichen. Bei Hühnerhaltung auf Böden mit etwa 5 ng I-TEQ/kg TM⁴ ist der Höchstgehalt im Ei schon überschritten, wenn das Huhn etwa 10% Boden aufnimmt. Bei einer Futteraufnahme von 120 g entspricht dies 12 g Boden. Dabei würde rechnerisch eine TEQ-Konzentration im Ei von 6 pg TEQ/g Fett erreicht. Bei dem von Jurjanz genannten Maximalwert von 30% Bodenaufnahme (Jurjanz 2012) entsprächen 5 ng TEQ/kg TM im Boden einer Anreicherung von 18 pg TEQ/g Fett im Ei.⁵

Diese berechneten Werte aus dem dl-PCB-Gehalt im Boden können die real in den Eiern gefundenen Werte von 5,8 pg TEQ/g Fett (19.9.2011), 8,0 pg TEQ/g Fett (5.9.2011), und 9,9 pg TEQ/g Fett (5.4.2012) erklären.

Die im Gasbeton und in der Einstreu gemessenen Gehalte sind nicht für eine Exposition relevant. Selbst bei der Rechnung mit upper-bound Gehalten müsste ein Huhn etwa 200 g⁶ Gasbetonsteine oder Einstreu am Tag verzehren, um über diese Materialien 50 pg TEQ/Tag aufzunehmen.

2.4 PCB- und PCDD/F-Kongenerenprofile

Das dl-PCB-Kongenerenprofil des Bodens und das der kontaminierten Eier sind unter Berücksichtigung, dass es geringe Verschiebungen durch Carry-Over Effekte gibt⁷, identisch.

⁴ Die Bund-Länder-Arbeitsgruppe Dioxine hat 1993 Richtwerte und Handlungsempfehlungen zur Bodennutzung vorgeschlagen. Bei PCDD/F-Bodenwerten von < 5ng I-TEQ/kg TM ist jegliche Nutzung ungeprüft möglich (BMU, 1993). Der Bericht der Länder-Arbeitsgemeinschaft Boden (LABO) weist für mehrere Bundesländer (Baden-Württemberg, Hessen und Nordrhein-Westfalen) diesen Hintergrundwert für landwirtschaftlich genutzte Böden aus (LABO 2003).

⁵ Eine alternative Option zu der hohen Aufnahme von 36 g Boden ist eine höhere dl-PCB Konzentration in der oberen Bodenschicht, von der das Huhn primär Boden aufnimmt im Vergleich zu den 10 cm Bodenschicht, die bei der Probenahme genommen wird (dadurch wird möglicherweise eine höhere PCB-Konzentration der obersten Schicht „verdünnt“). Hier besteht Klärungs-/Forschungsbedarf.

⁶ Da die upper-bound Gehalte weit über dem realen Gehalt des Gasbetonsteins liegt, müsste die reale Aufnahme im Kilogramm Bereich sein.

⁷ Diese werden zum Beispiel durch die unterschiedliche Löslichkeit der PCB und des damit unterschiedlichen Übergangs von der Expositionsmatrix zum Huhn im Magen/Darmtrakt beeinflusst.

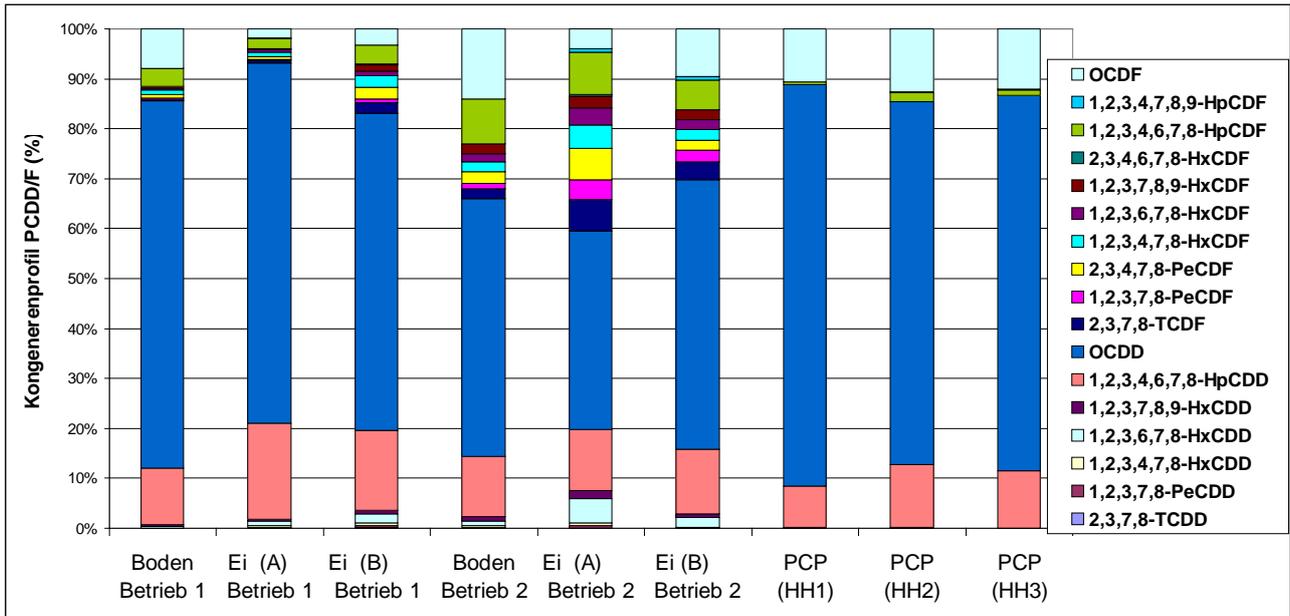


Abbildung A3 - 4: PCDD und PCDF Kongenerenprofil von Böden und Eiern der Betriebe 1 und 2 im Vergleich zu Pentachlorphenol (PCP) (Eigene Darstellung)

Der Vergleich der 6 Indikator-PCB in Ei und Boden ist nicht besonders aussagekräftig, da zwei der PCB (PCB-52 und PCB-101) vom Huhn metabolisiert werden (Hoogenboom et al. 2006). Abbildung A3 - 5 spiegelt die im Ei in geringem Anteil niedrig detektierten PCB 52 und PCB 101 im Verhältnis zu den zum Anteil dieser zwei Kongenere im Boden wider.

