

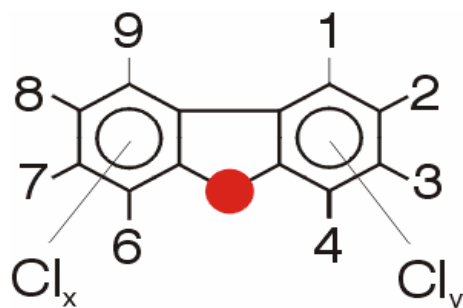
Dr. Stephan Hamm



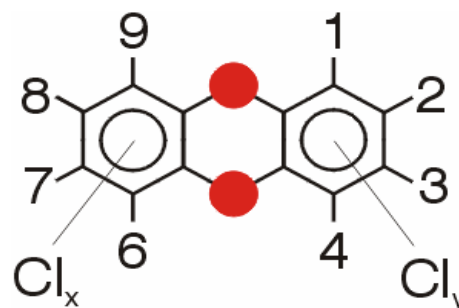
“Erweiterung der Dioxin-TEQ Betrachtung um dioxinähnliche PCB”

Vortrag im Rahmen der Berliner Immissionsschutz-Konferenz
Thema Messtechnik, Berlin, 22 November 2011





PCDF
Polychlorierte Dibenzofurane



PCDD
Polychlorierte Dibenzo(p)dioxine

$$x = 0 - 4; y = 0 - 4; 1 \leq x + y \leq 8$$

Homologue group of PCDF/Ds	Number of Chlorine atoms	Number of PCDF Isomers (2,3,7,8-subst. Congeners)	Number of PCDD Isomers (2,3,7,8-subst. Congeners)
MonoCDF/Ds	1	4 (-)	2 (-)
DiCDF/Ds	2	16 (-)	10 (-)
TriCDF/Ds	3	28 (-)	14 (-)
TetraCDF/Ds	4	38 (1)	22 (1)
PentaCDF/Ds	5	28 (2)	14 (1)
HexaCDF/Ds	6	16 (4)	10 (3)
HeptaCDF/Ds	7	4 (2)	2 (1)
OctaCDF/Ds	8	1 (1)	1 (1)
	Congeners	135 (10)	75 (7)

Anzahl möglicher
Isomere (Kongenerere)
pro Chlorierungsgrad

7 polychlorierte Dibenzo(p)dioxine (PCDD)
2378-TetraCDD
12378-PentaCDD
123478-HexaCDD
123678-HexaCDD
123789-HexaCDD
1234678-HeptaCDD
12346789-OctaCDD

10 polychlorierte Dibenzofurane (PCDF)
2378-TetraCDF
12378-PentaCDF
23478-PentaCDF
123478-HexaCDF
123678-HexaCDF
123789-HexaCDF
234678-HexaCDF
1234678-HeptaCDF
1234789-HeptaCDF
12346789-OctaCDF

Wirkmechanismus der PCDD/F am Beispiel 2378-TCDD (1)

Die toxische Wirkung der PCDD/F beruht auf der Eigenschaft als Ligand an den sog. Ah-Rezeptor binden zu können

Ah-Rezeptor = Arylhydrocarbon Rezeptor (Dioxin-Rezeptor)

