

Polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe in Schweizer Trockenfutter für Milchkühe und daraus resultierende Kontamination in Milch und Fleisch – eine Risikobewertung für Konsumenten

Marc Mühlemann¹, Robert Sieber¹, Melchior Schällibaum¹ und Otmar Zoller²

¹Agroscope Liebefeld-Posieux, Eidg. Forschungsanstalt für Nutztiere und Milchwirtschaft (ALP), CH-3003 Bern

²Bundesamt für Gesundheit, CH-3003 Bern

Eingegangen am 31. Januar 2006, akzeptiert am 9. Mai 2006

Einleitung

Polyzyklisch aromatische Kohlenwasserstoffe (PAK) – zu den bekanntesten zählen Benzo[a]pyren (BaP), Chrysen, Naphthalin und Pyren – sind eine Gruppe von rund 250 Verbindungen. Sie bestehen aus zwei und mehr aromatischen Ringen und entstehen durch unvollständige Verbrennung fossiler Brennstoffe und organischer Materie (1). So kommen sie über die Luft überall in die Umwelt, also auch in Wasser und Boden. In der Atmosphäre existieren sie an Partikel gebunden (ab 4-Ring-Verbindungen, sog. schwere PAK) und in der Gasphase (2- bis 4-Ring-Verbindungen, sog. leichte PAK). Ihr Vorkommen in der Pflanze ist vor allem bedingt durch den Gasaustausch der Blätter und durch Partikel gebundene Ablagerungen auf Blattoberflächen (2). Problematisch hierbei ist, dass die PAK in der Atmosphäre zu Nitro-PAK transformieren, deren Mutagenität höher ist als diejenige der ursprünglichen Verbindungen (1). Die Aufnahme in Pflanzenmaterial über verschmutzte Böden ist dagegen erschwert, weil PAK ab 4-Ring-Verbindungen sehr schwer wasserlöslich sind und im Boden akkumulieren (3). Eine Aufnahme von 2- bis 4-Ring-Verbindungen in Pflanzenmaterial in gelöster Form über Wasser scheint möglich.

Die durchschnittlichen Grundbelastungen an PAK in ungekochten Lebensmitteln wie Gemüse, Getreide, Fleisch und Fisch liegen üblicherweise in der Grössenordnung von 0,01 bis 1 µg/kg (4). Je nach der Lage zu Industriegebieten, Flughafen und Autobahnen können diese Werte stark ansteigen. So haben *Grova et al.* (5) in Frankreich auf Gras in stadtnahen Gebieten bis 80 µg PAK/kg Gras gefunden, wobei mittels deuterierter interner Standards Naphthalin, Acenaphthylen, Acenaphthen, Fluoren, Phenanthren, Anthracen, Fluoranthen, Pyren, Benz[a]anthracen, Chrysen, Perylen, Benzo[b]fluoranthen+Benzo[k]fluoranthen und Benzo[a]pyren bestimmt wurden. In Japan betrug die Summe an PAK zwischen 20 µg/kg poliertem Reis und 60 µg/kg unpoliertem Reis. Hier wurde die Summe aus Acenaphthylen, Fluoren, Phenanthren, Anthracen, Fluoranthen, Pyren, Benz[a]anthracen, Chrysen, Benzo[a]pyren und Perylen gebildet. In den Wurzeln der Reispflanzen wurde die Summe der PAK zu 329,6±48,0 µg/kg bestimmt und in den Blättern zu 409,4±40,4 µg/kg (jeweils Mittelwert und Standardabweichung bezogen auf Trockensubstanz [TS]). Bei den Analysen der Reispflanze betrug der Anteil von BaP an allen PAK rund einen Zehntel (6). Auch bei der Lebensmittelverarbeitung und -zubereitung (Trocknen, Rösten, Backen, Braten, Grillieren) sowie bei der Verwendung von Lebensmittelzusatzstoffen wie Flüssigrauch können PAK in Lebensmitteln auftreten. In spanischen pflanzlichen Ölen, bei deren Verarbeitung die Lösungsmittelentfernung und die Raffination in Bezug auf die PAK kritisch sind, betrug im Mittel die Summe der gesamten PAK weniger als 25 µg/kg. Dagegen waren vor dem Sommer 2001 Olivenölextrakte stark mit PAK (mehr als 1000 µg/kg leichte und mehr als 200 µg/kg schwere PAK) kontaminiert (7). Nicht ausser Acht zu lassen ist das Vorkommen von PAK in erheblichen Konzentrationen im Zigarettenrauch.

Für PAK, insbesondere für BaP, sind verschiedene toxische Effekte bekannt, wobei jedoch überwiegend ihr kanzerogenes und genotoxisches Potenzial interessiert (1). Als kanzerogen (Gruppe 2A sowie 2B gemäss IARC: wahrscheinlich sowie möglicherweise kanzerogen für Menschen) gelten insbesondere die PAK Benz[a]anthracen, Benzo[a]pyren, Dibenz[a,h]anthracen (2A) sowie Benzo[b]fluoranthen+Benzo[j]fluoranthen+Benzo[k]fluoranthen, Dibenzo[a,e]pyren, Dibenzo[a,h]pyren, Dibenzo[a,i]pyren, Dibenzo[a,l]pyren, Indeno[1,2,3-cd]pyren und 5-Methylchrysen (2B) (4). In der Schweiz existieren für PAK in verschiedenen Lebensmitteln Grenz- und Toleranzwerte (8). Der Grenzwert von 1 µg BaP/kg gilt für Getreidebeikost und andere Beikost für Säuglinge und Kleinkinder sowie für Säuglingsanfangs- und Folgenahrung und entspricht dem Höchstwert der EU. Toleranzwerte für BaP von 1 µg/kg gelten unter anderem für geräucherte Fleischerzeugnisse und geräucherten Käse. Für Futtermittel existieren dagegen in der Schweiz weder Grenz- noch Toleranzwerte.

Problemstellung

PAK können bei der unvollständigen Verbrennung fossiler Brennstoffe entstehen. Bei der Trocknung von Futtermitteln über das direkte Rauchgastrocknungs-

verfahren kann deren Bildung nicht ausgeschlossen werden. Über 70 Betriebe stellen in der Schweiz Trockenfutter mit diesem Verfahren her. Mit Ausnahme eines einzigen Betriebes dienen leichte Heizöle als Energiequelle. Dabei erreichen die Temperaturen im Ofen 700 bis 1000°C und in der Trommel mit dem Trockengut 80 bis 130°C. Getrocknet werden vorwiegend Gras, Mais (Vollpflanze, Kolben, Kolbenschrot) sowie Obst- und Rübenrückstände aus der Alkohol- und Zuckerproduktion. Diese schweizerische Eigenart geht darauf zurück, dass 36% der Milchproduzenten Milch zur Fabrikation von Schweizer Rohmilchkäse in Siloverbotzonen herstellen, dem gesetzlich verankerten Verbot der Verfütterung von Silage unterliegen und somit nach anderen Futtermitteln Ausschau halten. In der Praxis werden maximal 6 kg Trockenmais eventuell in Kombination mit maximal 7 kg Trockengras an Milchkühe verfüttert. Die typischen Rationen dürften jedoch mit 3 bis 4 kg Trockenmais bzw. 2 bis 4 kg Trockengras deutlich tiefer liegen (9). Vom Verband schweizerischer Trocknungsbetriebe werden maximale Zufuttermengen von 5 kg Trockenmais und/oder 10 kg Trockengraswürfel empfohlen (10).

Mit der vorliegenden Arbeit soll einerseits der Übergang («carry over») von PAK in Fleisch und Milch abgeklärt werden. Andererseits soll beurteilt werden, ob ein Gesundheitsrisiko für Konsumenten bestehen könnte. Grundlage für die Berechnungen ist eine theoretische Maximalration von 11 kg höchst kontaminierten Trockenfutters pro Tag und Milchkuh mit einer angenommenen Durchschnittsmasse von 700 kg über längere Zeiträume («worst case»-Szenario). Dabei entspricht die für die Berechnungen verwendete theoretische Maximalration von 11 kg dem aufgerundeten Mittelwert zwischen der möglicherweise maximal verfütterbaren 13 kg Trockenmais und Trockengras und den hierzulande in der Praxis höchsten kombinierten Trockenfutterrationen von maximal 8 kg. Die vorliegende Arbeit befasst sich ausschliesslich mit den ursprünglichen Verbindungen und nicht mit ihren Metaboliten.