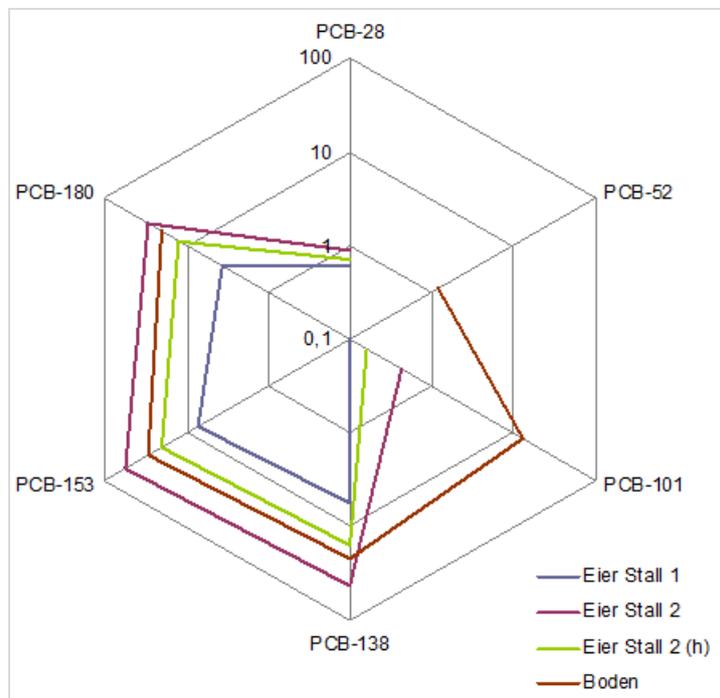


Abbildung A3 - 5: Indikator PCB in Eiern und Boden aus Betrieb 1 (eigene Darstellung)

Insgesamt bestätigt auch der Vergleich der Kongenerenprofile von PCDD/F (Abbildung A3 - 3 und Abbildung A3 - 4) und dl-PCB (Abbildung A3 - 6) in Eiern und Boden den aus der Gesamt-

expositions-betrachtung gezogenen Schluss, dass der Boden die Hauptkontaminationsquelle für PCB und zum überwiegenden Teil auch für die PCDD/F in den belasteten Eiern ist.

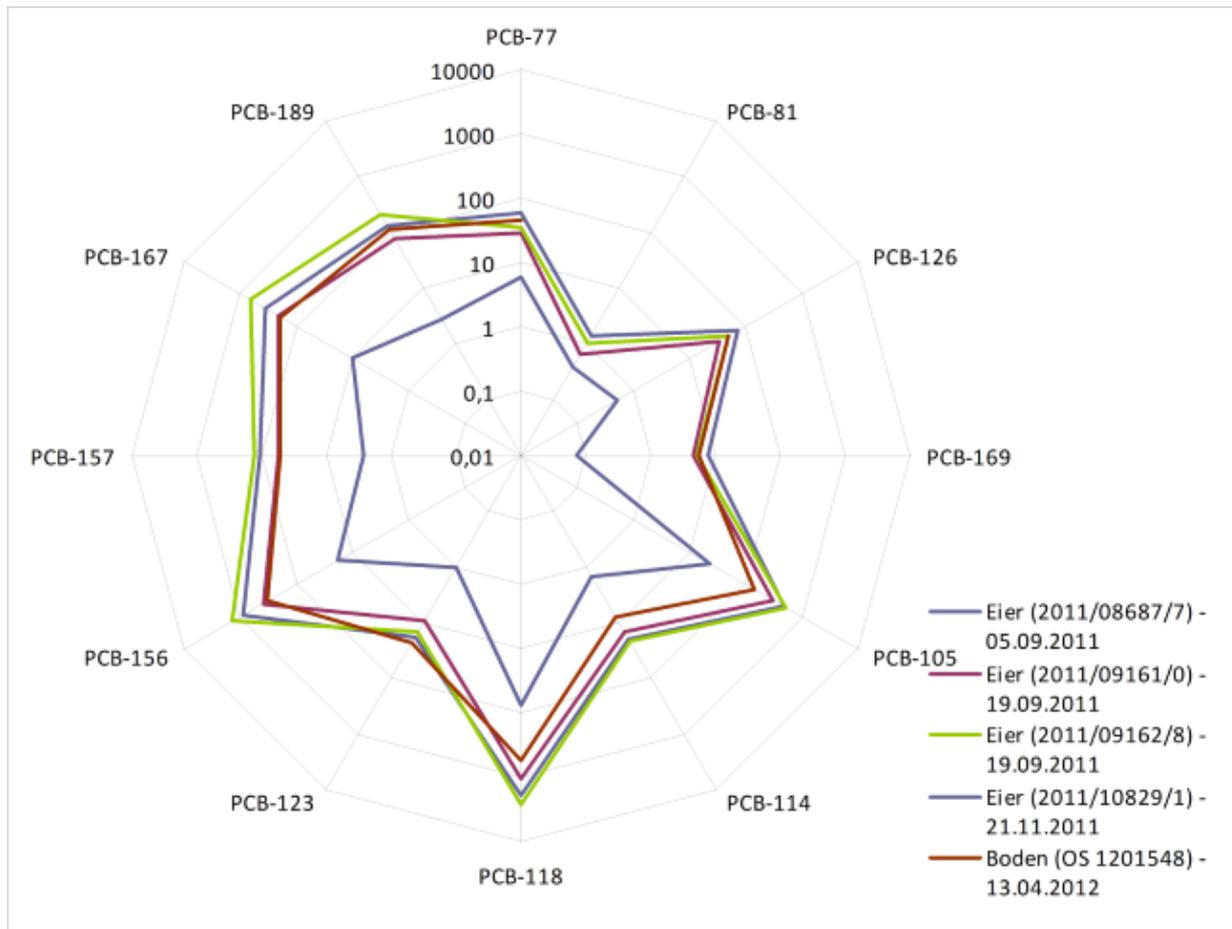


Abbildung A3 - 6: dl-PCB Kongenerenprofile von Eierproben (Betrieb 1) im Vergleich zu Boden (eigene Darstellung)

Der Vergleich des PCB-Kongenerenprofils des Bodens mit technischen Clophen-Mischungen (Abbildung A3-7) zeigt eine Übereinstimmung mit dem Profil zwischen dem des Clophen A50 und Clophen A60. Da die leichter flüchtigen PCB-Kongeneren im Boden über die Zeit abgereichert werden, kann das Muster als ein gealtertes Clophen A50 Profil beschrieben werden. Diese Clophen Mischungen wurden breit sowohl in offenen Anwendungen (z. B. Fugendichtung) wie auch geschlossenen Anwendungen (Transformatoröl; Hydrauliköl) verwendet.

