

# Zum Carry-over Verhalten von Toxaphen

## Fütterungsversuche mit landwirtschaftlichen Nutztieren

Karl-Heinz Schwind (Kulmbach)

**T**oxaphen gehört zur Gruppe der chlorierten Kohlenwasserstoffe. Von dem breit wirksamen Insektizid wurden bis zu seinem Verbot in den USA und vielen europäischen Ländern weit mehr als 550.000 Tonnen produziert. Aufgrund seiner Langlebigkeit (Persistenz) und relativ hohen Wasserlöslichkeit hat sich die Substanz weltweit verteilt. Obwohl Toxaphen nie gezielt in aquatische Systeme ausgebracht wurde, sind in Fischen – abhängig vom Fanggebiet – Toxaphenrückstände in unterschiedlichen Höhen gefunden worden. Über die Belastung von landwirtschaftlichen Nutztieren und den von ihnen stammenden Lebensmitteln ist hingegen wenig bekannt. Daher führt die Bundesanstalt für Fleischforschung (BAFF) so genannte Carry-over Versuche durch, mit denen sich der Übergang von Toxaphen aus dem Futter in den Tierkörper und die daraus erzeugten Lebensmittel ermitteln lässt. Die Ergebnisse werden benötigt, um Höchstwerte für Toxaphen in Futtermitteln und vom Tier stammenden Lebensmitteln fundiert ableiten zu können.

### Verbreitung im Ökosystem

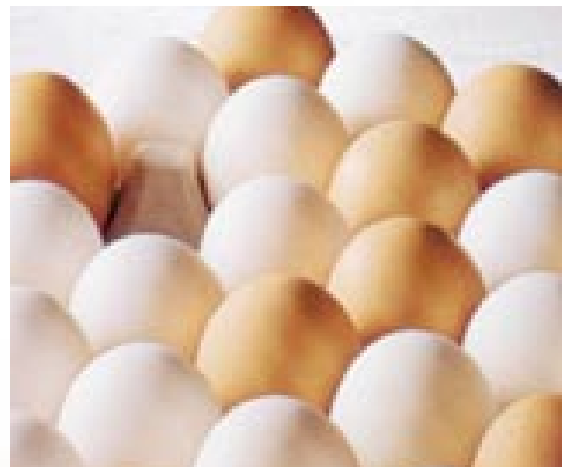
Toxaphen – einer der Handelsnamen für ein hochwirksames Insektizid aus Chlor und Camphen – ist vermehrt in den Blickpunkt des Interesses gerückt, weil im Lebensmittel Fisch und in Futtermittelkomponenten wie Fischöl und Fischmehl Rückstände aufgetreten sind. Als Organochlorverbindung reichert es sich im Fettgewebe von Lebewesen und damit in der Nahrungskette an. Über die toxikolo-

gischen Auswirkungen solcher Rückstände ist allerdings nur sehr wenig bekannt.

Chemisch gesehen stellt „chloriertes Camphen“ keine klar definierte Einzelverbindung dar. Hinter Reaktionsprodukten mit den Handelsnamen „Toxaphen“, „Camphechlor“, „Melipax“ oder „Stroban“ verbirgt sich ein komplexes Gemisch aus einer Vielzahl chlorierter tricyclischer Kohlenwasserstoffe. Die Zahl der im Gemisch enthaltenen Einzelverbindungen

(so genannte Kongenere) schwankt zwischen 200 und 600.

Der weltweite Einsatz von Toxaphen wurde zu Beginn der 80er-Jahre durch ein Produktions- und Anwendungsverbot in den USA und vielen Ländern der westlichen Welt stark eingeschränkt. Dennoch ist davon auszugehen, dass das Insektizid in einigen wenigen Ländern immer noch produziert und verwendet wird. Allein in



den USA wurden zwischen 1947 und 1982 insgesamt etwa 500.000 Tonnen hergestellt. Die ehemalige DDR produzierte bis 1990 etwa 50.000 Tonnen. Während diese Zahlen relativ gut dokumentiert sind, lässt sich die gesamte Weltproduktion aufgrund nicht festgehaltener Produktionszahlen nur sehr schwer abschätzen.

Das Haupteinsatzgebiet von Toxaphen und seinen analogen Produkten lag überwiegend in der Bekämpfung von Schadinsekten im Baumwollanbau. Daneben wurde der Wirkstoff auch zur Insektenbekämpfung in Gemüse- und Obstplantagen, im Forstschutz sowie zur Parasitenbekämpfung bei Nutz- und Haustieren eingesetzt. Das Produkt „Melipax“ fand in der ehemaligen DDR aufgrund seiner geringen Bienentoxizität verbreitete Anwendung im Rapsanbau und war auch im Forstschutz sehr beliebt.

Eine für Organochlorverbindungen relativ hohe Wasserlöslichkeit und ein ausgeprägter Langstreckentransport durch die Luft haben bis zum heutigen Tag zu einer globalen Verteilung des Insektizids im maritim-aquatischen System unseres Planeten geführt.

