

## Originalarbeit

# Zufuhr von Polychlorierten Biphenylen (PCB) über den Gesamtverzehr

Rudolf Kibler<sup>1</sup> und Johann Lepschy-v. Gleissenthall<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Bayerische Landesanstalt für Ernährung, Menzingerstraße 54, D-8000 München 19, Bundesrepublik Deutschland

<sup>2</sup> Bayerische Landesanstalt für Bodenkultur und Pflanzenbau, Vöttinger Straße 38, D-8050 Freising, Bundesrepublik Deutschland

Eingegangen am 22. Januar 1990

### Intake of polychlorinated biphenyls (PCB) by total diet

**Summary.** The content of six selected indicator polychlorobiphenyl (PCB) congeners (nos 28, 52, 101, 138, 153, and 180) in 159 samples of total diet obtained from 20 different people has been determined by capillary gas chromatography. The congeners most frequently found were nos 138 and 153. The mean daily intake of the sum of the three congeners 138, 153, and 180 was 2.3 µg/person. This value compares favourable with a value calculated from PCB content of selected foods and consumption data.

**Zusammenfassung:** Die Gehalte der PCB-Indikatorkongener 28, 52, 101, 138, 153 und 180 in 159 Gesamtverzehrproben, die von 20 verschiedenen Probanden stammten, wurden mittels Capillargaschromatographie bestimmt. Am häufigsten wurden die Kongenere 128 und 153 gefunden. Für die Summe der 3 Kongenere 138, 153 und 180 ergab sich eine durchschnittliche, tägliche Aufnahme pro Person und Tag von 2,3 µg. Dieser Wert stimmt gut überein mit einem aus PCB-Analysenwerten einzelner Fette und Verzehrdaten berechnetem Wert.

### Einleitung

Die polychlorierten Biphenyle (PCB), eine aus insgesamt 209 möglichen Einzelkomponenten (Kongenere) bestehende Gruppe von unpolaren Organochlorverbindungen sind in der Umwelt weit verbreitet. Technische Produkte unterscheiden sich hinsichtlich ihres Chlorgehalts (30–60% Chlor) und enthalten hauptsächlich Tri- bis Octachlorbiphenyle in wechselnden Anteilen. Die wichtigste Aufnahmequelle des Menschen für PCB sind Nahrungsfette tierischer Herkunft. Im tierischen Organismus er-

folgt ein teilweiser Abbau der einzelnen Kongenere, der das Muster der Einzelkomponenten im Vergleich zu dem technischen Produkt stark verändert. Frühere PCB-Werte wurden ohne Berücksichtigung dieser Tatsache als Gesamt-PCB angegeben, wobei die einzelnen Analytiker verschiedene Auswertmethoden benutzten, so daß diese Daten mit hohen Fehlern behaftet und nicht miteinander vergleichbar waren. Die Capillargaschromatographie gestattet die Bestimmung einzelner Komponenten. Vom Bundesgesundheitsamt wurden, basierend auf einem Vorschlag des VDLUFA [1], sechs Kongenere, die Nummern 28, 52, 101, 138, 153 und 180 nach der Ballschmiter-Nomenklatur als Indikatoren für die PCB-Belastung eines Untersuchungsmaterials vorgeschlagen. Nach diesem Konzept werden seit einigen Jahren Nahrungsfette untersucht. Aus den dabei erhaltenen Werten wurde unter Benutzung von Verzehrdaten eine wahrscheinliche PCB-Belastung der Bevölkerung errechnet. Die vorliegende Untersuchung sollte einer analytischen Bestätigung dieser Werte durch Analyse von Gesamtverzehrproben dienen.

### Material und Methoden

**Proben.** Duplikate der innerhalb eines Tages verzehrten Nahrungsmittel einschließlich Getränke wiegen, homogenisieren und zur Tagesprobe vereinigen. Die gesamte Probe gefriergetrocknen.

**Standards und Reagentien.** Lösungsmittel: Qualität zur Rückstandsanalyse oder doppelt destilliert in einer Glasapparatur; PCB-Standardlösungen von der Firma Ehrenstorfer.

**Analyse der PCB.** 20 g Probe mit 20 g gegläutem Seesand vermischen, in Glassäule füllen und das Fett mit 250 ml Petrolether/Aceton (2+1) extrahieren. Lösungsmittel entfernen und Rückstand bei 105 °C bis zur Gewichtskonstanz trocknen. 2 g des Fetts mit 20 ml alk. Kalilauge (7%) 1 Std unter Rückfluß kochen, erkaltete Reaktionslösung mit 20 ml Wasser überführen und mit 3mal 30 ml Petrolether ausschütteln, vereinigte Petroletherphasen eindampfen. – Rückstand mit 150 ml Wasser und 6 ml Isooctan versetzen und 2 Std in modifizierter Clevenger-Apparatur [2] am Rückfluß ko-

chen. Isooctanphase entnehmen, einengen und Rückstand in 2 ml Hexan aufnehmen. Hexanphase durch präparative HPLC [3] reinigen. HPLC: Pumpe Merck L-6000, Detektor Merck L 4000 UV, Injektor Rheodyne 7125 mit 2-ml-Schleife, Säule LiChroCart SI60, 250 mm, 4 mm i. D., Eluent n-Hexan. Eluat bei 254 nm registrieren und die den PCB entsprechende Fraktion auffangen, einengen und in 2 ml Isooctan aufnehmen.