Methodik

Analyse und Vorkommen von PAK in Futtermitteln

Durch das direkte Rauchgastrocknungsverfahren können sich PAK auf Trockenfutter ablagern. Deshalb hat ALP das Vorkommen von PAK in 21 Rauchgasgetrockneten Futtermitteln durch die Firma Ökometric GmbH, Berneckerstrasse 17–21, D-95448 Bayreuth, analysieren lassen. Die Proben umfassten 5 spezielle Futtermittel sowie 10 auf Mais- und 6 auf Grasbasis (Tabelle 1). Insgesamt wurden 19 Substanzen erfasst (die 16 PAK gemäss US EPA und 3 weitere nicht abgetrennte PAK), davon 12 Substanzen als Einzelwerte und 7 Substanzen in 3 Summenwerten. Die Angabe der Gehalte erfolgt in µg/kg TS. Erfasst wurden Naphthalin, Acenaphthylen, Acenaphthen, Fluoren, Phenanthren, Anthracen, Fluoranthen, Pyren, Benz[a]anthracen, Chrysen (+Triphenylen), Benzo[b]fluoranthen+Benzo[j]fluoranthen+Benzo[k]fluoranthen, Benzo[a]pyren, Indeno[1,2,3-cd]pyren, Benzo-

Tabelle 1
Gehalte verschiedener polyzyklischer aromatischer Kohlenwasserstoffe (PAK) in µg/kg Trockenfutter in direkt Rauchgas-
getrockneten Trockenfuttern der Schweiz

PAK	alle Trockenfutterarten (n=21)		spezielle Trockenfutter (n=5)		Trockenfutter auf Maisbasis (n=10)		Trockenfutter auf Grasbasis (n=6)	
	MW ^a	STD ^b	MW ^a	STD ^b	MW ^a	STD ^b	MW ^a	STD ^b
Naphthalin	81,24	31,99	89,20	49,48	70,40	11,90	92,67	30,45
Acenaphthylen	33,29	45,35	25,80	25,10	27,90	27,99	48,50	71,00
Acenaphthen	7,00	5,57	7,80	7,19	6,70	5,44	6,83	3,93
Fluoren	30,86	32,87	33,60	35,12	30,80	36,93	28,67	21,70
Phenanthren	120,67	125,95	129,00	128,31	124,50	144,87	107,33	81,00
Anthracen	23,71	28,45	20,40	20,54	22,60	27,36	28,33	34,67
Fluoranthren	34,10	54,77	21,00	14,31	21,10	27,99	66,67	86,81
Pyren	53,29	78,97	34,80	34,01	46,20	68,57	80,50	109,17
Benz[a]anthracen	19,05	29,81	10,00	7,24	14,40	22,30	34,33	43,58
Chrysen (+Triphenylen)	25,14	26,29	18,20	13,88	24,20	30,42	32,50	24,90
Benz[b]fluoranthren + Benzol[j]fluoranthren + Benzol[k]fluoranthren	12,00	21,64	5,20	3,19	6,20	12,10	27,33	32,52
Benz[a]pyren (BaP)	9,67	20,44	3,60	2,50	4,90	10,08	22,67	32,41
Indeno[1,2,3-cd]pyren	5,14	9,16	2,20	1,60	3,10	5,65	11,00	13,78
Benz[ghi]perylen	8,71	16,68	3,40	2,58	4,90	10,08	19,50	25,20
Dibenz[a,h]anthracen + Dibenz[a,c]anthracen	1,86	1,81	1,20	0,40	1,40	1,20	3,17	2,54
Summe PAK	465,71	459,23	405,40	321,27	409,30	398,25	610,00	598,85
Summe kanzerogene PAK ^c	47,71	82,06	22,20	13,73	30,00	50,78	98,50	124,38
% kanzerogene PAK	8,29	5,86	8,39	4,93	5,41	2,97	13,01	7,00
% BaP	1,47	1,38	1,44	0,95	0,80	0,63	2,60	1,80

^a Mittelwert

^b Standardabweichung

^c Als kanzerogene PAK verrechnet sind Benz[a]anthracen, Benzol[b]fluoranthren + Benzol[j]fluoranthren + Benzol[k]fluoranthren, Benzol[a]pyren, Dibenz[a,h]anthracen + Dibenz[a,c]anthracen und Indeno[1,2,3-cd]pyren

[ghi]perylene und Dibenz[a,h]anthracen + Dibenz[a,c]anthracen. Die PAK-Konzentrationen wurden pro Futtergruppe angegeben, die Summe der gesamten PAK sowie die Summe und Anteil von kanzerogenen PAK (diese umfassen in der vorliegenden Arbeit die analysierten PAK Benz[a]anthracen, Benzo[b]fluoranthren + Benzo[j]fluoranthren + Benzo[k]fluoranthren, Benzo[a]pyren, Dibenz[a,h]anthracen + Dibenz[a,c]anthracen, Indeno[1,2,3-cd]pyren) und BaP gebildet. Ihre Bestimmung erfolgte unter Verwendung der Isotopenverdünnungsmethode (deuterierte interne Standards) mittels GC-MS.

Mittelwerte und Standardabweichung der Summe der gemessenen PAK sowie von BaP betragen 466 ± 459 und $9,7 \pm 20$ $\mu\text{g}/\text{kg}$ TS über alle 21 Proben (Tabelle 1). Hauptbestandteile der PAK waren Naphthalin (12 Proben), Phenanthren (7), Acenaphthylen (1) und Pyren (1), die zusammen rund $\frac{1}{4}$ der PAK-Kontamination ausmachten. Kanzerogene PAK traten mit 48 ± 82 $\mu\text{g}/\text{kg}$ TS auf. Sie machten $8,3 \pm 5,9\%$ und das BaP $1,5 \pm 1,4\%$ der totalen PAK-Kontamination aus. Die zugehörigen Maximalwerte waren 392 $\mu\text{g}/\text{kg}$ TS (kanzerogene PAK) bzw. 93 $\mu\text{g}/\text{kg}$ TS (BaP) und verursachten maximal $21,3$ bzw. $4,8\%$ der totalen PAK-Kontamination.

Neben der Aufnahme der vorherrschenden Grundbelastung aus Erde, Wasser und Pflanzenmaterial beträgt die Summe der PAK in Trockenfutter 466 ± 459 $\mu\text{g}/\text{kg}$ TS mit einem extremen Maximalwert von 1930 $\mu\text{g}/\text{kg}$ TS in Graswürfeln, die aus dem Einzugsgebiet des Flughafens Kloten stammten. Es ist jedoch nicht bekannt, zu welchen Anteilen die geografische Lage und die Rauchgastrocknung zur Ausbildung der PAK-Werte beigetragen haben. Spezielle Futtermittel und Mais wiesen Maximalwerte bei 800 und 1300 $\mu\text{g}/\text{kg}$ TS in der gleichen Grössenordnung auf. Diese Werte sind gegenüber der atmosphärisch bedingten pflanzlichen Belastung (zwischen 80 und 400 $\mu\text{g}/\text{kg}$) ca. zehnfach erhöht. Vergleichbare Gesamt-PAK-Gehalte (836 bis 981 $\mu\text{g}/\text{kg}$ TS) enthielt Gras in der Nähe einer stark befahrenen französischen Autobahn (70000 Fahrzeuge pro Tag) (11). Die Messwerte lagen unabhängig der Distanz zur Autobahn von 10 , 50 und 150 Metern in der gleichen Grössenordnung und sind wie die Trockenfutter gegenüber der atmosphärisch bedingten pflanzlichen Belastung ein- bis zehnfach erhöht.

Resultate

Übergang vom Tierfutter in Fleisch und Milch der Tiere («carry over»)

Im vorliegenden Teil wird anhand theoretischer Überlegungen, verschiedener Tiermodelle und Forschungsergebnisse versucht, die möglichen PAK-Kontaminationen in Fleisch und Milch schweizerischer Milchkühe zu berechnen bzw. abzuschätzen. Eine Übersicht der nachfolgend diskutierten Berechnungen 1 bis 6 findet sich in Tabelle 2.