## Handlungsbedarf

Toxaphen wird in einigen Teilen der Welt immer noch ausgebracht. Daher besteht die Gefahr, dass es über kontaminierte Tierfuttermittel(komponenten) wie Fischöl, Fischmehl oder Ölsaaten in die menschliche Nahrungskette gelangt. Aus diesem Grund ist es von großer Bedeutung, wissenschaftlich fundierte, tolerierbare Höchstgehalte für Toxaphen in Futtermittel(komponenten) auch für landwirtschaftliche Nutztiere abzuleiten. Hierzu ist die Durchführung von so genannten Carry-over Versuchen unumgänglich. Im Verlauf dieser Versuche erhalten Nutztiere mit dem Futter kleine definierte Mengen von Toxaphen (meist im unteren ppm-Bereich), um das Anreicherungsverhalten, daraus resultierende Gewebekonzentrationen und biologische Halbwertszeiten (die Zeit, in der sich ein Stoff nach einmaliger Aufnahme infolge des Abbaus im Tierkörper um die Hälfte reduziert) im Tierkörper zu definieren. Aus den Daten lassen sich Höchstwerte für Futtermittel ableiten, um die in der Rückstandshöchstmengen-Verordnung vorgeschriebenen Höchstmengen in Lebensmitteln zuverlässig einhalten zu können.

In den letzten Jahren wurden deutliche Fortschritte in der analytischen Bestimmung von Toxaphen erzielt. Außerdem sind mittlerweile 22 definierte Einzelverbindungen kommerziell verfügbar. Daher hat seit 1995 die Zuverlässigkeit und Genauigkeit der Analyseergebnisse für Toxaphen in Umweltproben ganz erheblich zugenommen.

## Der Übergang von Toxaphen in Hühner und Hühnereier

Bislang waren keine auf Toxaphen-Einzelverbindungen (Kongenere) basierende Untersuchungen zum Übergang (Carry-over) von Toxaphen in landwirtschaftliche Nutztiere wie Hühner, Schweine, Rinder und Schafe bekannt. Daher wurden 1996 vom Institut für Chemie und Physik der Bundesanstalt für Fleischforschung (BAFF) in Kulmbach und dem Institut für Kleintierforschung der Bundesforschungsanstalt für Landwirtschaft (FAL) in Celle erste Untersuchungen zum Carry-over von Toxaphen aus Futtermitteln in Hühner und deren Eier durchgeführt.

Für den Versuch wurden 89 Legehennen in 5 Versuchsgruppen eingesetzt. Die Zugaben an technischem Toxaphen betrugen 0, 0,1, 0,5, 1 und 5 mg pro kg lufttrockenem Futter. Die Fütterung erfolgte über einen Zeitraum von 38 Wochen. Dabei wurden Kot, Eier, Leber, Niere, Fleisch, Fett und Blut untersucht. Zur Untersuchung des Abklingverhaltens von Toxaphen in den Legehühnern bekamen die Tiere der höchstdosierten Gruppe nach den Versuchswochen weitere 17 Wochen lang nur noch unkontaminiertes Futter. Die Proben wurden zur besseren Absicherung der Analyseergebnisse nach zwei voneinander unabhängigen und unterschiedlichen Bestimmungsverfahren auf ihren Toxaphengehalt untersucht.

### Anreicherung

Erwartungsgemäß wurde festgestellt, dass sich die Toxaphen-Kongenere im Fett der Gewebe anreichern. Die Kongenere mit der Parlar-Nr. 26, 42, 44, 50, 58 und 62 besitzen von allen 22 untersuchten

**Tab. 1: Carry-over Faktoren einzelner Toxaphen-Kongenerer für Legehühner (bezogen auf das Frischgewicht)**

		Carry-over – Faktoren					
		Parlar Nr. 26 (C <sub>10</sub> H <sub>10</sub> Cl <sub>8</sub> )	Parlar Nr. 42 (C <sub>10</sub> H <sub>10</sub> Cl <sub>8</sub> )	Parlar Nr. 44 (C <sub>10</sub> H <sub>10</sub> Cl <sub>8</sub> )	Parlar Nr. 50 (C <sub>10</sub> H <sub>9</sub> Cl <sub>9</sub> )	Parlar Nr. 58 (C <sub>10</sub> H <sub>9</sub> Cl <sub>9</sub> )	Parlar Nr. 62 (C <sub>10</sub> H <sub>9</sub> Cl <sub>9</sub> )
vom Futter >	Fett- gewebe	11	8	12	14	10	8
	Muskel- gewebe	0,3 - 0,7*	0,2 - 0,4*	0,2 - 0,6*	0,3 - 0,7*	0,2 - 0,5*	0,2 - 0,5*
	Eidotter	2,2	1,4	2,1	2,6	1,6	1,6

\*: Aufgrund des abnehmenden Fettgehalts im Muskelfleisch mit zunehmender Versuchsdauer (vermutlich hervorgerufen durch die hohe Legeleistung) stellt der größere Zahlenwert den Carry-over Faktor im Sinne einer „worst-case“-Betrachtung dar.

