

9. Pflanzenkohle für den Einsatz in der Tierfütterung

Pflanzenkohle ist ein traditioneller Futterzusatzstoff, der häufig bei Verdauungsstörungen von Nutztieren eingesetzt wurde. Erst seit einigen Jahren wird Pflanzenkohle vermehrt auch im täglichen Mischfutter eingesetzt. Der Einsatz von Pflanzenkohle als Futtermittel ist nach der EU-Futtermittelverordnung [10] zugelassen. Die Listung als Einzelfuttermittel in der deutschen Positivliste steht noch aus [11]. Entsprechend der Richtlinie 2002/32/EG vom 7. Mai 2002 über unerwünschte Stoffe in der Tierernährung [12] sowie der Verordnung (EG) Nr. 396/2005 über Pestizide-Rückstände [13] gelten für den Einsatz von Pflanzenkohle als Futtermittel gegenüber dem Einsatz als Bodenzusatz andere bzw. zusätzliche Grenzwerte. Im Folgenden werden die zusätzlich zum EBC-Zertifikat zu erhebenden Parameter für die EBC-Zertifizierung von Pflanzenkohle als Tierfuttermittel spezifiziert.

Die jeweils zulässigen Prüfverfahren sowie die analytischen Methoden für die einzelnen Parameter sind in Kapitel 14 detailliert.

9.1 Vorbedingung - EBC Premiumqualität

Pflanzenkohle kann nur dann als EBC-Futterkohle zertifiziert werden, sofern sämtliche Bedingungen für EBC Premiumqualität erfüllt sind und der Produktionsstandort entsprechend zertifiziert wurde.

9.2 Biomasse – nur Pflanzenkohle aus naturbelassenem Holz ist zugelassen

Auch wenn mittlerweile ein Vielzahl wissenschaftlicher Studien positive Effekte auf die Tiergesundheit und -haltung nachweisen [14–17], gibt es bisher kaum Untersuchungen über spezifische Wirkungen verschiedenartiger Pflanzenkohlen und insbesondere Pflanzenkohlequalitäten auf die Verdauungsaktivitäten und das Tierwohl im Allgemeinen. Es liegen langjährige Erfahrungen beim Einsatz von Holzkohle und Aktivkohle vor, nicht aber von Pflanzenkohlen aus anderen Biomassen mit höheren Aschegehalten wie z.B. Stroh, Trester oder Grünschnitt. Es kann zum heutigen Zeitpunkt daher nicht sicher ausgeschlossen werden, dass stärker aschehaltige Pflanzenkohlen aus nicht holzartigen Biomassen bei langfristigem Einsatz negative Auswirkungen auf die Tiergesundheit haben, auch wenn dies als eher unwahrscheinlich zu betrachten ist. Auf Grundlage des Vorsorgeprinzips wird folglich momentan nur Pflanzenkohle aus naturbelassenem, unbehandeltem Stammholz für den Einsatz als Tierfuttermittel zugelassen.

9.3 Kohlenstoffgehalt > 80% der Trockensubstanz

Der Kohlenstoffgehalt von Pflanzenkohle für den Einsatz als Futtermittel muss mindestens 80% der Trockensubstanz betragen.

9.4 Schwermetalle

Nach der EU Futtermittelverordnung müssen die Gehalte der Schwermetalle Arsen, Blei, Cadmium und Quecksilber angegeben werden. Deren Grenzwerte unterscheiden sich für Futtermittel von denen für EBC-Premiumqualität. Für den Einsatz von Pflanzenkohle als Futtermittel gelten folgende Grenzwerte auf einer Basis von 88% des Trockenmassegehaltes

der Pflanzenkohle: Arsen: 2 mg kg⁻¹, Blei: 10 mg kg⁻¹, Cadmium 1 mg kg⁻¹ und Quecksilber: 0.1 mg kg⁻¹.