Ausgehend vom schlimmstmöglichen Fall, dass eine einzelne Milchkuh die theoretische Maximalration von 11 kg Trockenfutter – entsprechend den Graswürfeln aus dem Einzugsgebiet des Flughafens mit 1930 $\mu\text{g}/\text{kg}$ TS höchstkontaminiert – zu

Tabelle 2
Berechnete Maximalkonzentrationen polyzyklischer aromatischer Kohlenwasserstoffe in Fleisch und Milch von Schweizer Milchkühen bei der Verfütterung direkt Rauchgas-getrockneter Trockenfutter

Literatur Modell	Annahmen und Messungen [Berechnungsnummer]	Konzentration ($\mu\text{g}/\text{kg KM}^a$) in Fleisch, 700 kg Milchkuh		Konzentration ($\mu\text{g}/\text{L}$) in Milch, 20 L/Tag		Überschreitung der Grundbelastung ^c			
		PAK kanz. ^b BaP	PAK PAK	PAK kanz. ^b BaP	PAK PAK				
12–14	Absorptionsr. ^d & Toxikokinetik	30 % 10 % systemisch verfügbar, gleichverteilt ^e [1]: verteilt in Fleisch (10%) [1a]: und Milch (90%) ^f [1b]:	3,0 0,3	0,62 0,062	0,14 0,014	3,0 94,5	0,62 19,8	0,14 4,5	ja nein ja
16	[¹⁴ C]BaP ^g in Schafsmilch	Milch-«carry over» (0,014 %) [2]						0,007	nein
12–14, 17	Absorptionsr. ^d & Metabolisierungsfaktoren	30 % 0,004 (PAK), 0,001 (BaP, kanz. PAK), gleichverteilt ^e [3]: verteilt in Fleisch (10%) [3a]: und Milch (90%) ^f [3b]:	0,036 0,0036	0,0019 0,00019	0,0004 0,00004	0,036 1,1	0,0019 0,06	0,0004 0,013	nein nein ja
19	[¹⁴ C]PAK ^g in Ziege	Verbleib in Körper zu 5 bis 60 %, gleichverteilt ^e [4]: Fleischkontamination (10%) [4a]: Milch-«carry over» (0,2–2%) [4b]:	10,9–18,4 1,09–1,84		0,076 0,0076	10,9–18,4 21		0,076 0,1	ja ja ja

<i>Literatur Modell</i>	<i>Annahmen und Messungen [Berechnungs- nummer]</i>	<i>Konzentration ($\mu\text{g}/\text{kg KM}^{\text{a}}$) in Fleisch, 700 kg Milchkuh</i>	<i>Konzentration ($\mu\text{g}/\text{L}$) in Milch, 20 L/Tag</i>	<i>Überschreitung der Grundbelastung^c</i>
		<i>PAK</i> <i>kanz.^b</i> <i>BaP</i> <i>PAK</i>	<i>PAK</i> <i>kanz.^b</i> <i>BaP</i> <i>PAK</i>	
20	[¹⁴ C]PAK ^g in Schwein PAK in Blut, Verbleib in Fleisch, gleichverteilt ^e [5]: Fleischkontamination (10%) ^f [5a]:	0,78–8,1 0,08–0,8 0,02–0,17 0,004	0,037 0,004	ja nein
21	K_{ow} ^h für Fleisch [6]: für Milch [6a]:	1,35 0,28 0,064	12,6 2,6 0,6	ja ja ja

^aKörpermasse

^bkancerogen

^cDie Grundbelastung in Lebensmitteln beträgt 0,01 bis 1 $\mu\text{g}/\text{kg}$. Als Überschreitungen werden gewertet: PAK > 1 $\mu\text{g}/\text{kg}$ und/oder BaP in Milch > 0,01 $\mu\text{g}/\text{kg}$

^dgastrointestinale Absorptionsrate

^eDie systemisch verfügbare PAK-Kontamination verteilt sich gleichmässig über Fleisch und Milch

^fDie systemisch verfügbare PAK-Kontamination verteilt sich zu 10 % in Fleisch und zu 90 % in Milch

^gradioaktiv markierte BaP oder PAK

^hVerteilungskoeffizient in Oktaonol-Wasser-Gemisch

sich nehmen würde, resultiert für das Tier unter Ignorierung der Exkretion über Urin und Galle («worst case») je nach Bezugsgrösse eine zusätzliche Exposition um 21 mg (Summe PAK), 4,4 mg (Summe kanzerogene PAK) oder 1 mg (BaP). Verteilt auf 700 kg Körpermasse (KM) der Milchkuh entspricht dies einer zusätzlichen Aufnahme von 30, 6,3 und 1,5 µg/kg KM der gleichen Substanzen.

Die für die orale Aufnahme bedeutenden schwereren und kanzerogenen PAK sind fettlöslich und werden im Darm nur teilweise resorbiert (um 30% beim Schwein bei Applikation in Milch) (12). Bei faseriger Diät, wie sie für Kühe typisch ist, werden sie sogar bis zu 80% wieder im Kot ausgeschieden (13). Diese Zahlen liefern die Grundlagen zur Schätzung der gastrointestinalen Absorptionsrate von 0,3 (30% der zusätzlichen Exposition). Diese Dosis wird im Tier stark reduziert, da gefährliche Verbindungen über den Stoffwechsel entgiftet werden. In der Ratte werden ca. 30% des BaP aus dem Magen-Darm-Trakt resorbiert. Von diesen 30% gelangen nur 10% via Leber in den Blutkreislauf (13, 14). Die restlichen 20% dürften in der Leber metabolisiert und über die Galle ausgeschieden werden. Unter diesen Voraussetzungen wären im Tierkörper 2,1 mg (Summe PAK), 0,44 mg (Summe kanzerogene PAK) bzw. 0,1 mg (BaP) systemisch verfügbar. Bei gleichmässiger Verteilung über Fleisch und Milch der Kuh und ohne Berücksichtigung der weiteren Metabolisierung würden sich in 1 kg Fleisch bzw. 1 L Milch 3,0 µg (Summe PAK), 0,62 µg (Summe kanzerogene PAK) und 0,14 µg (BaP) finden (Berechnung 1). Da PAK über den Blutkreislauf zirkulieren und fettlöslich sind, könnten sie sich in der Milch anreichern. Unter der für die Milchkontamination schlimmstmöglichen Annahme bezüglich der systemisch verfügbaren PAK würden von diesen PAK 10% im Muskelfleisch des Tiers verbleiben und 90% über die Milch ausgeschieden werden. Diese Variante scheint möglich, weil kanzerogene PAK lipophil sind und, einmal in die Milch gelangt, kaum weiter metabolisiert werden dürften. Dieser theoretischen Betrachtung folgend könnte die Konzentration im Muskelfleisch um 300 ng/kg (Summe PAK), 62 ng/kg (Summe kanzerogene PAK) und 14 ng/kg (BaP) betragen (Berechnung 1a). Diese Werte liegen im unteren Bereich der erwarteten Grundbelastung in ungekochten Lebensmitteln von 0,01 bis 1 µg/kg (4).

Für die Milch ergeben sich die Konzentrationen unter der Annahme einer Milchleistung von 20 Litern am Tag zu 94,5 µg/L Milch (Summe PAK), 19,8 µg/L (Summe kanzerogene PAK) oder 4,5 µg/L (BaP) (Berechnung 1b). Diese Werte aus der theoretischen Betrachtung sind zehnfach bis hundertfach über der erwarteten Grundbelastung erhöht, wobei sie jedoch weder die fortschreitende Metabolisierung noch die fortschreitende Exkretion über Urin berücksichtigen. Ausserdem liegen die PAK-Werte der theoretischen Betrachtung zehnfach bis hundertfach über Messwerten aus Milchfett von Milchproduktionsstandorten nahe potenzieller industrieller Kontaminationsquellen, wo in Milch kein BaP gefunden werden konnte (15). Unter Berücksichtigung sowohl der möglichen atmosphärisch bedingten Belastung in Pflanzen (5, 6) als auch des Verdünnungseffektes bei der Umrechnung des Gehaltes von Milchfett auf Milch kann von einer Reduktion der Werte aus

der theoretischen Betrachtung mittels Exkretion und Metabolismus auf die erwartete Grundbelastung ausgegangen werden.