Das PCB-126 hat jedoch im Boden eine höhere Konzentration als in den technischen Mischungen (Abbildung A3 - 4). Dies wird meist bei Umweltmatrices beobachtet und resultiert unseres Erachtens nach aus einer leichten Dechlorierung der technischen Mischung in der Umwelt und hier aus einer teilweisen Bildung von PCB-126 (3,3',4,4',5-PeCB) aus den in höheren Gehalten in technischen Mischungen vorliegenden möglichen Vorläuferverbindungen (PCB-156 2,3,3',4,4',5-HxCB, PCB-157 2,3,3',4,4',5'-HxCB, PCB-167 2,3',4,4',5,5'-HxCB, PCB-180 2,2',3,4,4',5,5'-HpCB).

Bei der Einstreu war bei den PCDD/F nur das 1,2,3,7,8-PeCDD über dem Detektionslimit und machte bei der upper-bound Berechnung mehr als 40% des PCDD/F-TEQ aus. Da in den Eiern das 1,2,3,7,8-PeCDD keinen Einfluss auf den TEQ hat, ist dies ein weiterer Beweis, dass die Einstreu keinen Einfluss auf die PCDD/F-Gehalte in den Eiern hatte.

Dioxin/PCB Umwelt-Lebensmittel, Anhang 3: Fallauswertungen von Dioxin- und PCB-Belastungen in Eiern aus Freilaufhaltungen

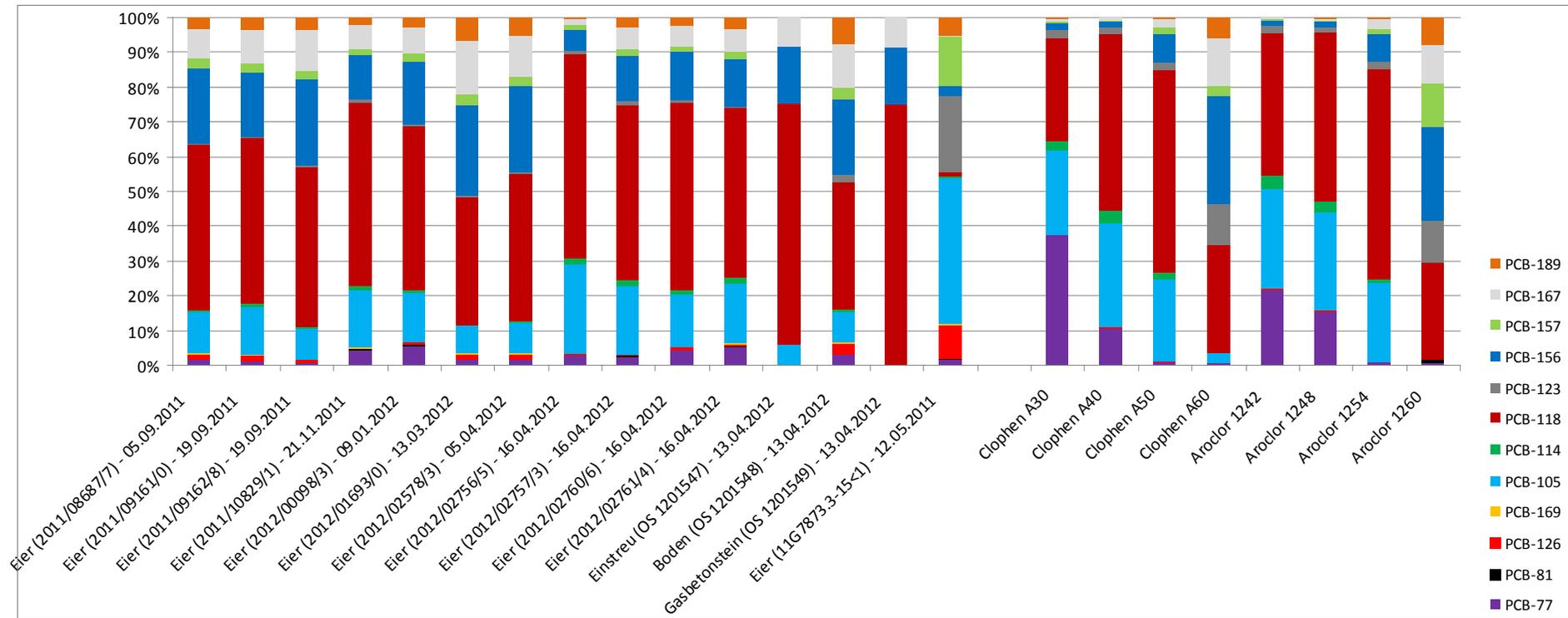


Abbildung A3 - 7: dl-PCB Kongenerenprofile der Proben aus Betrieb 1 im Vergleich zu ausgewählten technischen PCB-Mischungen¹⁰ (Eigene Darstellung)

¹⁰ Die Daten der Kongenerenmuster der PCB Muster stammen aus der Studie von Takasuga et al (2006).

3 Betrieb 2

Im Betrieb 2 wurden Eier und Hofmilch im Zeitraum von 12.4.2012 bis 19.4.2012 untersucht. Als potenzielle PCB und PCDD/F-Kontaminationsquellen wurden Boden, Futtermittel, Einstreu, Branntkalk und Styropor untersucht. Die Beprobungen fanden ebenfalls im April 2012 statt.

3.1 dl-PCB- und PCDD/F-Gehalte der Eier/Hofmilch und Qualität der Messungen

Die Qualität der Messungen der Proben war gut: lower-bound und upper-bound Gehalte waren bei den Eiern, Milch und Boden identisch, was zeigt, dass alle TEQ-relevanten Kongenere quantifiziert werden konnten. Für das Styropor hatten die PCDD/F für TEQ-relevante Kongenere relativ hohe Bestimmungsgrenzen (0,2 ng TEQ/kg). Dies führte zu größeren Unterschieden (Faktor 35) zwischen upper-bound TEQ (0,7 ng TEQ/kg) und lower-bound TEQ (0,02 ng TEQ/kg) des PCDD/F-Gehalts.

Die Eierprobe vom 12.04.2012 hatte einen PCB-Gehalt von 15,6 pg TEQ/g Fett, einen PCDD/F-Gehalt von 1,6 pg TEQ/g Fett und einen Gesamt-TEQ-Gehalt von 17,2 pg TEQ/g Fett. Somit lag die Eierprobe mehr als das Dreifache über den erlaubten 5,0 pg Gesamt-TEQ/g Fett. Die dl-PCB hatten hierbei einen TEQ-Anteil von 91%.

