

## **NICHTS DRIN VERLOREN –**

### **FORSCHUNGSPROJEKT „PAK IN GUMMIMATTEN“**

Chemisch gesehen sind polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe (PAK) organische Verbindungen, die aus mindestens zwei verbundenen aromatischen Ringsystemen bestehen, die in einer Ebene liegen. Nur mit dieser Definition kann ein Nicht-Chemiker in der Regel nicht viel anfangen. Wenn man jedoch den einfachsten Vertreter Naphthalin (Bild 1) erwähnt, hat jeder sofort den typischen Geruch von Mottenkugeln in der Nase. Entscheidend ist die ringförmige Molekülstruktur mit sich abwechselnden Einfach- und Doppelbindungen, die aber über das gesamte System verschmiert und nicht mehr voneinander unterscheidbar sind. Der Name stammt vom aromatischen Geruch der zuerst entdeckten Verbindungen dieser Stoffklasse. Während Naphthalin heute weniger in Mottenkugeln als vielmehr als Rohstoff für Farbstoffe und Insektizide verwendet wird, finden einige PAK vor allem als Weichmacher in Kunststoffen Verwendung. Vom Menschen verursachte unvollständige Verbrennungsprozesse organischen Materials gelten als Hauptquelle der überall auf der Welt nachweisbaren PAK-Verbindungen. Da sie auch bei der Rußproduktion entstehen können, sind sie in schwarz gefärbten Weichkunststoffen und Gummiprodukten wie Autoreifen oder eben auch Bodenbelägen für die Tierhaltung zu finden.

### **Gesundheits- und umweltgefährdend**

Bereits seit den 1980er-Jahren sind die PAK zunehmend in Verruf geraten. Unter den mehreren hundert Verbindungen sind die PAK, die nachweislich krebserregend wirken, besonders besorgniserregend. Einzelne verändern auch das Erbgut oder gefährden die Fortpflanzung. Im direkten Kontakt entfetten PAK die Haut und führen so zu Hautentzündungen. Besonders tückisch ist, dass PAK – neben der Aufnahme über Mund oder Lunge – schon beim normalen Gebrauch der Produkte über die Haut in den Körper aufgenommen werden können.

## Gefahr durch PAK in Stallmatten?

Aufgrund der zunehmenden Berichte über die möglichen gesundheitlichen Folgen einer PAK-Exposition hat das DLG-Testzentrum auch eine mögliche Gefährdung von Nutztieren wie Rindern, Schweinen und Pferden durch PAK in Stallgummimatten in Betracht gezogen und beim Fraunhofer-Institut für Verfahrenstechnik und Verpackung (Fraunhofer IVV), Freising, eine umfassende Studie zu diesem Thema in Auftrag gegeben. Es sollte geklärt werden, ob

1. Stallmatten eine erhöhte PAK-Belastung aufweisen,
2. beim Einsatz von Stallmatten möglicherweise ein unerwünschter Übergang (Migration) von PAK in das Nutztier stattfindet, wie dies am Menschen beispielsweise bei Fahrrad- oder Koffergriffen nachgewiesen worden war,
3. es darüber hinaus möglicherweise zu einem unerwünschten Übergang von PAK in die Milch als Lebensmittel bzw. in das Blut der Nutztiere kommt.

Um das Potenzial einer Migration der chemischen Verbindungen in Stallmatten zu bestimmen, wurde zunächst der PAK-Gehalt der Stallmatten analysiert. Danach wurden Migrationsexperimente durchgeführt. Dazu wurde ein Adsorptionsmittel auf eine definierte, von der Euterkontaktfläche beim Liegen (Bild 2) abgeleitete Fläche der Mattenmuster aufgetragen. Nach einer Kontaktzeit von 24 Stunden bzw. zehn Tagen bei einer konstanten Temperatur von 40 Grad Celsius wurde das Adsorptionsmittel entfernt und die Gehalte von 17 verschiedenen PAK bestimmt. Die gleiche Analyse wurde bei verschiedenen Blut- und Milchproben von Tieren durchgeführt, die eine gewisse Zeit auf im Stall eingebauten Gummimatten gelegen hatten. Ein Übergang von PAK in Milch oder Blut war nicht zu beobachten.