9.5 Benzo-a-pyren < 25 µg/kg

Zusätzlich zu den PAK-Grenzwerten für EBC Premium-Qualität (4 mg PAK16 kg⁻¹), gilt für Pflanzenkohle für die Tierfütterung der spezifische Referenz-Grenzwert für karzinogene PAKs von 25 µg/kg Benzo-a-pyren.

9.6 Dioxine, Furane, Dioxin ähnliche PCB (WHO-PCB) und nicht Dioxin ähnliche PCB (DIN-PCB).

Die EU Futtermittelverordnung schreibt strenge Grenzwerte für polychlorierte-Dioxine, -Furane und PCB vor, die deutlich unterhalb der Grenzwerte der Bodenschutzverordnung liegen. Aus diesem Grund muss (1) jede Charge von Pflanzenkohlen für Futtermittel auf diese Stoffe analysiert werden, und (2) muss das zulässige Prüfverfahren eine niedrigere Nachweisgrenze aufweisen. Es gelten hier folglich spezielle Prüfverfahren und Grenzwerte für Pflanzenkohle zum Einsatz als Futtermittel.

Für PCDD/PCDF gilt ein Auslösewert von 0,5 ng TE kg⁻¹ bei 88%TS und ein Grenzwert von 0,75 ng TE kg⁻¹ bei 88%TS. Für dl-PCB gilt ein Auslösewert von 0,35 ng TE kg⁻¹ bei 88% TS.

Für PCDD/PCDF + dl-PCB gilt der Grenzwert 1,25 ng TE kg⁻¹ bei 88% TS. Für die Summe 6 der DIN PCB gilt ein Grenzwert von 10 µg TE kg⁻¹ bei 88%TS.

9.7 Fluor < 150 mg kg⁻¹ (88% TS)

Fluorsalze sind bei Pyrolysebedingungen in der Regel flüchtig und werden in Pflanzenkohlen kaum in nennenswerten Konzentrationen auftreten. Aufgrund der EU Futtermittelverordnung ist die Analyse jedoch standardmässig vorgeschrieben.

9.8 Trockensubstanz, Rohasche, Salzsäureunlösliche Asche

Die Angabe von Trockensubstanz, Rohaschegehalt und HCl-unlöslicher Asche sind vorgeschriebene Standardwerte der EU Futtermittelverordnung und müssen auf dem Lieferschein angegeben werden. Der Gehalt der Aschen muss durch Verbrennung bei 550°C ermittelt und auf einer Basis von 88% Trockensubstanzgehalt angegeben werden.

9.9 Rohprotein, Rohfaser, Rohfett

Die Angabe der Rohprotein-, Rohfaser- und Rohfettgehalte sind vorgeschriebene Standardwerte der Futtermittelverordnung. Rohprotein, Rohfaser und Rohfett werden im Verlauf der vollständigen Pyrolyse komplett zersetzt und sind folglich in Pflanzenkohle nicht mehr vorhanden. Eine Pflanzenkohle gilt als vollständig pyrolysiert, sofern das H/Corg < 0.7 ist. Ist das H/Corg- Verhältnis nach EBC-Premiumqualität kleiner als 0,7, erübrigt sich die Analyse von Rohprotein, Rohfaser und Rohfett, deren Gehalte dann per Definition als 0 g kg⁻¹ angegeben werden. Die Angaben sind verpflichtend und müssen dem Lieferschein beigelegt werden.

14. Analytische Parameter für EBC-Futter

Spurenmehalle

nach VDLUFA III oder DIN EN ISO17294-2

As, Pb, Cd: VDLUFA VII 2.2.1 (Aufschluss); VDLUFA III 17.2.2; DIN EN ISO17294-2 (E29); DIN EN ISO 11885(E22) (Messungen); Hg: VDLUFA VII 2.2.1 (Aufschluss); VDLUFA III 17.4.3; DIN EN 13506; EN 12338 (Messung)

0,1 g bis 1 g des getrockneten, gemahlenden und homogenisierten Materials werden in einen Kunststoffbecher (PTFE, PFA) oder Quarzbecher für die Mikrowelle eingewogen. Nach Zugabe von 65%iger Salpetersäure im Verhältnis 1+5 (Einwaage+Säure) und nach Zugabe von 30%igem Wasserstoffperoxid im Verhältnis 1+2,5 bis 1+10 (Einwaage+Wasserstoffperoxid) wird bei der für das System maximal zulässigen Temperatur aufgeschlossen (in der Regel 190°C). Aufheizphase: 15 min; Haltezeit: 30 min.