Die drei Hofmilchproben vom 19.04.2012 weisen Gesamt-TEQ-Gehalte von 1,0 bis 1,6 pg TEQ/g Fett auf und lagen damit deutlich unter dem Höchstgehalt von 5,5 pg Gesamt-TEQ/g Fett. dl-PCB hatten dabei einen TEQ-Anteil von 58% bis 71%.

3.2 dl-PCB- und PCDD/F-Gehalte potenzieller Expositionspfade

Als potenzielle Kontaminationsquellen wurden am 13.04.2012 Boden, Futtermittel, Einstreu Styropor und Branntkalk beprobt.

Die dl-PCB- und PCDD/F-Konzentrationen in den Futtermitteln waren unter den Bestimmungsgrenzen. Die lower-bound Konzentration lag bei 0,001 ng TEQ/kg TM und upper-bound Konzentration zwischen 0,17 und 0,27 ng TEQ/kg TM.

Der Boden (eine Messung) war mit einem dl-PCB-Gehalt von 4,85 ng TEQ/kg TM und einem PCDD/F-Gehalt von 1,85 ng TEQ/kg TM belastet.

Die Einstreu wies einen Gehalt von 2,2 ng TEQ/kg TM auf.

Die Styroporprobe hatte einen dl-PCB-Gehalt von 2,7 ng TEQ/kg und war als Kontaminationsquelle im Verdacht. Der Dämmstoff war zum Teil von den Hühnern bepickt worden (Niedersächsisches Landesamt für Verbraucherschutz und Lebensmittelsicherheit 2012).

Branntkalk hatte einen lower-bound PCB-Gehalt von 0,003 ng TEQ/kg und upper-bound PCB-Gehalt von 0,137 ng TEQ/kg und damit sehr niedrige PCB-Gehalte. Die Konzentrationen der meisten dl-PCB (einschließlich PCB-126) lagen unter dem Detektionslimit, was zu einem Unterschied zwischen lower- und upper-bound Konzentration führte. Die gemessenen niedrigen Gehalte an PCB-118 (63,0 ng/kg) und PCB-156 (14 ng/kg) liegen im Bereich von Laborblindwerten. Die Werte sind praktisch identisch mit der Einstreu aus Betrieb 1, was die These eines Laborblindwerts in diesem niedrigen Konzentrationsbereich weiter erhärtet. Der PCDD/F-Gehalt lag zwischen 0,11 ng TEQ/kg (lower-bound) und 0,27 ng TEQ/kg (upper-bound).

3.3 Carry-Over Betrachtungen und Gesamtexpositionsabschätzung

Die wichtige Frage ist, ob die im Boden und anderen Materialien gemessenen Dioxin und dl-PCB Gehalte ausreichen, um die im Ei gemessenen Gehalte zu erklären.

Der von Jurjanz genannten Maximalwert von 30% Bodenaufnahme (Jurjanz 2012) (36 g/Tag) kann bei dem PCB-Gehalt im Boden von 4,85 ng TEQ (COR von 50% und 5 g Fett/Ei) den real gefundenen hohen Gehalt im Ei von 15,6 pg PCB-TEQ/g Fett erklären. Dazu müssten die Hühner diesen Maximalgehalt in dieser Haltung aufnehmen. Dies würde bedeuten, dass bei einem umgerechneten Gehalt von 1,5 ng PCB-TEQ/kg TM im Boden der EU-Höchstgehalt von 5 ng TEQ/kg Fett erreicht würde. Da PCB-Kontaminationen in Auslaufarealen sehr heterogen sein können mit hohen Gehalten bei der jeweiligen PCB-Quelle auf dem Gelände wie Farbanstriche, lackiertes Asbestdach oder Bauschutt (Hoogenboom et al. 2012, 2014), kann nicht ausgeschlossen werden, dass es hier Bodenareale mit bedeutend höheren PCB-Gehalten als die der gemessenen Bodenmischprobe gibt. Hier wäre eine weitere Untersuchung auf dem Areal notwendig.

Die Einstreu enthielt mit 2,2 ng TEQ/kg etwas weniger als die Hälfte der Kontamination des Bodens. Das dl-PCB-Kongenerenprofil der Einstreu war identisch mit dem Boden (Abbildung A3 - 8) und ist entweder auf eine Kontamination durch Boden zurückzuführen oder durch den Transfer der PCB aus dem Boden in die Einstreu (PCB Gesamtgehalte in Bodenmasse >> PCB-Gesamtgehalte in Einstreu). Insgesamt scheint die Relevanz der PCB-Exposition über die Einstreu wegen der geringeren Gehalte und Massenaufnahme sekundär zu sein. Die geringere Aufnahme über diesen Pfad (Einstreu) führt hier zu einer geringeren Exposition als über den Pfad Boden.

Vom Styropor¹¹, mit einem dl-PCB-Gehalt von 2,7 ng TEQ/kg, hätten die Hühner etwa 60 g Styropor/Tag aufnehmen müssen, um die dl-PCB-Gehalte im Ei zu erreichen. Bei einer Dichte von 0,03 g/cm wäre dies ein Volumen von etwa 2000 cm³ Styropor/Tag, das die Hühner hätten zu sich nehmen müssen. Insgesamt ist hier die PCB-Kontamination über Styropor im Vergleich zum Boden vernachlässigbar.

Die PCB- und PCDD/F-Konzentrationen im Brandkalk waren vernachlässigbar gering. Die PCB-Konzentrationen lagen im Bereich der Laborblindwerte, während bei den PCDD/F geringe Mengen niederchlorierte PCDF detektiert wurden (lower-bound 0,11 ng TEQ/kg und upper-bound 0,27 ng TEQ/kg).

3.4 dl-PCB- und PCDD/F-Kongenerenprofile

Das dl-PCB-Kongenerenprofil des Bodens und das der kontaminierten Eier sind unter Berücksichtigung, dass es geringe Verschiebungen durch Carry-Over Effekte gibt, vergleichbar (Abbildung A3 - 8 und Abbildung A3 - 9).

Auch das PCDD/F-Kongenerenprofil des Bodens und das der kontaminierten Eier sind unter Berücksichtigung von Verschiebungen durch Carry-Over Effekte (vor allem geringere Aufnahme der höher chlorierten Kongenere) vergleichbar (Abbildung A3 - 4).