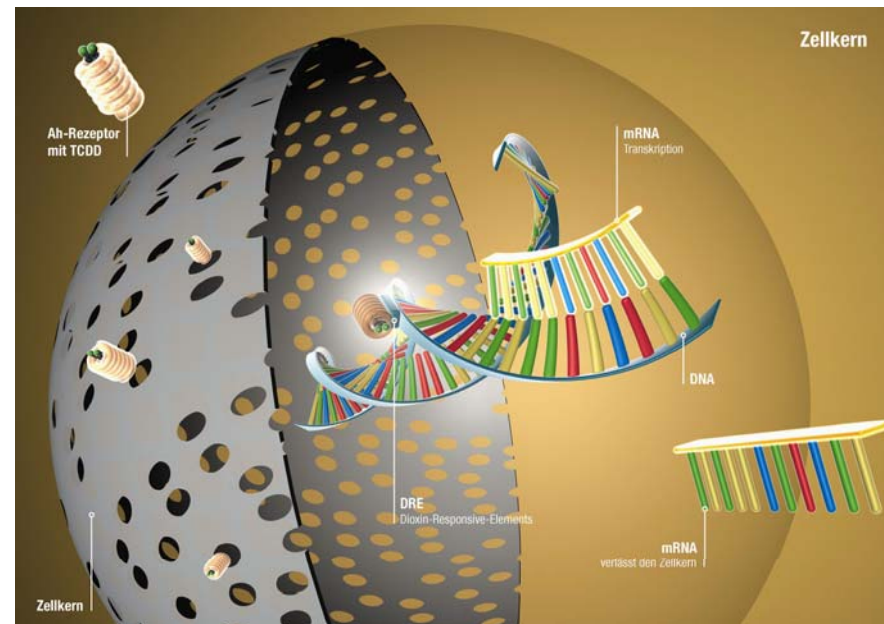
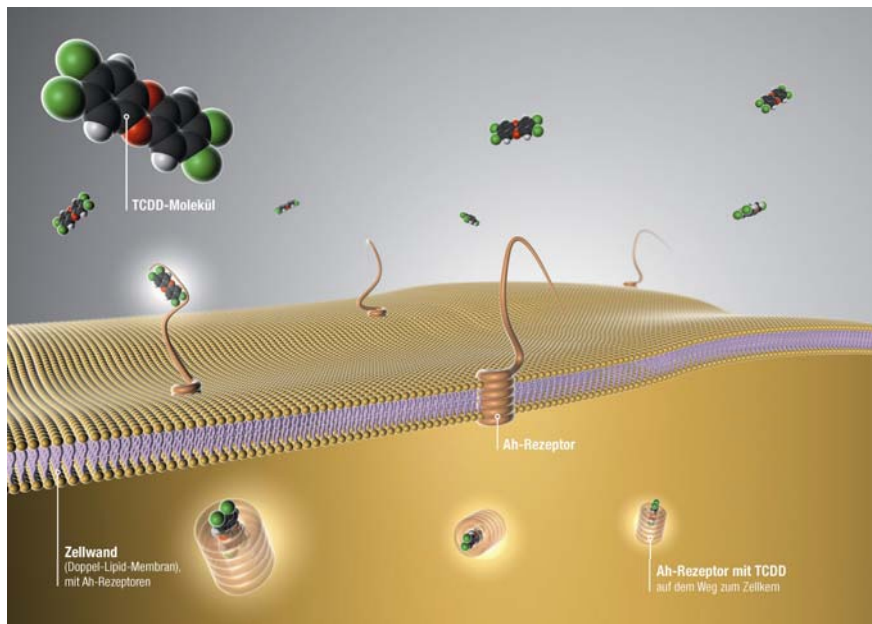
Die höchste Bindungsaktivität haben die 2378-substituierten planaren Dioxin und Furan Kongenere (z.B. 2378-TCDD)

Nach Bindung der PCDD/F und Aktivierung des Substrat-Rezeptor-Komplexes dringt dieser in den Zellkern ein

Im Zellkern dockt der Komplex an eine von vielen dioxinempfindlichen Bindungsstellen der DNA, den sog.

DRE = Dioxin-Response-Elements

Die DNA wird daraufhin durch messenger-RNA (m-RNA) an bestimmten Stellen abgelesen ("Transskription"). Die m-RNA trägt die Information für ein Genprodukt in das Cytoplasma



Wirkmechanismus der PCDD/F am Beispiel 2378-TCDD (2)

Die transkribierten mRNAs bewirken im Cytosol der Zelle, die Bildung verschiedener Proteine und Enzyme, die zu einer Vielzahl von biologischen Effekten führen