West und Horton (16) haben Schafen 1 mg radioaktiv markiertes [¹⁴C]BaP verfüttert. Diese Dosis entspricht genau der zusätzlichen BaP-Exposition der Kuh aus den 11 kg höchstkontaminierten Trockenfutter. Von der Dosis gelangten 0,014 % (entspricht 0,14 µg) der Radioaktivität in die Schafmilch. Übertragen auf die täglichen 20 L Kuhmilch resultiert bei dieser Konzentration ein «carry over» von 7 ng BaP pro Liter unter der Annahme, dass alle Radioaktivität von BaP stammt und nicht von seinen Metaboliten (Berechnung 2). Dieser Wert liegt innerhalb der erwarteten Grundkontamination in ungekochten Lebensmitteln.

Berechnungen von *Hofelt et al.* (17) haben einen repräsentativen Metabolisierungsfaktor von 0,001 für PAK bzw. von 0,004 für BaP (max.) und 0,0003 für Pyren (min.) ergeben. Unter Anwendung der gastrointestinalen Absorptionsrate von 0,3 des repräsentativen Metabolisierungsfaktors von 0,004 auf PAK bzw. des Metabolisierungsfaktors von 0,001 von BaP auf beide, BaP und die kanzerogenen PAK verbleiben im Tierkörper somit maximal 25,2 µg (Summe PAK), 1,32 µg (Summe kanzerogene PAK) bzw. 0,3 µg (BaP). Gleichmässig über das Tier verteilt würden so 36 ng (Summe PAK), 1,9 ng (Summe kanzerogene PAK) und 0,4 ng (BaP) je kg Fleisch bzw. L Milch entfallen (Berechnung 3). Unter der Annahme der Verteilung von 10 % der Dosis ins Fleisch und 90 % in die Milch könnte die Konzentration im Muskelfleisch um 3,6 ng/kg (Summe PAK), 0,19 ng/kg (Summe kanzerogene PAK) und 0,04 ng/kg (BaP) betragen (Berechnung 3a). Diese Werte liegen bis zu Eintausend Mal unter der Grundbelastung und bis zu einer Million Mal unter der möglichen atmosphärisch bedingten Belastung in Pflanzen.

Bei einer Milchleistung von 20 Litern am Tag ergeben sich die Konzentrationen zu maximal 1,1 µg/L Milch (Summe PAK), 0,06 µg/L (Summe kanzerogene PAK) oder 0,013 µg/L (BaP) (Berechnung 3b). Diese Konzentrationen liegen bezüglich ihrer Grössenordnung im Bereich der erwarteten Grundkontamination von 0,01 bis 1 µg/kg in ungekochten Lebensmitteln (4). Vergleichbare Kontaminationen in der Grössenordnung von 0,04 bis 0,78 µg/L Milch wurden in den Vereinigten Staaten für 6 PAK (18) und von 20 bis 30 ng/g Milchfett in Frankreich für 8 PAK (15) gefunden, was bei 4 % Milchfett 0,8 bis 1,2 µg/L Milch entspricht.

Grova et al. (19) haben radioaktiv markierte [¹⁴C]PAK (jeweils $2,5 \times 10^6$ Bq [¹⁴C]Phenanthren, [¹⁴C]Pyren und [¹⁴C]BaP) in einmaliger Dosierung in Pflanzenöl an säugende Ziegen verfüttert. Die im Ziegenkörper verbleibende Kontamination wurde nicht gemessen, sondern durch Abzug der Wiederfindungsraten der Radioaktivität in Milch, Urin und Fäkalien bestimmt. Demnach verblieben maximal 36,3 % (Phenanthren), 61,2 % (Pyren) und 5,3 % (BaP) im Ziegenkörper. Auch hier kann davon ausgegangen werden, dass maximal 10 % der Kontamination in Muskelfleisch wiederzufinden ist. Umgerechnet auf die Milchkuh könnten unter Annahme der gleichen Verteilung in Fleisch und Milch maximal 10,9 bis 18,4 µg/kg (PAK) und 0,076 µg/kg KM (BaP) (Berechnung 4) bzw. ein Zehntel dieser Werte in

Muskelfleisch aufgefunden werden (Berechnung 4a). Je nach Berechnungsweise sind die Werte gegenüber der Grundkontamination um einen Faktor 10 erhöht oder in der gleichen Grössenordnung.

In der Ziegenmilch konnten Phenanthren und Pyren beide zu weniger als 2% und BaP zu 0,2% nachgewiesen werden. Bezogen auf die Maximalkontamination im Trockenfutter und auf eine KM von 700 kg Kuh würden um 21 µg/L Milch (Summe PAK) und 0,1 µg/L (BaP) erwartet werden (Berechnung 4b). Die Werte liegen in der Grössenordnung der erwarteten Grundkontamination oder sind um einen Faktor 10 erhöht.

In einem anderen Experiment mit radioaktiv markierten PAK verfütterten *Laurent et al.* (20) 50 µCi (entsprechend $18,5 \times 10^5$ Bq) [^{14}C]BaP und 15 µCi (entsprechend $5,55 \times 10^5$ Bq) [^{14}C]Phenanthren an Schweine. Die Substanzen waren in Milch gelöst und wurden gleichzeitig mit der Milchfettfraktion resorbiert. Sie zeigten im Blut ihre maximale Konzentration nach 5 bis 6 h, wobei die jeweiligen Konzentrationen im Blutplasma um 8 Bq/ml (BaP) und 25 Bq/ml (Phenanthren) lagen. Unter den Annahmen, dass im Schwein 6 L Blut zirkulieren (9) und dass feste und flüssige Blutbestandteile gleichermaßen kontaminiert sind, resultieren daraus Radioaktivitäten von $4,8 \times 10^4$ Bq (BaP) und $1,5 \times 10^5$ Bq (Phenanthren). Prozentual umgerechnet haben maximal 2,6% (BaP) und 27,0% (Phenanthren) der Radioaktivität ihren Weg ins Blut gefunden. Ausserdem reduzierte sich nach *Laurent et al.* (20) die Radioaktivität im Blut nach 12 h auf die Hälfte und nach 24 h auf ein Viertel. Die Exkretion über Fäkalien, Urin und Milch wurde nicht bestimmt. Unter der Annahme, dass alle im Blut befindliche Radioaktivität sich gleichmässig im Tier verteilt, wäre im Schweinekörper zu 100 kg ein Hundertstel dieser Werte an PAK und BaP pro kg KM zu finden. Umgerechnet auf die Trockenfütterration der 700 kg Kuh würden diese Werte einen maximalen Gehalt von 0,78 bis 8,1 µg/kg KM (Summe PAK), 0,16 bis 1,7 µg/kg (Summe kanzerogene PAK) und 0,037 µg/kg (BaP) ergeben (Berechnung 5) bzw. einen Zehntel dieser Werte unter der Annahme, dass nur 10% in Muskelfleisch verbleibt (Berechnung 5a). Damit liegen die Konzentrationen im Bereich der für ungekochte Lebensmittel erwarteten Kontamination von 0,01 bis 1 µg/kg oder sind bis zehnfach erhöht.

Eine weitere Abschätzungsmöglichkeit des «carry over» von PAK in Fleisch und Milch ist durch die Verteilungskoeffizienten der PAK in einem Oktanol-Wasser-Gemisch (K_{ow}) gegeben. *Travis und Arms* (21) etablierten mittels linearer Regression eine Beziehung ($r=0,81$) zwischen dem Biotransfer von Chemikalien in Rindfleisch und dem jeweiligen K_{ow} der Chemikalien zu $\text{Log}(\text{Biotransfer}_{\text{Rindfleisch}}) = -7,735 + 1,033 \text{ Log}(K_{ow})$. Der Biotransfer in Rindfleisch ergibt sich zu $10^{-1,34073}$ oder zu 4,5% der Dosis. Umgerechnet auf die Milchkuh würden die Konzentrationen in Rindfleisch 1,35 µg/kg KM (Summe PAK), 0,28 µg/kg (Summe kanzerogene PAK) und 0,064 µg/kg (BaP) betragen (Berechnung 6). Diese Konzentrationen liegen im Bereich der erwarteten Grundkontamination in ungekochten Lebensmitteln (0,01 bis 1 µg/kg).