Einzelverbindungen das größte Anreicherungspotenzial. Die Akkumulation erfolgt im Fettgewebe der Hühner – in Abhängigkeit vom jeweiligen Kongener – mit Faktoren von 8 bis 14 und liegt damit in einem ähnlichen Bereich wie die von PCB-Verbindungen (Tab. 1). Im Eidotter bewegen sich die Carry-over Faktoren zwischen 1,4 und 2,6. Im Fleisch der Tiere sind sie für alle Kongenere kleiner als 1, was bedeutet, dass hier keine Anreicherung stattfindet.

Da die Toxaphen-Kongenere in Tiergeweben unterschiedlich stark akkumulieren, ist es sinnvoll, künftig einzelne Indikator-Kongenere zu verwenden, um den Toxaphengehalt in Hühnern und Eiern, aber auch in Futtermitteln zu bestimmen. Untersucht werden sollten hier auf jeden Fall die Kongenere mit den Parlar-Nummern 26, 44, 50, 58 und 62, die sich besonders stark anreichern.

**Biologische Halbwertszeit**

Für die untersuchten Kongenere wurden im Carry-over Versuch mit den Legehühnern biologische Halbwertszeiten ermittelt, mit denen die Verweildauer dieser Stoffe im Tierkörper vorhergesagt werden kann. Bei den anreicherungsfähigsten Kongeneren schwanken die Halbwertszeiten im Fettgewebe zwischen 25 und 42 Tagen. Im Fleisch sind die Wer-

te nach 15 bis 22 Tagen um die Hälfte niedriger.

**Verbleib**

Von den untersuchten Toxaphen-Kongeneren verbleiben nach der Aufnahme etwa 5–10 % im Tierkörper. Nur 2–4 % der aufgenommenen Mengen sind im Kot unmetabolisiert nachweisbar. Etwa 22–37 % werden über die Eier wieder eliminiert.

**Höchstmengen**

Unter der Annahme, dass pro Toxaphen-Kongener eine Gewebekonzentration von 100 µg/kg (bezogen auf Gewebe-Frischmasse) toleriert werden kann, wurden entsprechende Futtermittel-Höchstwerte errechnet. Sie liegen (unter Einrechnung eines Sicherheitsfaktors von 10) für die Kongenere 26, 44, 50, 58 und 62 bei 1 µg/kg luftgetrocknetem Futtermittel, für Kongener 42 bei 2 µg/kg.

**Weitere Carry-over Versuche**

Die mit Hühnern erzielten Ergebnisse lassen sich nicht ohne weiteres auch auf Säugetiere wie Schweine und Rinder übertragen. Deshalb ist es zwingend erforderlich, entsprechende Carry-over Versuche auch mit diesen Tiergruppen durchzuführen.

Derzeit läuft an der BAFF gerade ein Carry-over Versuch mit Schweinen an. Neben histologischen Untersuchungen soll beobachtet werden, ob sich durch die Toxaphen-Gaben pathologische Auffälligkeiten oder Anomalien in Geweben und Organen zeigen. Darüber hinaus ist vorgesehen, die Anreicherungsfaktoren von

22 Toxaphen-Kongeneren in den Geweben Muskel, Nierenfett, Rückenfett, Leber und Niere zu ermitteln.

Erst wenn diese Ergebnisse vorliegen wird man in der Lage sein, genauere Aussagen zum Anreicherungsverhalten von Toxaphen in Schweinen zu machen. Die Daten dienen ferner als Grundlage, um tolerierbare Toxaphen-Höchstgehalte in Schweinefuttermitteln abzuleiten.

Wünschenswert sind in einem weiteren Schritt auch entsprechende Versuche mit Rindern. Hierbei ist es von besonderem Interesse, den Übergang von Toxaphen aus dem Futter in die Milch quantitativ zu erfassen.

**Ausblick**

Toxaphen wird nur noch in wenigen Ländern eingesetzt. Aber Futtermittel werden aus Kostengründen nicht mehr nur in heimischen Märkten, sondern zunehmend auf dem Weltmarkt eingekauft, wo sehr starker Wettbewerbsdruck und unterschiedliche Qualitätsmaßstäbe herrschen. Aus diesem Grund können vermehrt „Unfälle durch Kontaminanten“ auftreten. Dies erfordert eine Kenntnis der Analytik und des Carry-over Verhaltens der Stoffe. Falls eine „Unfallsituation“ eingetreten ist, liefern die Ergebnisse aus gut durchdachten Carry-over Versuchen eine verlässliche, wissenschaftlich fundierte Basis für Risikoerfassung, -bewertung und -management.

*Dr. Karl-Heinz Schwind, Bundesanstalt für Fleischforschung, Institut für Chemie und Physik, E.-C.-Baumann-Str. 20, 95326 Kulmbach*