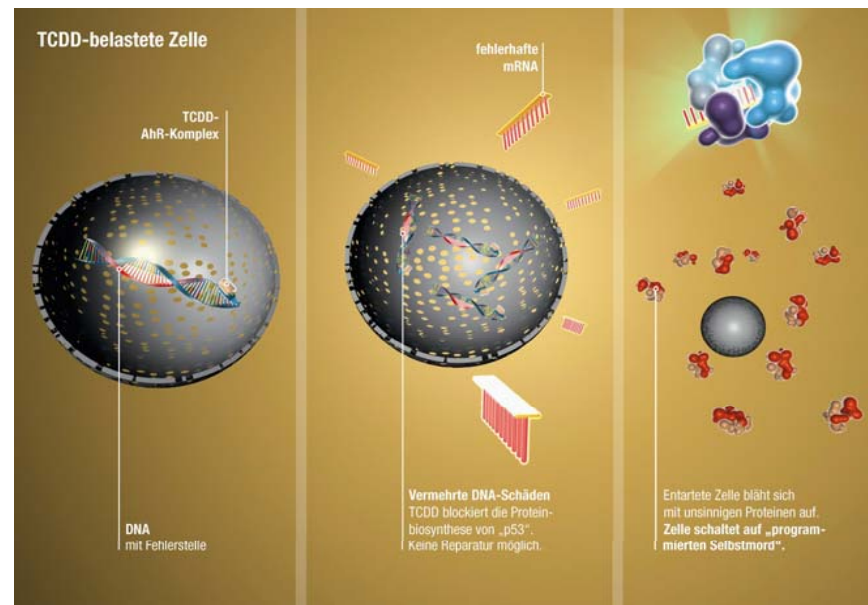
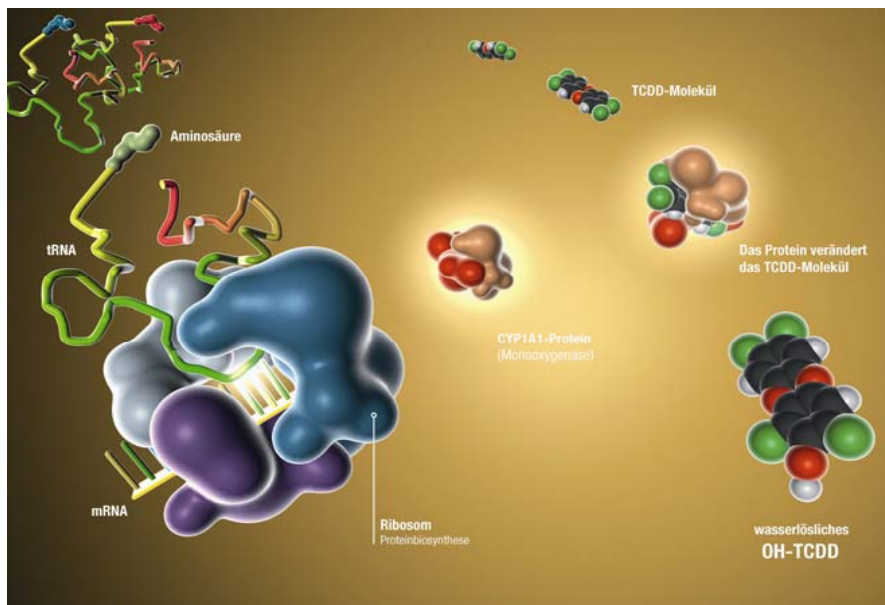
Insbesondere wird spezifisch das für den Fremdstoffabbau zuständige CYP1A-Protein (Cytochrom P₄₅₀-abhängige Monooxygenasen) neu gebildet (Biomarkerfunktion)

2378-TCDD ist der stärkste bekannte Induktor für CYP1A
Der Abbau von TCDD verläuft über einen Cl-shift und anschließender Hydroxylierung; Abbau ist beim Menschen extrem langsam, d.h. TCDD ist im Körper "persistent"

DNA-Schäden werden in normalen Zellen durch das sog. p53-Protein erkannt und eine Reparatur veranlasst.

Das AhR-gebundene TCDD an der DNA kann die Reparatur-Gene blockieren und verhindert somit die Reparatur einer defekten DNA, oder anders gesagt: TCDD unterdrückt die natürliche Immunreaktion !

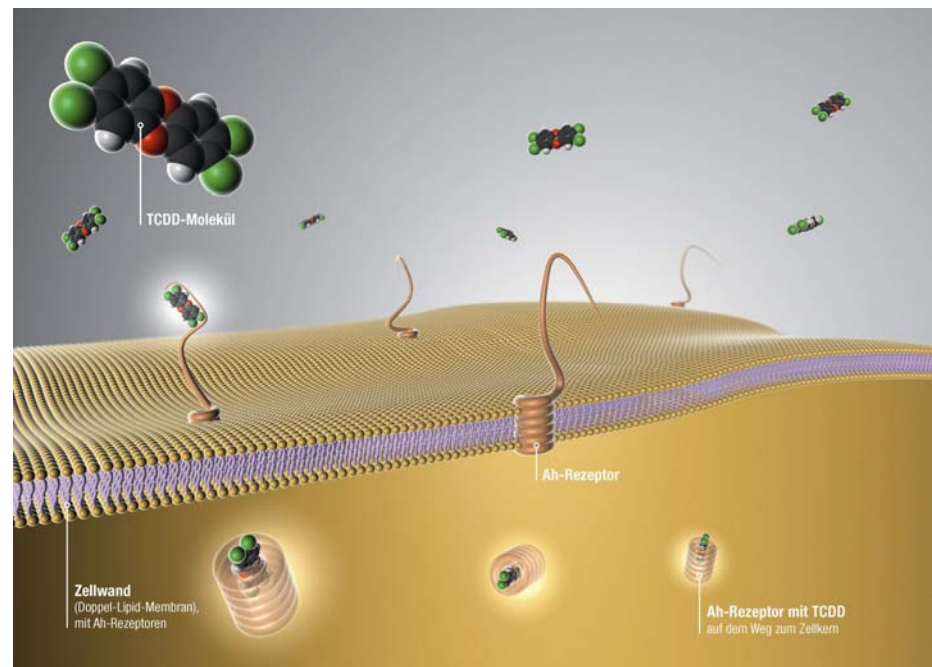
Nun schalten die Zellen auf den programmierten Selbstmord, aber das AhR gebundenes TCDD blockiert den Auslöser und aus einer entarteten Zelle kann ein Tumor und letztendlich Krebs entstehen.