Die gleichen Autoren haben eine Beziehung ($r=0,74$) zwischen dem Biotransfer von PAK in Milch und ihrem jeweiligen K_{ow} gefunden: $\text{Log}(\text{Biotransfer}_{\text{Milch}}) = -8,056 + 0,992 \text{Log}(K_{ow})$. Mit dem $\text{Log}(K_{ow})$ von 6,19 für BaP ergibt sich der Biotransfer in Milch zu $10^{-1,91552}$ oder umgerechnet zu 1,2% der Dosis. Wiederum bezogen auf unsere Situation würden sich pro L Milch 12,6 μg (Summe PAK), 2,6 μg (Summe kanzerogene PAK) oder 0,6 μg (BaP) ergeben (Berechnung 6a). Erneut liegen die Werte im erwarteten Bereich oder sie sind bis zehnfach erhöht.

Die Resultate der verschiedenen Betrachtungen und Berechnungen bezüglich der Konzentrationen an PAK und BaP in Fleisch und Milch liegen weit auseinander. Aus biologischer Sicht würde die Kontamination der Kuhmilch im Bereich der Schaf- und Ziegenmilchkontamination erwartet (Berechnungen 2 und 4b). In diesen Bereich kommt die Mehrheit der Berechnungen zu liegen. Höher fallen die theoretische Betrachtung (Berechnung 1) sowie die Anwendung des Verteilungskoeffizienten in Oktanol-Wasser-Gemisch aus. Dabei ist zu berücksichtigen, dass Erstere die weitere Metabolisierung und Exkretion vernachlässigt und Letztere aus einem rein chemischen Modell stammt.

Diskussion

Exposition und Zufuhr von PAK beim Menschen

Die Exposition von Mensch und Tier durch PAK erfolgt über Luft, Trinkwasser, Nahrung und Boden. Die relative Wichtigkeit dieser Routen für den Menschen wurde für verschiedene PAK in Nordamerika zu 96,2% (Nahrung), 1,6% (Luft), 0,4% (Boden) und 0,2% (Wasser) bestimmt (22). In Europa wurden Daten aus 5 «total diet»- und anderen Studien gesammelt (4). Die Resultate zeigen eine recht uniforme Zufuhr von PAK in verschiedenen europäischen Ländern. Die grösste Zufuhr liegt bei 3- und 4-Ring-PAK, wobei die Zufuhr verschiedener PAK durch ein einzelnes Individuum um den Faktor 1000 variieren kann. Die mittlere Zufuhr von BaP wurde für eine erwachsene Person auf 0,05 bis 0,29 $\mu\text{g}/\text{Tag}$ geschätzt und bewegt sich in ähnlicher Grössenordnung wie Schätzungen aus US-Studien, jedoch wurden regional erhöhte Werte gefunden (4). Nach den Resultaten der «total diet»-Studien aus England (23, 24) ist die Zufuhr von PAK (an den Beispielen BaP und Benz[a]anthracen) über die letzten 20 Jahre vier- bis fünfmal tiefer geworden. Dies trifft sowohl für die mittleren wie auch die höchsten Belastungen zu. Bedingt durch die relativ höhere Nahrungsaufnahme sind Klein- und Schulkinder in beiden Zeiträumen der höchsten Zufuhr von PAK und BaP ausgesetzt – ihre Zufuhr liegt um 2,4-mal höher als diejenige von Erwachsenen (4). Diese Differenz konnte in Spanien bestätigt werden, wobei die Autoren die Absenkung der PAK-Exposition auf Grund der Datierung der Probenerhebungen und der fortschreitenden Industrialisierung bezweifeln (25).

Die wichtigsten Quellen von PAK und BaP waren die Nahrungsgruppen Öle und Fette mit 34 und 50%, Getreide mit 31 und 30% sowie Gemüse mit 12 und

8%. Geräucherte und gebratene Fisch- und Fleischprodukte leisten innerhalb der Nahrungsmittelgruppen Fisch und Fleisch kleine Beiträge, können jedoch regional oder individuell zu hoher Zufuhr an PAK führen (4). Die neueste englische «total diet»-Studie (24) zeigt eine Verschiebung des Beitrages der verschiedenen Lebensmittelgruppen. Gegenüber früheren Studien (z.B. 23) liefern Getreide 35 und 24% sowie Gemüse 13 und 12% an PAK und BaP. Vorgerückt sind Getränke mit 8 und 28% sowie Milch und Milchprodukte mit 9 und 12% der aufsummierten Zufuhr an PAK und BaP, während Öle und Fette nur noch zur oralen Aufnahme von 3 und 6% der jeweiligen chemischen Verbindungen beitragen (4). Das heisst, der relative Beitrag der Milchprodukte nimmt zu, weil der absolute Gehalt insbesondere in Ölen und Fetten deutlich gesenkt werden konnte.

Risikobewertung

Bei der Einschätzung der kanzerogenen Effekte von PAK-Mischungen kommt das SCF der europäischen Kommission unter anderem zu folgenden Schlussfolgerungen (4):

1. Das SCF unterstützt im Moment die Anwendung von toxikologischen Äquivalenzfaktoren zur Abschätzung des kanzerogenen Potenzials von PAK-Mischungen nicht. BaP kann als Marker für kanzerogene PAK benutzt werden. Dies weil das Verhältnis von kanzerogenen PAK zu BaP über verschiedene Lebensmittel ähnlich ist. Und weil ergänzend gezeigt werden konnte, dass einerseits das Verhältnis von kanzerogenen PAK zu BaP aus Teer, wie für eine Studie der Kanzerogenität an Ratten verwendet, gegenüber dem Verhältnis der gleichen Substanzen in Lebensmitteln nur um den Faktor 2 variierte, und dass andererseits das kanzerogene Potenzial von PAK aus Teer gegenüber demjenigen von BaP alleine bis fünffach erhöht sein kann. In einer konservativen Beurteilung resultiert daraus das kombinierte, zehnfach erhöhte kanzerogene Potential aller kanzerogenen PAK, wenn von BaP als Leitsubstanz ausgegangen wird.
2. Die geschätzte maximale Aufnahme von BaP aus Lebensmitteln beträgt ca. 420 ng pro Person und Tag. Dies entspricht etwa 6 ng/kg KM. Diese Dosis ist etwa fünf bis sechs Grössenordnungen kleiner als diejenige, die bei Tierversuchen zur Bildung von Tumoren führt.
3. Die Aufnahme von PAK sollte so tief wie vernünftigerweise erreichbar gehalten werden (as low as reasonably achievable).

Gemäss dem SCF liegt die «virtually safe dose» von BaP als Leitsubstanz kanzerogener PAK-Mischungen in Nahrungsmitteln zwischen 0,06 und 0,5 ng/kg KM (4). Somit könnten Neugeborene von 3 kg eine «virtually safe dose» von maximal 1,5 ng BaP pro Tag zu sich nehmen. Deutliche Überschreitungen der BaP-Kontamination über die erwartete Grundkontamination konnten anhand der theoretischen Überlegungen des «worst case»-Szenario (siehe Seite 5) in Verbindung mit der theoretischen Berechnung 1b und der Berechnung 6a aus dem rein chemischen System abgeleitet werden. Der höchste Wert betrug 4,5 µg BaP/L Milch. Die berechneten

Modellwerte gehen wahrscheinlich insgesamt von zu hohen Kontaminationen aus (siehe nachfolgende Diskussion), sie zeigen aber die mögliche Bandbreite auf. Je nach Annahmen und Modell könnte ein Neugeborenes 0,35 mL bis zu 1,25 L Milch zu sich nehmen, bis die «virtually safe dose» erreicht wird. Innerhalb dieser Extreme kommen verschiedene Modellwerte zwischen 15 und 40 mL zu liegen. 1 µg BaP/kg entspricht dem europäischen BaP-Höchstwert in Lebensmitteln für Säuglinge und Kleinkinder (26, 27). Mit 4,5 µg BaP/L Milch aus der Berechnung 1b würde der vorgeschlagenen BaP-Höchstwert um 3,5 µg/L überschritten. Nur das extremste Modell (Berechnung 1b) führt zur Überschreitung des BaP-Höchstwertes.