Gaschromatographie: Gaschromatograph Packard 439, Detektor ECD. 1. Säule: DB-5, 30 m, 0,25 mm i. D., Filmdicke 0,25 µm, split-splitlose Injektion, Temperaturprogramm: 0,5 min bei 85 °C, mit 4° auf 300 °C, 3 min bei 300 °C. 2. Säule: DB-1, 60 m, 0,25 mm i. D., 0,1 µm Filmdicke, Temperaturprogramm wie bei Säule 1.

## Ergebnisse und Diskussion

Zur Ermittlung der PCB-Zufuhr über den Gesamtverzehr wurden in zwei jahreszeitlich verschiedenen Versuchsperioden (Mai/Juni und Oktober/November 1987) in jeweils 4 unterschiedlichen, nicht aufeinanderfolgenden Wochentagen Duplikate der Tagesnahrung genommen. Die Studie wurde mit 20 Probanden, 7 Männern und 13 Frauen aus dem Ballungsraum München durchgeführt [4]. Wie aus Tabelle 1 hervorgeht, konnten in den 159 Tagesproben die Kongenere 138 und 153 am häufigsten nachgewiesen werden. Diese beiden Komponenten, die zu den Hauptkomponenten des Clophen A 60 gehören, korrelieren auch sehr eng miteinander ( $r=0,897$  bei  $p<0,001$ ) in den einzelnen Tagesproben. Mengenmäßig liegt dabei das Kongenere 153 mit 10 µg/kg Nahrungsfett (Median: 5 µg/kg) etwas höher als das Kongenere 138 mit 8,2 µg/kg Fett (Median: 4 µg/kg). In Untersuchungen von Frauenmilch und Butterfett wurden ebenfalls höhere Werte für Komponente 153 als Komponente 138 festgestellt [5]. Zur Berechnung der PCB-Aufnahme wird häufig die Summe der Kongenere 138, 153 und 180 herangezogen, da ihr Verteilungsmuster in menschlichem Fettgewebe (Frauenmilch) und in tierischem Fett (Butter) nur in relativ engen Grenzen variiert und sie zusammen etwa 54% (Butterfett) bzw. 63% (Frauenmilch) des Gesamt-PCB-Gehalts ausmachen. Die PCB-Aufnahme

über den Gesamtverzehr als Summe der Mittelwerte dieser 3 Kongenere (Tabelle 2) betrug in dieser Studie 2,33 µg/Person/Tag. Dieser Wert liegt nur wenig unter einer auf der Grundlage von Verzehrsdaten und PCB-Analysenwerten ausgewählter Nahrungsmittel berechneten Tageszufuhr von 2,4 µg, berechnet als Summe dieser 3 Kongenere [5]. Damit konnte der berechnete Wert weitgehend bestätigt werden. Untersuchungen von 49 Tagesrationen aus zwei mittelhessischen Kliniksküchen [6] ergaben eine tägliche PCB-Aufnahme von 4,1 µg (Summe der Kongenere), wobei hier die niedrig chlorierten Biphenyle, im Gegensatz zu dieser Studie, eine unbedeutende Rolle spielten. Bekanntlich weisen tierische Lebensmittel nur geringe Mengen an niederchlorierten PCB-Kongenere auf. Ihr Vorkommen in Frauenmilch [7, 8], nicht jedoch in menschlichem Depotfett [9] deutet darauf hin, daß sie in der Gesamtnahrung durchaus eine Rolle spielen können, was durch die vorliegende Untersuchung

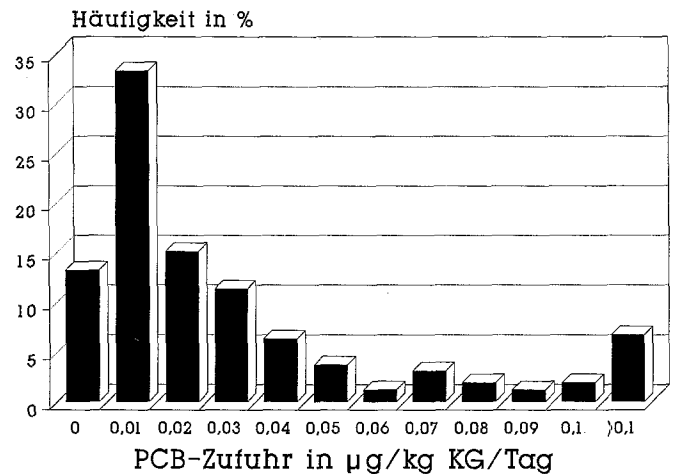


Abb. 1. Häufigkeitsverteilung der täglichen, ernährungsbedingten PCB-Zufuhr in µg pro kg Körpergewicht (KG); Basis: Summe PCB-Nr. 138, 153 und 180.