Nach dem Abkühlen wird quantitativ in ein Polypropylengefäß mit Volumenmarkierung überführt und mit 0,1 M Salpetersäure bis zur Marke aufgefüllt. Die Messung erfolgt mit ICP-MS oder ICP-OES. Beim Quecksilber werden Kaltdampf-AAS oder Atomfluoreszenzspektrometrie eingesetzt.

Benzo-A-Pyren für EBC-Futter

nach DIN ISO 13877 oder VDLUFA VII 3.3.3.2 (abweichend mit Toluolextraktion).

Das Material wird zerkleinert (<1 mm) und bei maximal 35°C getrocknet. 10 g Probe werden mittels Soxhletextraktion 6 h mit Toluol unter Zugabe von geeigneten internen Standards extrahiert. Alternativ kann eine ASE Extraktion verwendet werden. Der Extrakt wird aufkonzentriert und entsprechend DIN ISO 13877 oder VDLUFA VII 3.3.3.2 mit Säulenchromatographie gereinigt. Die Messung und Quantifizierung des gereinigten Extraktes kann mit HPLC-FLD oder GC+Massenspektrometrie erfolgen. Geeignet sind MSD, MS/MS-, HRMS- oder TOF-Geräte.

PCB

nach VDLUFA VII 3.3.2.2 (DIN-PCB; Heißextraktion, GC-MS)

Das Material wird zu Pulver (<1 mm) zerkleinert und bei maximal 35°C im Trockenschrank getrocknet. Alternativ kann chemisch oder durch Gefriertrocknung getrocknet werden. 5-10 g Probe werden mittels Soxhletextraktion 6 h mit Toluol unter Zugabe von geeigneten internen Standards extrahiert. Alternativ kann eine ASE Extraktion verwendet werden. Der Extrakt wird aufkonzentriert und entsprechend VDLUFA VII 3.3.2.2 mit Kieselgel-Säulenchromatographie gereinigt. Die Messung und Quantifizierung des gereinigten Extraktes erfolgt mit GC-MS oder GC-ECD.

PCDD/PCDF/coplanare PCB**nach VDLUFA VII 3.3.2.4 (PCDD+PCDF+ coplanare PCB; GC-HRMS)**

Das Material wird zu Pulver (<1 mm) zerkleinert und bei maximal 35°C im Trockenschrank getrocknet. Alternativ kann gefriergetrocknet werden. 2 g Probenmaterial werden nach Zugabe isotoopenmarkierter Standards 20 h mit Toluol im Soxhlet extrahiert. Alternativ können spezielle Heissextraktoren wie die ASE eingesetzt werden. Nach Aufkonzentrierung wird der Extrakt nach VDLUFA Methode VII 3.3.2.4 durch mehrfache Säulenchromatographie gereinigt und kann in verschiedene Fraktionen unterteilt werden. An dieser Stelle ist auch eine Gewinnung der DIN-PCB Fraktion möglich. Zuletzt erfolgt die Messung der Komponenten mit GC-HRMS.

Carbon**Testmethode: DIN 51732**

Verwendung von TruSpec CHN (Hersteller: Leco)

Die Probe (80-100 mg der vorgetrockneten und zerkleinerten Probe) wird auf 0,1 % (relativ) direkt in eine Zinn-Kapsel eingewogen und diese verschlossen. Analyse der Messprobe im Gerät. Angabe des Kohlenstoffgehaltes, des Wasserstoffgehalt und des Stickstoffgehaltes in Massenprozent.