Für einen 70 kg schweren Erwachsenen ergibt sich pro Tag eine «virtually safe dose» von ca. 40 ng BaP (BaP als Marker für weitere PAK). Erwachsene können daher mehr als das 20-fache der für Neugeborene berechneten Milchmengen aufnehmen, bis die «virtually safe dose» überschritten ist. Der Fleischkonsum eines Erwachsenen könnte unter Einhaltung der «virtually safe dose» zwischen 0,76 und 200 kg pro Tag betragen, wobei die meisten Modelle zu Werten zwischen 0,95 und 8,8 kg führen. In neun Fällen, sechs davon in Milch, führten die Modellrechnungen zu einer Überschreitung der erwarteten PAK-Grundbelastung von Lebensmitteln (Tabelle 2).

Mögliche reale Exposition und Spitzenbelastung eines Neugeborenen, der ausschliesslich mit Kuhmilch ernährt würde

Der erlaubte «Intake» von Milch und Fleisch bis zur Überschreitung der «virtually safe dose» wird in der Realität aus folgenden Gründen deutlich grösser ausfallen: Der Mittelwert der Kontamination beträgt 466 µg PAK/kg Trockenfutter. Davon verfüttert der Bauer typischerweise um 4 kg an die Milchkuh, was der oralen Aufnahme von 1,86 mg PAK, 0,15 mg kanzerogene PAK bzw. 0,03 mg BaP entspricht. Das faserige und fettarme Futter der Kuh ermöglicht wenig Resorption der PAK aus dem Darm und die Leber metabolisiert die Substanzen intensiv. Schliesslich könnte ein Drittel der resorbierten Substanzen systemisch verfügbar sein. Verteilt auf die Körpermasse der Kuh entspräche dies 0,18 µg (PAK), 14 ng (kanzerogene PAK) bzw. 3 ng (BaP) pro kg Fleisch. Bei einem «carry over» von 0,014 bis 2% der oral aufgenommenen Substanzmengen in die Milch wäre hier mit Kontaminationen in den Bereichen 0,013 bis 1,9 µg (PAK), 1,0 bis 150 ng (kanzerogene PAK) bzw. 0,2 bis 30 ng (BaP) pro Liter zu rechnen. Dabei ist zu beachten, dass das Gewebe der Milchdrüse als Filter für die Passage von schwereren und lipophileren und kanzerogenen PAK wie BaP wirkt (28).

In realen Proben konnte bisher BaP in Milch nur unter oder höchstens im Bereich der Bestimmungsgrenze nachgewiesen werden. Das heisst, die Konzentration lag in der Regel unterhalb von ca. 0,01 µg/L Milch oder unterhalb von 0,1 µg/kg Milchfett (entspricht ca. 0,005 µg/L Milch) (5, 15, 24). Auch wenn Milchkühen über längere Zeit täglich 500 g stark PAK verseuchter trockener Boden (z.B. mit 33 mg BaP/kg Boden) in den Pansen verabreicht wurde, lag die Konzentration

von BaP in Milch unterhalb der Bestimmungsgrenze von 0,2 ng/mL Milch (29). Unter Einbezug der obigen Erläuterungen könnten Neugeborene ohne Überschreitung der «virtually safe dose» mindestens 50 mL, wahrscheinlich einen halben Liter und maximal mehrere Liter dieser Milch pro Tag konsumieren. Zudem können nicht-brusternährte Säuglinge aus ernährungsphysiologischen Gründen nicht mit einer in ihrer Zusammensetzung unveränderten Kuhmilch ernährt werden. Sie sind auf eine industriell hergestellte, spezielle Zusammensetzung angewiesen. Diese ist immer eine Mischmilch aus Herden, die kontaminiertes Trockenfutter erhalten haben und solchen, die kein kontaminiertes Trockenfutter erhalten haben. Dabei sinkt die durchschnittliche PAK-Belastung der Trockenfutter, desgleichen fällt die durchschnittliche Kontamination der Mischmilch tiefer aus, sofern beim Herstellungsprozess nicht erneut PAK eingebracht werden oder entstehen (30). Mit zunehmender Körpermasse und ergänzenden Nahrungskomponenten wie Brot, pflanzliche Öle und Fette, Getreidezubereitungen, Kartoffeln und Gemüse sowie frischen Früchten verliert die zusätzliche PAK-Belastung aus der direkten Rauchgastrocknung weiter an Bedeutung. Eine Überschreitung des europäischen BaP-Höchstwertes in Lebensmitteln für Säuglinge und Kleinkinder (26, 27) scheint deshalb extrem unwahrscheinlich oder unmöglich.

In seltenen Einzelfällen (z.B. Gras von Flugplatzareal/Autobahnkreuz wird dem direkten Rauchgastrocknungsverfahren unterworfen, einer Einzelkuh verfüttert und die Milch ohne Verdünnungseffekte an ein Kleinkind abgegeben) könnte eine relevant erhöhte Aufnahme von PAK via Milch postuliert werden. Dabei könnten Neugeborene von 3 kg die «virtually safe dose» von maximal 1,5 ng BaP pro Tag theoretisch schon mit 0,35 mL Milch erreichen, bzw. würden sie mit einer normalen Tagesportion um 3 bis 4 Größenordnungen überschreiten. Es ist jedoch zu berücksichtigen, dass es sich um eine sehr unwahrscheinliche, einmalige Spitzenbelastung handeln würde. Für den Konsum der üblichen Mischmilch sind mit Sicherheit keine negativen gesundheitlichen Auswirkungen zu erwarten.

PAK-Exposition durch andere Lebensmittel

Als Vergleich zu dieser Einschätzung sei die direkte PAK-Exposition über geräucherte Käsespezialitäten, gebratenes Fleisch und Muttermilch für Kleinkinder angeführt.

Bosset et al. (31) studierten Gehalte an PAK und BaP in geräucherten Käsen aus der Schweiz und zitieren Gehalte in Käsen aus anderen Ländern (z.B. 32). Die meisten schweizerischen und ausländischen Käse wiesen Kontaminationen im µg-Bereich pro kg Käse in Rinde und Teig auf. Ähnliche Werte konnten von anderen Autoren bestätigt werden (33, 34), wobei PAK-Gehalte im Rauch sowohl vom Ofentyp wie auch vom Brennstoff stark beeinflusst werden (35). Jedoch konnten extreme Höchstwerte von 0,9 mg BaP/kg Käseteig nachgewiesen werden. Ein erwachsener Käsegourmet könnte somit beim Verzehr von 1 kg geräuchertem Käse im extremen Einzelfall bis 12,9 µg BaP/kg KM aufnehmen. Eine solche Aufnahme

entspräche einer Reduktion des Sicherheitsfaktors um zwei bis drei Grössenordnungen und würde die Liebhaber von geräuchertem Käse dementsprechend einem erhöhten Risiko aussetzen. Zur Sicherheit sollte deshalb geräucherter Käse nicht täglich genossen werden.

Beim sommerlichen Grillspass ist ein Stück Fleisch schon einmal schwarz gegrillt. Hierbei können 25 bis 50 µg BaP/kg Fleisch auftreten. In der Regel wird schwarz Gegrilltes weggeschnitten und in der Folge werden weniger als 10 µg der BaP Kontamination zugeführt (36). Meist liegt der Gehalt jedoch sogar deutlich unter 5 µg/kg BaP (37). Die Zufuhr dieser 5 µg BaP ergäbe bei Erwachsenen rund 70 ng BaP/kg KM, was dem Zehnfachen der längerfristigen maximalen Aufnahmeabschätzung entspräche.