Tabelle 1. Gehalte der sechs PCB-Indikator-Kongenere in 159 Proben der gesamten Tagesnahrung. Werte in µg/kg, bezogen auf den Fettanteil<sup>a</sup>

PCB Nr.	28	52	101	138	153	180	138 + 153 + 180
Bestimmungsgrenze	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1
Probenanzahl unter der Bestimmungsgrenze	67	45	47	11	15	38	3
Mittelwert	6,1	7,9	7,1	8,2	10,0	5,1	23,3
10. Perzentil	0,05	0,05	0,05	2	2	0,05	5
Median	2	4	3	4	5	2	11,5
90. Perzentil	19	21	19	16	25	17	56

<sup>a</sup> Basis: halbe Bestimmungsgrenze (0,05 µg/kg) für Werte unter der Bestimmungsgrenze

Tabelle 2. Tägliche Aufnahme an den sechs PCB-Indikator-Kongenere in µg

PCB Nr.	28	52	101	138	153	180
Mittelwert	0,58	0,74	0,68	0,83	1,0	0,5
10. Perzentil	0	0	0	0,1	0,07	0
Median	0,15	0,29	0,29	0,39	0,44	0,17
90. Perzentil	1,82	2,20	1,86	2,0	2,59	1,73

bestätigt wird. Legt man das Butterfett mit einem durchschnittlichen Anteil von 54% dieser 3 Indikatorkongenere zugrunde, ergibt sich eine tägliche Aufnahme von 4,3 µg „Gesamt-PCB“ pro Person und Tag. Unter Einbezug des Körpergewichts der einzelnen Probanden errechnet sich die PCB-Zufuhr (Summe der Kongenere 138, 153 und 180) auf durchschnittlich 0,03 µg pro kg Körpergewicht (KG). Der Medianwert von 0,01 µg/kg KG wird aufgrund der „schiefen“ Häufigkeitsverteilung (Abb. 1) allerdings aussagekräftiger. Eine Zuordnung der PCB-Gehalte zu einzelnen Lebensmittelgruppen war in dieser Studie nicht möglich. Es zeigte sich jedoch eine Beziehung zur Tagesfettzufuhr ( $r=0,55$  bei  $p<0,001$ ). Bei hohem Fettkonsum (mehr als 140 g/Tag) lag die PCB-Zufuhr (Summe 138, 153 und 180) mit 4,0 µg/Person/Tag signifikant höher als bei geringer Fettaufnahme. Statistisch eindeutige Zusammenhänge zwischen der PCB-Zufuhr und der Verpflegungsform, Jahreszeit und Geschlecht waren nicht feststellbar.

*Dank.* Unser besonderer Dank gilt Frau H. Lang und Frau B. Maier für die engagierte Mitarbeit und die gewissenhafte Aufarbeitung des umfangreichen Probenmaterials.

Diese Studie wurde mit Forschungsmitteln des Bayerischen Staatsministeriums für Ernährung, Landwirtschaft und Forsten gefördert.

## Literatur

1. Buchholz H, Carl M, Beck H, Tuinstra LGMTh (1986) VDLU-FA-Schriftenreihe, Heft 17
2. Mathar W, Beck H (1983) Lebensmittelchem Gerichte Chem 37:147-148
3. Petrick G, Schulz DE, Duinker JC (1988) J Chromatogr 435:241-248
4. Kibler R, Lepschy J (1990) Landwirtschaftl Forsch (in Vorbereitung)
5. Deutsche Forschungsgemeinschaft (1988) Mitteilung XIII, Polychlorierte Biphenyle, VCH Verlagsgemeinschaft Weinheim
6. Brunn H, Georgii S, Stelz A, Muskat E (1989) Dtsch Lebensm-Rundsch 85:286-290
7. Hahne KH, Heeschen W, Bluethgen A (1986) Milchwissenschaft 41:414-417
8. Georgii S, Muskat E, Kleinstein J, Schubring C, Brunn H (1988) Ernährungs-Umschau 35:352-356
9. Brunn H, Georgi S, Prucha J (1990) Z Lebensm Unters Forsch 190:108-111