¹¹ Anmerkung: Da Dämmschäume (EPS und XPS) im Prozentbereich das für die POPs Konvention vorgeschlagene Flammenschutzmittel Hexabromcyclododecan (HBCDD) enthalten (EPS etwa 0,7% und XPS etwa 2,5%) stellt sich die Frage, inwieweit diese Eier auch mit HBCDD kontaminiert waren. Dies wurde im aktuellen Fall nicht untersucht. Jedoch wurde in einer Untersuchung der bayerischen Lebensmittelüberwachung in Hühnereiern (3 von 78) hohe HBCDD-Konzentrationen gefunden (bis 2 mg/kg Fett) (Hiebl und Vetter 2007), die stark auf den Verzehr von Polystyrol-Dämmschäumen hindeuten.

Das PCDD-Kongenerenprofil stammt für die hochchlorierten PCDD von Pentachlorphenol (PCP) (Abbildung A3 - 4): Stark ansteigende Konzentrationen zum OCDD hin und mehrfach höhere Konzentration des 1,2,3,6,7,8-HxCDD im Vergleich zu 1,2,3,4,7,8-HxCDD. Die höherchlorierten PCDD/F in den Böden stammen vermutlich ursprünglich von der Verwendung von Holzschutzanstrichen (in den Gebäuden und Umgebung). Zusätzlich sind noch niederchlorierte PCDD/F (primär PCDF) im Boden, die den Grossteil (> 90%) des PCDD/F-TEQ im Boden und Ei ausmachen. Diese stammen wahrscheinlich aus einem Verbrennungsprozess möglicherweise von Altholz mit partieller Dechlorierung der hochchlorierten PCDD/F.

Somit bestätigt auch der Vergleich der Kongenerenprofile von Eiern und Boden, dass der Boden die Hauptkontaminationsquelle für dl-PCB und zum überwiegenden Teil auch für die PCDD/F ist.

Der Vergleich des dl-PCB-Kongenerenprofiles des Bodens mit technischen Clophen-Mischungen (Abbildung A3 - 7) zeigt eine starke Ähnlichkeit mit Clophen A60. Aber auch eine Belastung durch Clophen A50 und teilweiser Verflüchtigung der niedrig chlorierten Kongenere ist als Quellenprofil denkbar.

Auch die nicht relevanten potenziellen Quellen Styropor und Branntkalk hatten ein PCB-Profil einer Mischung aus A50 und A60 (Abbildung A3 - 9). Auch die Hofmilch hatte dieses Kongeneren-Profil. Diese Clophen-Mischungen wurden breit sowohl in offenen Anwendungen (z. B. Fugendichtung, Farben und Beschichtungen) wie auch geschlossenen Anwendungen (Transformatorenöle; Hydrauliköle) verwendet.

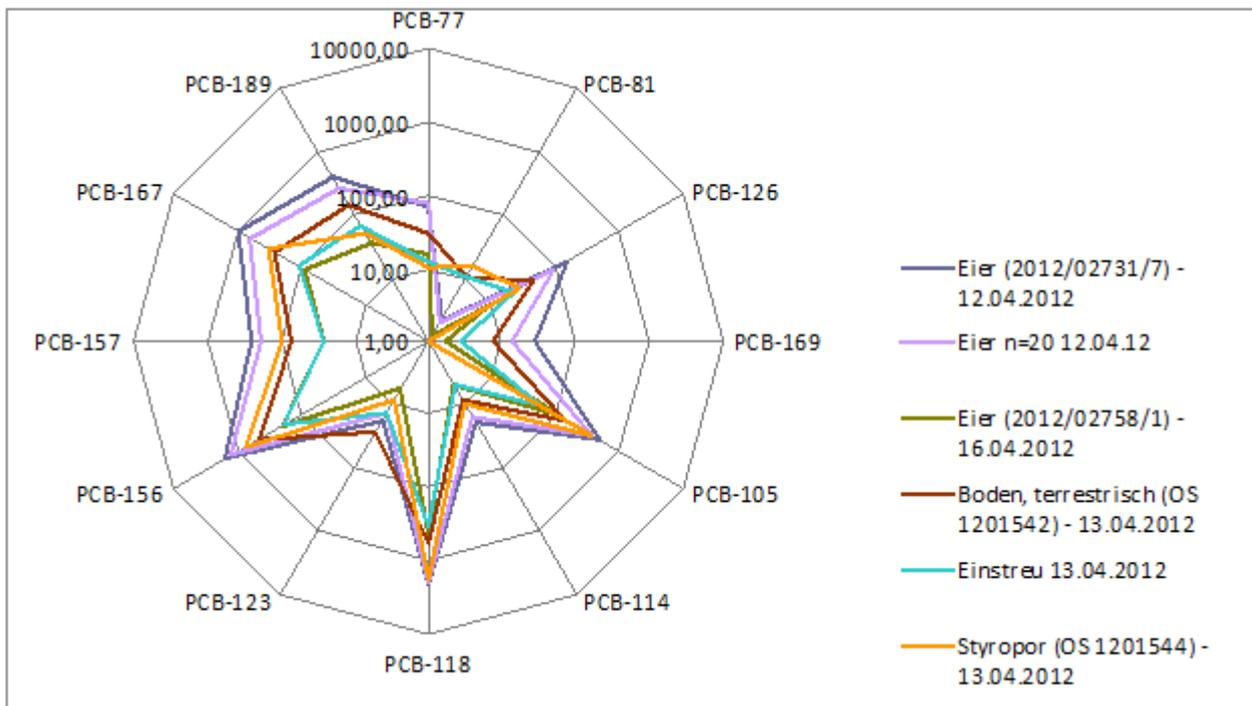


Abbildung A3 - 8: dl-PCB Kongenerenprofile von Eierproben aus Betrieb 2 im Vergleich zu Boden, Einstreu und Styropor (eigene Darstellung)

Dioxin/PCB Umwelt-Lebensmittel, Anhang 3: Fallauswertungen von Dioxin- und PCB-Belastungen in Eiern aus Freilaufhaltungen