Individuelle PAK konnten in deutscher Muttermilch gefunden werden. Ihre Konzentration lag zwischen 5 und 15 ng/L Humanmilch, während für BaP ein Wert von 6,5 ng/L zitiert wird (4). Es sind jedoch nicht genügend Daten für eine verlässliche Abschätzung verfügbar. Diese hochbelastete Muttermilch würde einem 3 kg wiegenden Neugeborenen den sicheren Konsum von 230 mL Muttermilch erlauben.

Schlussfolgerung

Das vorhandene Wissen sowie die momentane Datenlage zu PAK-Kontamination in Trockenfutter und der hohe bestehende Sicherheitsabstand lassen «carry over»-Versuche von PAK aus Kuhfutter in Fleisch und Milch als nicht notwendig erscheinen. Für beide Produkte scheinen Überschreitungen des BaP-Grenzwertes in Lebensmitteln für Säuglinge und Kleinkinder in allen Szenarien unwahrscheinlich oder unmöglich. Ein relevantes Risiko für Konsumenten ist nicht ersichtlich. Jedoch trägt die Nahrungsgruppe «Milch und Milchprodukte» mittlerweile mit 9 und 12% scheinbar zunehmend zur gesamten oralen Aufnahmemenge an PAK und BaP bei. Da kanzerogene Substanzen so weit als möglich vermieden werden sollten, muss abgeklärt werden, ob bei Renovationen von Gastrocknungsbetrieben zukünftig das indirekte Rauchgastrocknungsverfahren Verwendung finden sollte. Vorgängig sollte indes abgeklärt werden, zu welchen Anteilen industrielle Kontaminationsquellen inklusive verkehrsreiche Strassen und direkte Rauchgastrocknung PAK in Trockenfutter einbringen.

Zusammenfassung

In der Schweiz werden Gras, Mais, Obst- und Rübenrückstände mit dem direkten Rauchgasverfahren getrocknet. Diese Trockenfutter werden in Rationen bis 11 kg an Milchkühe verfüttert. Ziel der vorliegenden Arbeit ist die Analyse der Belastung dieser Trockenfutter durch polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe und die Bewertung des Gesundheitsrisikos für Konsumenten von so gewonnenen Milch- und Fleischprodukten. Die Summe der PAK in 21 Trockenfuttern betrug 466 ± 459 µg/kg Trockensubstanz. Der Anteil kanzerogener PAK betrug $8,3 \pm 5,9\%$ und derjenige an BaP $1,5 \pm 1,4\%$. Der «carry over» von PAK und BaP in

Fleisch und Milch konnte errechnet werden. Er verursachte Kontaminationen im erwarteten Bereich von 0,01 bis 1 µg/kg (BaP) oder war um einen Faktor 10 erhöht (PAK). Eine Überschreitung des europäischen BaP-Höchstwertes in Lebensmitteln für Säuglinge und Kleinkinder ist nicht zu erwarten. Die gefahrlos zu verzehrenden Mengen von Milch und Fleisch konnten ermittelt und mit der Aufnahme von PAK aus Spezialitäten und Humanmilch verglichen werden. Auf Grund der gegenwärtigen Datenlage ist der Verzehr der Milch und des Fleisches von Kühen, die direkt Rauchgas-getrocknete Futtermittel erhielten, unproblematisch.

Résumé

En Suisse, on sèche l'herbe, le maïs de même que les résidus de fruits et de carottes au moyen du procédé de gaz direct. Les aliments ainsi traités sont distribués aux vaches laitières en ration de 11 kg. Le présent travail vise à analyser la charge supplémentaire présente dans ces aliments et due aux hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP) et à évaluer si elle représente un danger pour la santé des consommateurs de produits laitiers et carnés. La somme des HAP des 21 échantillons analysés s'élevait à 466 ± 459 µg/kg de matière sèche. La proportion de HAP carcinogènes s'élevait à $8,3 \pm 5,9\%$ et celle en benzo[a]pyrène [BaP] à $1,5 \pm 1,4\%$. Le passage des HAP et du BaP dans la viande et le lait a pu être quantifié. Les différents calculs ont donné des contaminations semblables à celles que l'on rencontre normalement ($0,01 - 1$ µg/kg, BaP) ou étaient plus élevées d'un facteur 10 (HAP). Il ne faut par ailleurs pas craindre un dépassement de la valeur limite BaP fixée par l'UE pour les denrées alimentaires destinées aux petits enfants et enfants. Ces valeurs ont été mises en relation avec l'ingestion des HAP provenant de spécialités fromagères fumées, de viande grillée et de lait humain. Sur la base des données actuelles, on peut considérer que la consommation de lait et de viande issus de vaches qui ont mangé des aliments séchés directement par le procédé du gaz comme exempts de danger pour la santé des consommateurs.

Summary "Polycyclic aromatic hydrocarbons in Swiss dry feed for dairy cattle and contamination resulting in milk and meat – a risk assessment"

In Switzerland the direct fuel oil method is used to dry grass, maize, fruit and beet residues. The dry roughage is fed to dairy cows in rations of up to 11 kg. The aim of this study is to analyze the contamination of this dry roughage with polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH) and to assess the health risk for consumers posed by milk and meat products obtained in this way. The sum of the PAHs in 21 dry feeds amounted to 466 ± 459 µg/kg dry matter. The percentage of carcinogenic PAH was $8.3 \pm 5.9\%$ and that of benzo[a]pyrene [BaP] $1.5 \pm 1.4\%$. The carry-over of PAH and BaP into meat and milk was calculated. The value lay within the expected range of $0.01 - 1$ µg/kg (BaP) or was higher by a factor of 10 (PAH). It is not expected to exceed the European BaP-maximum value in foodstuffs for infants. It was possible to determine the amounts of milk and meat which are harmless for

consumption and to compare them with the intake of PAHs from speciality foods and human milk. Based on current data, consumption of milk and meat from cows, which were fed directly gas oil dried roughage, poses no problems.

Key words

PAH, direct drying, combustion gases, dry feed, risk assessment

Literatur

- 1 Yaffe D., Cohen Y., Arey J. and Grosovsky A.J.: Multimedia analysis of PAHs and nitro-PAH daughter products in the Los Angeles basin. *Risk Analysis* **21**, 275–294 (2001), http://polysep.ucla.edu/Publications/Papers_PDF/pah2000_final.pdf, eingesehen Februar 2005
- 2 Bohme E, Welsch-Pausch K. and McLachlan M.S.: Uptake of airborne semivolatile organic compounds in agricultural plants: Field measurements of interspecies variability. *Env. Sci. Technol.* **33**, 1805–1813 (1999)
- 3 Crépineau-Ducoulombier C. and Rychen G.: Assessment of soil and grass polycyclic aromatic hydrocarbon (PAH) contamination levels in agricultural fields located near a motorway and an airport. *Agronomie* **23**, 345–348 (2003)
- 4 *European Commission, Health and Consumer Protection Directorate-General*: Opinion of the scientific committee on food on the risk to human health of polycyclic aromatic hydrocarbons in food. SCF/CS/CNTM/PAH/29 Final, 1–84 (4 December 2002), http://europa.eu.int/comm/food/fs/sc/scf/out153_en.pdf, eingesehen April 2006
- 5 Grova N., Laurent C., Feidt C., Rychen G., Laurent F. and Lichtfouse E.: Gas chromatography-mass spectrometry study of polycyclic aromatic hydrocarbons in grass and milk from urban and rural farms. *Eur. J. Mass Spectrom.* **6**, 457–460 (2000)
- 6 Liu X. and Korenaga T.: Dynamics analysis for the distribution of polycyclic aromatic hydrocarbons in rice. *J. Health Sci.* **47**, 446–451 (2001)
- 7 Barranco A., Alonso-Salces R.M., Crespo I., Berrueta L.A., Gallo B., Vicente F. and Sarobe M.: Polycyclic aromatic hydrocarbon content in commercial Spanish fatty foods. *J. Food Prot.* **67**, 2786–2791 (2004)
- 8 *Systematische Sammlung des Bundesrechts*: Verordnung des EDI über Fremd- und Inhaltsstoffe in Lebensmitteln. 817.023.23: 1–130 (Stand am 22. Februar 2005), <http://www.bk.admin.ch/ch/d/sr/8/817.021.23.de.pdf>, eingesehen April 2006
- 9 Münger A., *Agroscope Liebefeld-Posieux*: persönliche Mitteilung (2004)
- 10 *Verband Schweizerischer Trockenungs-Betriebe*: Trockenfutter für alle Nutztiere, <http://www.trockenfutter.ch/>, eingesehen Februar 2005
- 11 Crépineau C., Rychen G., Feidt C., Le Roux Y., Lichtfous, E. and Laurent F.: Contamination of pastures by polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in the vicinity of a highway. *J. Agric. Food Chem.* **51**, 4841–4845 (2003)
- 12 Laurent C., Feidt C., Grova N., Mpassi D., Lichtfouse E., Laurent F. and Rychen G.: Portal absorption of ¹⁴C after ingestion of spiked milk with ¹⁴C-phenanthrene, ¹⁴C-benzo[*a*]pyrene or ¹⁴C-TCDD in growing pigs. *Chemosphere* **48**, 843–848 (2002)
- 13 *International Programme on Chemical Safety- Chemical Safety Information from Intergovernmental Organisations*: Benzo[*a*]pyrene. WHO Food Addit. Series 28, 1–46, <http://www.inchem.org/documents/jecfa/jecmono/v28je18.htm>, eingesehen Februar 2005
- 14 Foth H., Kabl R. and Kah G.F.: Pharmacokinetics of low doses of benzo[*a*]pyrene in the rat. *Food Chem. Toxicol.* **26**, 45–51 (1988)
- 15 Grova N., Feidt C., Crépineau C., Laurent C., Lafargue P.E., Hachimi A. and Rychen G.: Detection of polycyclic aromatic hydrocarbon levels in milk collected near potential contamination sources. *J. Agric. Food Chem.* **50**, 4640–4642 (2002)