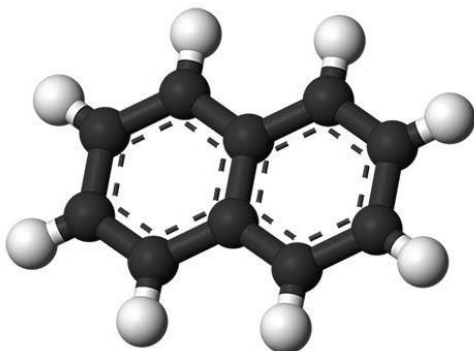


Bild 1: Naphthalin im 3D-Modell, Kohlenstoffatome schwarz, Wasserstoffatome weiß dargestellt. Quelle: Wikipedia

## Methode und Richtwerte entwickelt, Marktstudie in Arbeit

Die Untersuchungsergebnisse zeigen, dass die entwickelte Methode geeignet ist, um die Migration von PAK aus Stallmatten zu bestimmen. Da die Verbindungen nachgewiesen nicht über die Haut in die Milch bzw. das Blut übergehen, stehen hier das Wohl der Tiere und der Schutz des Verbrauchers im Mittelpunkt. Deshalb wurde zum Ende des Projekts aus den Ergebnissen jeweils ein Migrationsrichtwert für die beiden wichtigsten Gruppen von PAK-Verbindungen in Stallmatten entwickelt, die später die Grundlage für eine DLG-Prüfung mit Audit des Herstellungsprozesses zum Erhalt eines DLG-Qualitätssiegels werden sollen:

Dies sind zum einen 15 PAK plus Benzo(c)fluoren, bei denen der wissenschaftliche Lebensmittelausschuss der EU-Kommission (SCF) zum Schluss gekommen ist, dass diese mit großer Wahrscheinlichkeit erbgutverändernd und krebserregend sind (15+1 EU SCFPAK). Hinzu kommt eine zweite Gruppe von acht PAK-Verbindungen, deren Maximalgehalte in Erzeugnissen in der EU bereits über einen Anhang zur REACH-Verordnung gesetzlich geregelt sind (8 EU REACH-PAK). In einer aktuell laufenden Marktstudie mit Stallmatten aus verschiedenen Herkunftsländern und unterschiedlichen Preissegmenten soll nun die PAK-Migration von derzeit am Markt verfügbaren Produkten ermittelt werden.

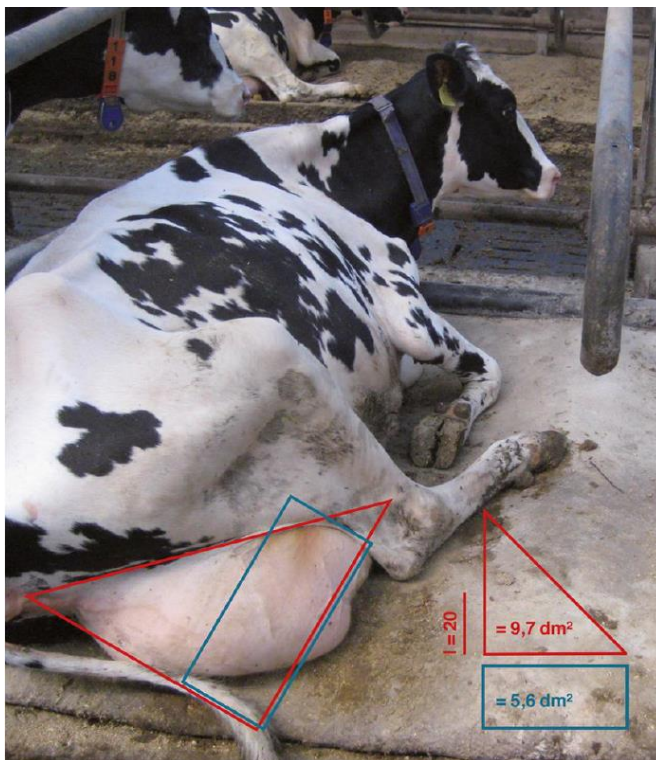


Bild 2: Verwinkelt: So wird die Euterkontakfläche einer Milchkuh berechnet. Foto: DLG

## NOTHING LOST IN IT –

### RESEARCH PROJECT "PAH IN RUBBER MATS"

Chemically, polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) are organic compounds that consist of at least two connected aromatic ring systems that are in-plane. Only with this definition, a non-chemist usually cannot do much. However, if you mention the simplest of naphthalene (Figure 1), everyone immediately has the typical smell of mothballs in their noses. Decisive is the ring-shaped molecular structure with alternating single and double bonds, which however smear over the entire system and are no longer distinguishable from each other. The name comes from the aromatic smell of the first discovered compounds of this class. While naphthalene is used less in mothballs today than as a raw material for dyes and insecticides, some PAHs are mainly used as plasticisers in plastics. Man-made incomplete combustion processes of organic matter are considered to be the major source of detectable PAH compounds throughout the world. Since they can also be produced during the production of soot, they can be found in black-colored soft plastics and rubber products such as car tires or floor coverings for animal husbandry.

### Harmful to health and the environment

Since the 1980s, the PAHs have increasingly fallen into disrepute. Of the several hundred compounds, PAHs, which have been shown to be carcinogenic, are of particular concern. Individuals also alter the genome or endanger the reproduction. In direct contact, PAHs degrease the skin, leading to skin inflammation. It is particularly treacherous that PAHs - in addition to absorption via the mouth or lungs - can be absorbed into the body via the skin during normal use of the products.