Fluor**Testmethode: VDLUFA VII 2.2.1**

Das getrocknete und gemahlene Material wird verascht und mit Natriumhydroxid aufgeschlossen. Der erkaltete Aufschluss wird in Salzsäure unter Zugabe eines Komplexbildners (TISAB) gelöst. Anschließend wird ein pH-Wert von 5,5 eingestellt und der Fluoridgehalt mittels einer ionensensitiven Elektrode ermittelt.

Trockensubstanz**Testmethode: DIN 51718; VDLUFA III 3.1;**

Mindestens 50 g der Probe werden entnommen und soweit erforderlich, unter Vermeidung von Feuchtigkeitsänderungen zerkleinert. 5 g Kohle werden auf 1 mg genau eingewogen und bei 103°C 4 h getrocknet. Nach dem Beladen des Ofens beginnt die Trocknungszeit erst nach genauem Erreichen der 103°C. Nach dem Abkühlen im Exsiccator wird auf 1 mg genau zurückgewogen.

Rohasche**analog to DIN 51719, VDLUFA III 8.1; HCl-insoluble ash: VDLUFA III 8.2**

Etwa 5 g Probe werden auf 1 mg genau in eine geglühte und tarierte Veraschungsschale eingewogen. Die Schale wird in einen Muffelofen gebracht und bei 550°C±5°C so lange belassen, bis keine Kohlepartikel mehr zu erkennen sind. Nach Abkühlung im Exsiccator wird auf 1 mg zurückgewogen. Bei schwierigen

Proben erfolgt eine Ammoniumnitratbehandlung entsprechend Methode VDLUFA 8.1.

Quellen

1. Europäische Kommission. Amtsblatt der Europäischen Union L 159 / 25 VERORDNUNG (EU) Nr . 575 / 2011 DER KOMMISSION vom 16 . Juni 2011 zum Katalog der Einzelfuttermittel gestützt auf den Vertrag über die Arbeitsweise der Europäischen Union , gestützt auf die Verordnung (EG) N. **2011**, 25–65.
2. Positivliste für Einzelfuttermittel. **2014**.
3. EU-Parlament. Richtlinie 2002/32/EG DES EUROPÄISCHEN PARLAMENTS UND DES RATES vom 7. Mai 2002 über unerwünschte Stoffe in der Tierernährung <http://eur-lex.europa.eu/legal-content/DE/TXT/?uri=CELEX%3A32002L0032> (accessed May 9, 2016).
4. EU-Parlament,. Verordnung (EG) Nr. 396/2005 des Europäischen Parlaments und des Rates vom 23. Februar 2005 über Höchstgehalte an Pestizidrückständen in oder auf Lebens- und Futtermitteln pflanzlichen und tierischen Ursprungs und zur Änderung der Richtlinie 91/414/EWG de <http://eur-lex.europa.eu/legal-content/DE/TXT/?uri=URISERV%3A121289> (accessed May 9, 2016).
5. Gerlach, H.; Gerlach, A.; Schrödl, W.; Schottdorf, B.; Haufe, S.; Helm, H.; Shehata, A.; Krüger, M. Oral Application of Charcoal and Humic acids to Dairy Cows Influences Clostridium botulinum Blood Serum Antibody Level and Glyphosate Excretion in Urine. **2014**, 4.
6. Gerlach, A.; Schmidt, H. P. Pflanzenkohle in der Rinderhaltung. *Ithaka J.* **2012**.
7. Erickson, P. S.; Whitehouse, N. L.; Dunn, M. L. Activated carbon supplementation of dairy cow diets : Effects on apparent total- tract nutrient digestibility and. **2011**, 27, 428–434.
8. Joseph, S.; Pow, D.; Dawson, K.; Mitchell, D. R. G.; Rawal, A.; Hook, J.; Taherymoosavi, S.; Zwieter, L. V. A. N.; Rust, J.; Donne, S.; Munroe, P.; Pace, B.; Graber, E.; Thomas, T.; Nielsen, S.; Ye, J.; Lin, Y. Feeding Biochar to Cows : An Innovative Solution for Improving Soil Fertility and Farm Productivity. **2015**, 25, 666–679.