- 16 West C.E. and Horton B.J.: Transfer of polycyclic hydrocarbons from diet to milk in rats, rabbits and sheep. *Life Sci.* **19**, 1543–1552 (1976)
- 17 Hofelt Ch.S., Honeycutt M., McCoy J.T. and Haws L.C.: Development of a metabolism factor for polycyclic aromatic hydrocarbons for use in multipathway risk assessments of hazardous waste combustion facilities. *Regulat. Toxicol. Pharmacol.* **33**, 60–65 (2001)
- 18 Schaum J., Schuda L., Wu C., Sears R., Ferrario J. and Andrews K.: A national survey of persistent, bioaccumulative, and toxic (PBT) pollutants in the United States milk supply. *J. Expo. Anal. Environ. Epidemiol.* **13**, 177–186 (2003)
- 19 Grova N., Feidt C., Laurent C. and Rychen G.: [¹⁴C] Milk, urine and faeces excretion kinetics in lactating goats after an oral administration of [¹⁴C₄] polycyclic aromatic hydrocarbons. *Int. Dairy J.* **12**, 1025–1031 (2002)
- 20 Laurent C., Feidt C., Lichtfouse E., Grova N., Laurent F. and Rychen G.: Milk-blood transfer of ¹⁴C-tagged polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in pigs. *J. Agric. Food Chem.* **49**, 2493–2496 (2001)
- 21 Travis C.C. and Arms A.D.: Bioconcentration of organics in beef, milk, and vegetation. *Environ. Sci. Technol.* **22**, 271–274 (1988)
- 22 WHO, regional office for Europe: Air quality guidelines for Europe. Evaluation of human health risk. Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs), 2nd ed, 1–24, WHO Regional Publications No. 91, Copenhagen Europe (2000), http://www.euro.who.int/document/aic/5_9pah.pdf, eingesehen Februar 2005
- 23 Dennis M.J., Massey R.C., McWeeny D.J., Knowles M.E. and Watson D.: Analysis of polycyclic aromatic hydrocarbons in UK total diets. *Food Chem. Toxicol.* **21**, 569–573 (1983)
- 24 Food Standards Agency: PAHs in the UK diet: 2000 Total Diet Study Samples. Food Survey Information Sheet Number 31/02, 1–23, (2002), <http://www.food.gov.uk/science/surveillance/fsis-2002/31pah>, eingesehen August 2005
- 25 Falco G., Domingo J.L., Lobet J.M., Teixido A., Casas C. and Müller L.: Polycyclic aromatic hydrocarbons in foods: Human exposure through the diet in Catalonia, Spain. *J. Food Prot.* **66**, 2325–2331 (2003)
- 26 EU: Verordnung (EG) Nr. 208/2005 der Kommission vom 4. Februar 2005 zur Änderung der Verordnung (EG) Nr. 466/2001 im Hinblick auf polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe, http://europa.eu.int/eur-lex/lex/LexUriServ/site/de/oj/2005/l_034/l_03420050208de00030005.pdf, eingesehen Juli 2005
- 27 WTO-Notification: European Commission, Health and Consumer Protection Directorate-General: Draft Commission Regulation amending Commission Regulation (EC) No. 466/2001 (Official Journal L77, 10/03/2001; pages 1–13 as regards polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH) in foods (SANCO/70/2003 rev. 7; 5 pages). G/SPS/N/EEC/246, 1–2 (12 August 2004)
- 28 Cavret S., Feidt C., Le Roux Y. and Laurent F.: Short communication: Study of mammary epithelial role in polycyclic aromatic hydrocarbons transfer to milk. *J. Dairy Sci.* **88**, 67–70 (2005)
- 29 Lutz S., Feidt C., Monteau F., Rychen G., Le Bizet B. and Jurjanz S.: Effect of exposure to soil-bound polycyclic aromatic hydrocarbons on milk contaminations of parent compounds and their monohydroxylated metabolites. *J. Agric. Food Chem.* **54**, 263–268 (2005)
- 30 Kishikawa N., Wada M., Kuroda N., Akiyama S. and Nakashima K.: Determination of polycyclic aromatic hydrocarbons in milk samples by high-performance liquid chromatography with fluorescence detection. *J. Chromatogr. B* **789**, 257–264 (2003)
- 31 Bosset J.O., Bütikofer U., Dafflon O., Koch H., Scheurer-Simonet L. et Sieber R.: Teneur en hydrocarbures aromatiques polycycliques de fromages avec et sans flaveur de fumée. *Sci. Aliments* **18**, 347–359 (1998)
- 32 Lodovici M., Dolara P., Casalini C., Ciappellano S. and Testolin G.: Polycyclic aromatic hydrocarbon contamination in the Italian diet. *Food Addit. Contam.* **14**, 703–713 (1995)

- 33 *Anastasio A., Mercogliano R., Vollano L., Pepe T. and Cortesi, M.L.*: Levels of benzo[a]pyrene (BaP) in “Mozzarella di bufala campana” cheese smoked according to different procedures. *J. Agric. Food Chem.* **52**, 4452–4455 (2004)
- 34 *Guillen M.D. and Sopelana P.*: Occurrence of polycyclic aromatic hydrocarbons in smoked cheese. *J. Dairy Sci.* **87**, 556–564 (2004)
- 35 *Conde F.J., Ayala J.H., Afonso A.M. and Gonzalez V.*: Polycyclic aromatic hydrocarbons in smoke used to smoke cheese produced by the combustion of rock rose (*Cistus monspeliensis*) and tree heather (*Erica arborea*) wood. *J. Agric. Food Chem.* **53**, 176–182 (2005)
- 36 *Hecht S.S., Grabowski W. and Groth K.*: Analysis of faeces for benzo[a]pyrene after consumption of charcoal-broiled beef by rats and humans. *Food Cosmet. Toxicol.* **17**, 223–227 (1979), zitiert in <http://www.inchem.org/documents/jecfa/jecmono/v28je18.htm>, eingesehen Februar 2005
- 37 *Kazerouni N., Simba R., Hsu C.H., Greenberg A. and Rothman N.*: Analysis of 200 food items for benzo[a]pyrene and estimation of its intake in an epidemiologic study. *Food Chem. Toxicol.* **39**, 423–436 (2001)

Korrespondenzadresse: Dr. Marc Mühlemann, Agroscope Liebefeld-Posieux, Eidg. Forschungsanstalt für Nutztiere und Milchwirtschaft (ALP), CH-3003 Bern, E-Mail: marc.muehlemann@alp.admin.ch