### Danger by PAH in stable mats?

Due to increasing reports on the possible health effects of PAH exposure, the DLG Test Center also considered potential endangering of livestock such as cattle, pigs and horses by PAH in stable rubber mats and at the Fraunhofer Institute for Process Engineering and Packaging (Fraunhofer IVV), Freising, commissioned a comprehensive study on this topic. It should be clarified whether

1. stable mats have an increased PAH load
2. the use of stable mats may lead to an unwanted transfer (migration) of PAH into the farm animal, as has been proven in humans, for example with bicycle or suitcase handles
3. there may also be an undesirable transfer of PAHs into milk as food or into the blood of farmed animals.

In order to determine the potential of a migration of the chemical compounds in stable mats, first the PAH content of the stable mats was analyzed. Thereafter, migration experiments were carried out. For this purpose, an adsorbent was applied to a defined area of the mat patterns derived from the udder contact area while lying down (Figure 2). After a contact time of 24 hours or ten days at a constant temperature of 40 degrees Celsius, the adsorbent was removed and the contents of 17 different PAHs determined. The same analysis was carried out on various blood and milk samples from animals that had lain for some time on rubber mats installed in the stable. A transition from PAH to milk or blood was not observed.

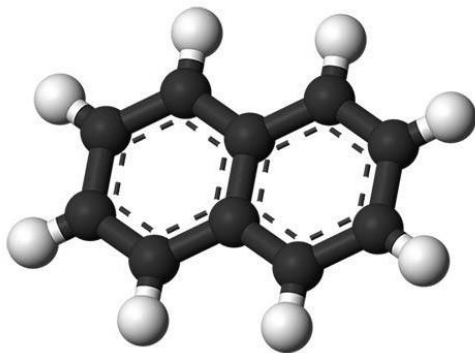


Figure 1: Naphthalene in the 3D model, carbon atoms black, hydrogen atoms shown in white. Source: Wikipedia

## Method and benchmarks developed, market study in progress

The study results show that the developed method is suitable for determining the migration of PAH from stable mats. Since the compounds do not pass over the skin into the milk or the blood, the welfare of the animals and the protection of the consumer take center stage. Therefore, at the end of the project, a migration benchmark for the two most important groups of PAH compounds in stable mats was developed, which will later become the basis for a DLG audit with an audit of the manufacturing process to obtain a DLG quality seal:

These include 15 PAHs plus benzo (c) fluorene, which the Scientific Committee on Food of the European Commission (SCF) has come to believe are likely to be mutagenic and carcinogenic (15 + 1 EU SCFPAKs). In addition, there is a second group of eight PAH compounds, the maximum levels of which in EU products are already regulated by an annex to the REACH Regulation (8 EU REACH-PACs). In a current market study with stable mats from different countries of origin and different price segments, the PAH migration of products currently available on the market is to be determined.

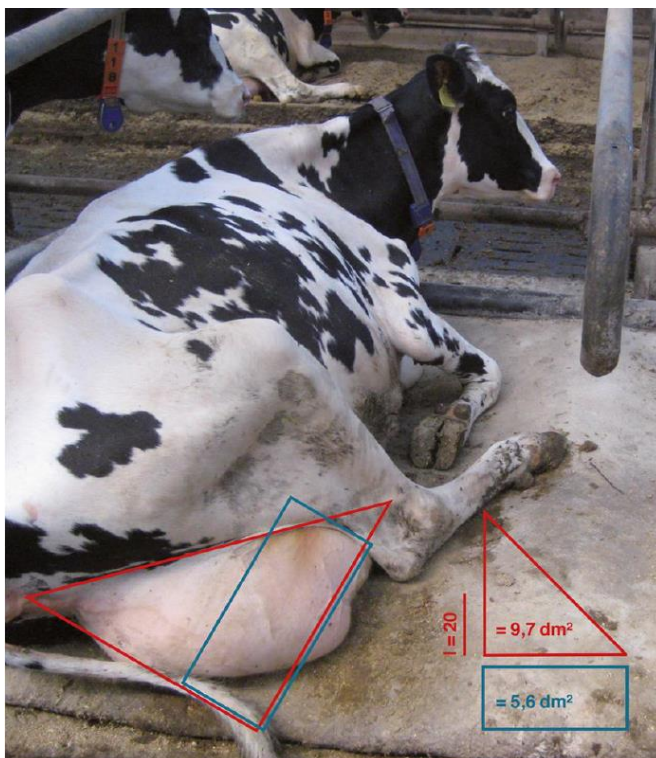


Figure 2: Angled: How to calculate the udder contact surface of a dairy cow. Photo: DLG