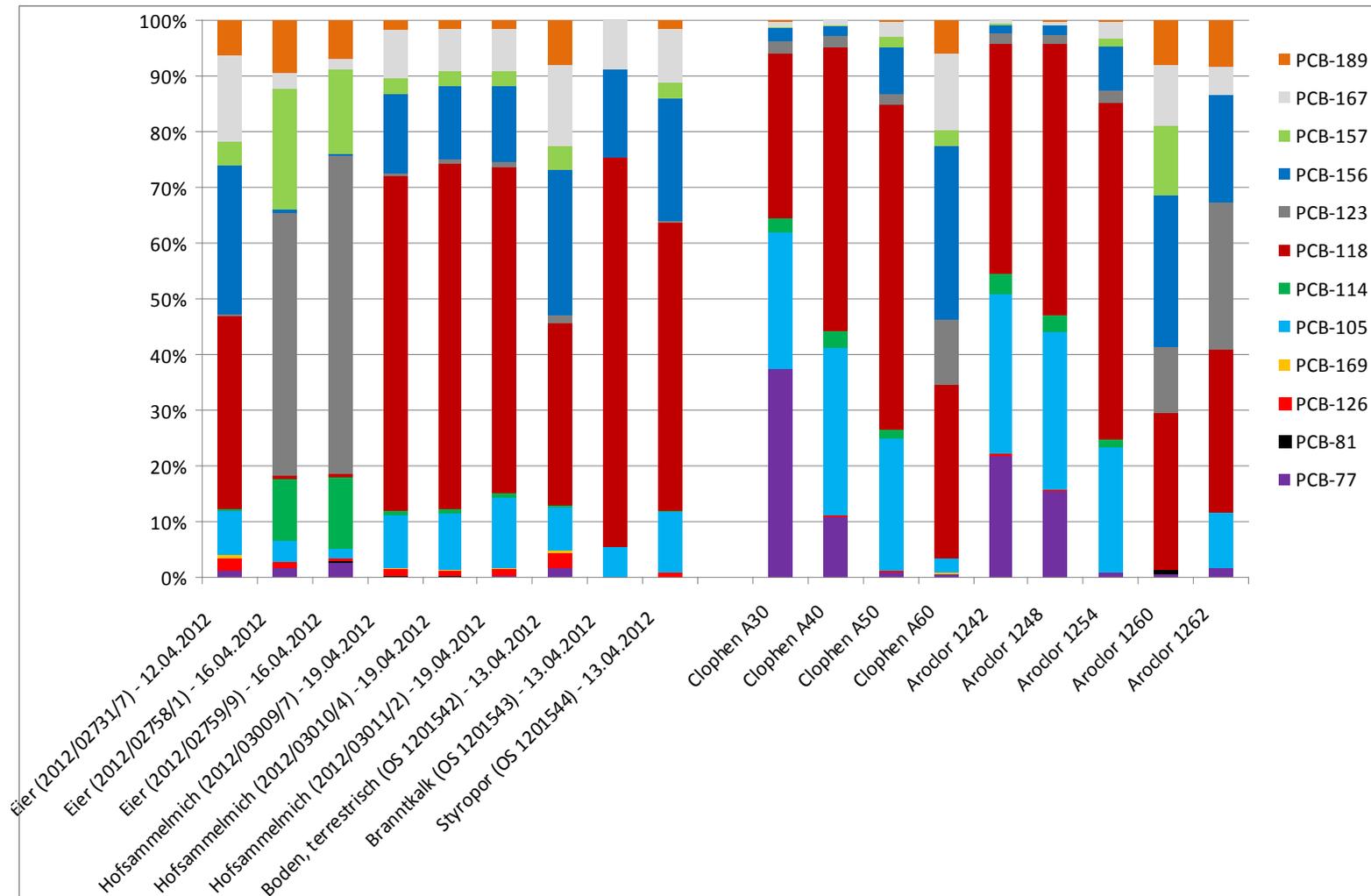


Abbildung A3 - 9: dl-PCB Kongenerenprofile der Proben aus Betrieb 2 im Vergleich zu technischen PCB-Mischungen¹² (eigene Darstellung)

¹² Die Daten der Kongenerenmuster der PCB Muster stammen aus der Studie von Takasuga et al (2006).

4 Betrieb 3

Für den Betrieb 3 lagen nur Daten zu 9 Futtermittelproben (4 Proben vom 2.9.2011 und 5 Proben vom 7.9.2011) vor.

4.1 dl-PCB- und PCDD/F-Gehalte der Futtermittel und Qualität der Messungen

Die Qualität der Messungen der Futtermittel war gut: die Detektionslimits für dl-PCB lagen unter 0,1 ng/kg TM. Die Detektionslimits für PCDD/F lagen unter 0,01 ng/kg TM. Die Proben zeigten bei den sehr niederen Konzentrationen alle ein sehr homogenes Kontaminationsprofil.

Die Gesamt-TEQ-Gehalt der Proben lagen zwischen 0,038 pg Gesamt-TEQ/g und 0,053 ng Gesamt-TEQ/kg TM. Dieser Wert liegt um den Faktor 20 unter dem Höchstgehalt für Futtermittel und etwa den Faktor 8 unter dem kritischen Futtermittelgehalt für Legehennen, der bei etwa 0,4 ng TEQ/kg TM liegt.

Die dl-PCB Kongenerenprofile der Futtermittelproben waren identisch mit Clophen A50 bzw. Arochlor 1254 (siehe Abbildung A3 - 10).

Die PCDD/F-Konzentrationen waren, bis auf eine Probe, unter den Nachweisgrenzen und für OCDD und HpCDD an der Bestimmungsgrenze. Von daher kann auf Grund der vielen nicht bestimmten Kongeneren die PCDD/F-Kongenerenprofile nicht sinnvoll diskutiert werden.

Nur in einer Probe (Futtermittel (2011/08765/1) vom 02.09.2011 wurden 37 ng OCDD detektiert, jedoch kein HpCDD (unter 0,02 ng) und wenig OCDF (0,04 ng). Dies ist ungewöhnlich für eine Lebens-/Futtermittelprobe oder Umweltprobe und sieht eher nach einem Laborblindwert aus (z.B. einer zuvor hoch mit OCDD kontaminierten Probe oder einem nativen OCDD Standard).

Dioxin/PCB Umwelt-Lebensmittel, Anhang 3: Fallauswertungen von Dioxin- und PCB-Belastungen in Eiern aus Freilaufhaltungen

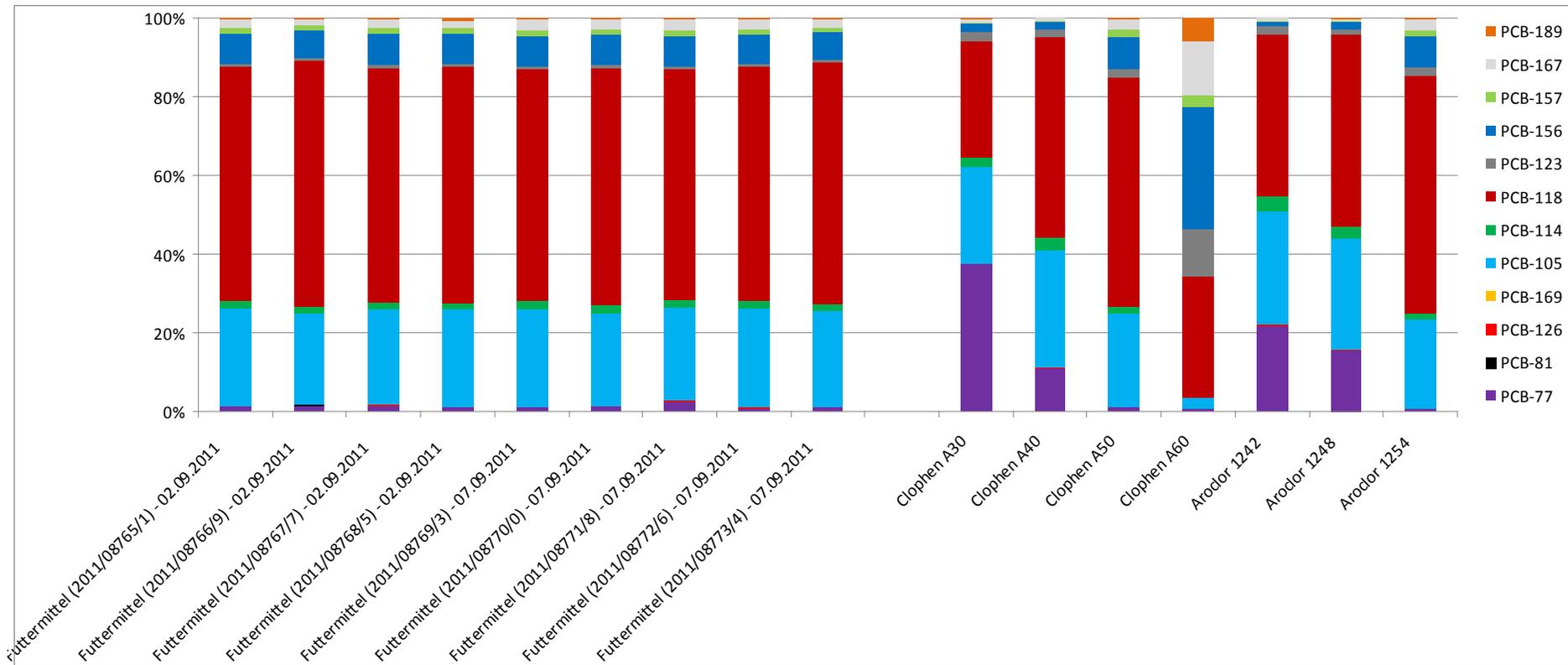


Abbildung A3 - 10: dl-PCB Kongenerenprofile der Futtermittelproben aus Betrieb 3 im Vergleich zu ausgewählten technischen PCB-Mischungen (eigene Darstellung)¹³

¹³ Die Daten der Kongenerenmuster der PCB Muster stammen aus der Studie von Takasuga et al (2006).

5 Betrieb 4

Im Betrieb 4 wurden nur Eier und Futtermittel untersucht.

5.1 dl-PCB- und PCDD/F-Gehalte der Eier und Qualität der Messungen

Die Eier-Proben hatten zum Teil hohe Bestimmungsgrenzen für einzelne dl-PCB Kongenere (vor allem PCB-105 und PCB-118). Dies deutet auf ein Blindwertproblem dieser Kongenere im Labor hin. Das TEQ-relevante PCB-126 war davon nicht betroffen, sodass die gemessenen Höchstgehaltüberschreitungen als korrekt angesehen werden können.

Die PCDD/F- und dl-PCB-Bestimmungsgrenzen für Futtermittel in dieser Messung resultierten in einem upper-bound Konzentration von 0,27 ng TEQ/kg TM während die PCB lower-bound Konzentration bei 0,000 ng TEQ/kg TM lag (alle Kongenere waren unter dem Detektionslimit). Damit entspricht die Messung der Proben nicht den Qualitätskriterien einer Futtermittelmessung (Kotz et al. 2012). Der upper-bound Wert liegt zwar deutlich unter dem Höchstgehalt (1,25 ng TEQ/kg TM), aber schon nah bei Futtermittelgehalten, die für das Huhn/Ei zu Höchstgehaltsüberschreitungen führen können (0,4 ng TEQ/kg TM).

Für zwei der drei am 12.04.2012 genommenen Eierproben aus Betrieb 4 waren die Höchstgehalte überschritten. Für eine Probe (Eier 967113) lag der dl-PCB-Gehalt mit 5,6 pg TEQ/g Fett über dem Höchstgehalt von 5 pg TEQ/g Fett. Für die zweite Probe (Eier 967113) lag der TEQ-Summenwert von dl-PCB (4,75 pg TEQ/g Fett) und PCDD/F (1,56 pg TEQ/g Fett) mit 6,3 pg TEQ/g Fett über dem Höchstgehalt von 5 pg TEQ/g Fett.

5.2 dl-PCB- und PCDD/F-Gehalte potenzieller Expositionspfade

Aus Betrieb 4 waren als weitere Proben nur Futtermitteldaten geliefert worden.

Auch bei konservativer Annahme der upper-bound Konzentrationen (0,27 ng TEQ/kg TM) als Realgehalte reicht dies nicht um die Kontamination der Eier zu erklären.

Die Eierproben vom 16.04.2012 entsprach einem Clophen A50 Muster (Abbildung A3 - 11). Die hohen Bestimmungsgrenzen für mehrere dl-PCB Kongenere bei den eigentlichen kontaminierten Eierproben vom 12.04.2012 hatten zur Folge, dass Kongenere nicht detektiert wurden und dies unvollständige Profil hier keine weitere Profilinterpretation erlaubt.

Insgesamt ist die Untersuchung dieses Betriebs nicht adäquat, was die Qualität der Analytik und die Probenahme von potenziellen Expositionsquellen angeht. Die Untersuchung sollte deshalb erweitert werden und die Analytik den geforderten Kriterien entsprechen.

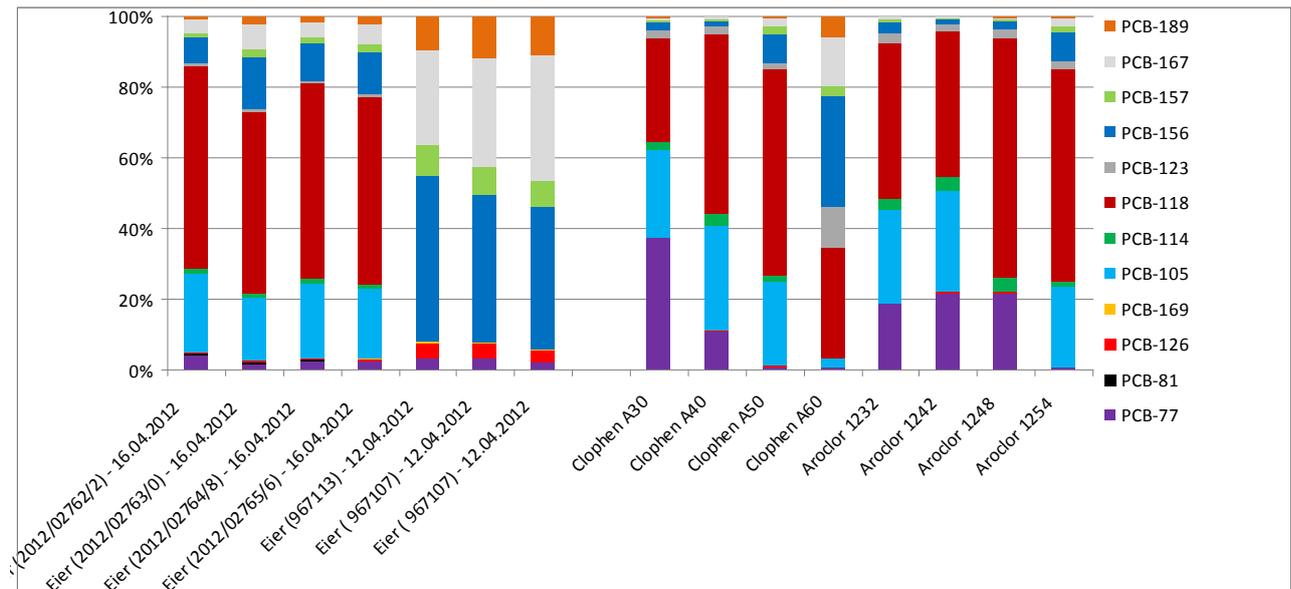


Abbildung A3 - 11: di-PCB Kongenerenprofile der Eierproben aus Betrieb 4 im Vergleich zu ausgewählten technischen PCB-Mischungen (Takasuga et al. 2006)

6 Literatur

Brambilla G, Fochi I, De Filippis SP, Iacovella N, di Domenico A. (2009):

Pentachlorophenol, polychlorodibenzodioxin and polychlorodibenzofuran in eggs from hens exposed to contaminated wood shavings. Food Addit Contam Part A Chem Anal Control Expo Risk Assess. 26, 258-264.

BMU (1993): 2. Bericht der AG DIOXINE.

BVL (2012): 4. Auswertung zu Dioxinen und PCB in Lebensmitteln.

Europäische Kommission (2009): Verordnung (EG) Nr. 152/2009 der Kommission vom 27. Januar 2009 zur Festlegung der Probenahmeverfahren und Analysemethoden für die amtliche Untersuchung von Futtermitteln.

Europäische Kommission (2011): 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. Amtsblatt der Europäischen Union L 320/18 vom 3.12.2011.

Europäische Kommission (2012): Verordnung (EU) Nr. 277/2012 der Kommission vom 28. März 2012 zur Änderung der Anhänge I und II der Richtlinie 2002/32/EG des Europäischen Parlaments und des Rates hinsichtlich der Höchstgehalte und Aktionsgrenzwerte für Dioxine und polychlorierte Biphenyle. Amtsblatt der Europäischen Union L 91/1 vom 29.03.2012.

Giese (2012): Bodenwerte für Dioxine und dl-PCB im Pfad Boden-Pflanze. Fachgespräch „Belastung der terrestrischen Umwelt mit Dioxinen und dl-PCB“. 13./14. Oktober 2011.

Hagenmaier H, Brunner H (1987): Isomerspecific analysis of pentachlorophenol and sodium pentachlorophenate for 2,3,7,8-substituted PCDD and PCDF at sub-ppb levels. Chemosphere 16, 1759-1764.

- Hiebl J, Vetter W (2007): Detection of Hexabromocyclododecane and Its Metabolite Pentabromocyclododecene in Chicken Egg and Fish from the Official Food Control. *J. Agric. Food Chem.* 55, 3319-3324.
- Hoogenboom LA, Kan CA, Zeilmaker MJ, Van Eijkeren J, Traag WA. (2006): Carry-over of dioxins and PCBs from feed and soil to eggs at low contamination levels - influence of mycotoxin binders on the carry-over from feed to eggs. *Food Addit Contam.* 23, 518-527.
- Hoogenboom L, Dam G van, Immerzeel J, Oegema G, Kraats C van der Traag W (2012): Probes with Dioxins and Dioxin-Like PCBs in free range eggs. *Dioxin 2012*, 26–31 August Cairnes, Australia.
- Hoogenboom L (2013): Persönliche Kommunikation 15. April 2013.
- Hoogenboom R, ten Dam G, Immerzeel J and Traag W (2014): Building related sources of PCBs in eggs from free range hens. 34th International Symposium on Halogenated Persistent Organic Pollutants, 31. August to 5. September 2014, Madrid, Spain.
- Jurjanz (2012): Vortrag Fachgespräch „Belastung der terrestrischen Umwelt mit Dioxinen und dl-PCB“. 13./14. Oktober 2011.
- Kotz A, Malisch R, Focant J, Eppe G, Cederberg TL, Rantakokko P, Fürst P, Bernsmann T, Leondiadis L, Lovász C, Scortichini G, Diletti G, di Domenico A, Ingelido AM, Traag W, Smith F, Fernandes A (2012): Analytical Criteria for use of MS/MS as confirmatory method for determination of PCDD/Fs and DL-PCBs in Feed and Food. *Organohalogen Compounds* 74, 156-159.
- LABO (Bund-Länder-Arbeitsgemeinschaft Bodenschutz) (2003): Hintergrundwerte für anorganische und organische Stoffe in Böden. 3. überarbeitete und ergänzte Auflage, 2003.
- Niedersächsisches Landesamt für Verbraucherschutz und Lebensmittelsicherheit (2012) Datensammlung zur Erarbeitung von Beratungsempfehlungen für Hennenfreilandhaltung - Auswertung der von kommunalen Lebensmittelüberwachungsbehörden gemeldeten Ergebnisse. Oldenburg 04.10.2012.
- Statistisches Bundesamt (2013): Tiere und tierische Produkte.
- Takasuga T, Senthilkumar K, Matsumura T, Shiozaki K, Sakai S-I (2006): Isotope dilution analysis of polychlorinated biphenyls (PCBs) in transformer oil and global commercial PCB formulations by high resolution gas chromatography – high resolution mass spectrometry. *Chemosphere* 62, 469–484.