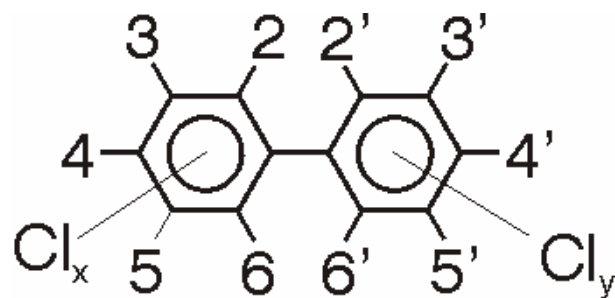


Einige toxikologische und ökotoxikologische Aspekte der „Dioxine“

- Das 2,3,7,8-Tetrachlordibenzo(p)dioxin (TCDD, Seveso Dioxin) gilt allgemein als eine der toxischsten jemals synthetisierten Verbindungen (auch natürlich vorkommend)
Akute Toxizität: KCN 10.000 x < **TCDD** 10.000 x < Tetanus-Toxin (LD50)
- **Chronische Toxizität:** Als Folge andauernder Einwirkung geringer PCDD/F Dosen werden beim Menschen verschiedene Effekte beobachtet: Beeinträchtigung des Immunsystems und des Hormonhaushalts, reproduktionstoxische Wirkung, krebserzeugende Wirkung (TCDD)
- Dioxine sind auf Grund ihrer ungewöhnlich hohen chemischen und biologischen Stabilität als **persistent** einzustufen (—> PCDD/F und PCB gehören zu den sog. **POPs** "Persistent Organic Pollutants") und haben wegen ihrer geringen Wasserlöslichkeit und hohen Lipophilie ein großes Potenzial zur **Bioakkumulation** und **Biomagnifikation**
- Mensch, Säugetiere und Fisch akkumulieren „Dioxine“ vornehmlich in der **Leber** und im **Fettgewebe**. Beim Menschen erfolgt die Aufnahme der „Dioxine“ zu **ca. 95 % über die Nahrung**. Die Hauptquelle sind tierische Nahrungsmittel wie Fisch, Eier, Milch oder Käse
- Das Europäische „Scientific Committee on Food“ (SCF) hat 2001 für eine tolerable wöchentliche Aufnahme von "Dioxinen" einen **TWI von 14 pg TEQ/kg Körpergewicht** formuliert
- In 2002 war laut SCF davon auszugehen, dass noch ein beträchtlicher Teil der europäischen Bevölkerung den **TWI-Wert überschreitet**. Daraus resultierte eine stringente europäische Gesetzgebung zur **Begrenzung der „Dioxine“ in Lebensmitteln und Futtermitteln**. Aktuell kann nach dem Bundesinstitut für Risikobewertung (**BfR**) für Deutschland von einer täglichen oralen Aufnahme von 1 -2 pg TEQ/kg Körpergewicht und Tag ausgegangen werden

- Können weitere Umweltkontaminanten an den Ah-Rezeptor binden und damit ebenfalls das toxische Wirkprofil der Dioxine/Furane entfalten ?
- Wenn ja, wie ist deren Relevanz im Verhältnis zu der durch PCDD/F verursachten Toxizität ?



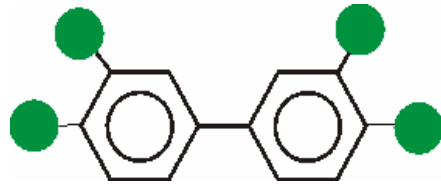


Polychlorierte Biphenyle (PCB) $0 \leq x \leq 5; 0 \leq y \leq 5; 1 \leq x + y \leq 10$

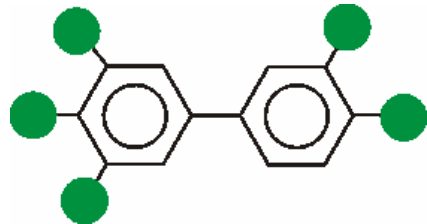
Homologue group	Number of Chlorine atoms (x + y)	Number of possible PCB Isomers (PCB isomers with TEFs)
Monochlorobiphenyls	1	3
Dichlorobiphenyls	2	12
Trichlorobiphenyls	3	24
Tetrachlorobiphenyls	4	42 (2)
Pentachlorobiphenyls	5	46 (5)
Hexachlorobiphenyls	6	42 (4)
Heptachlorobiphenyls	7	24 (1)
Octachlorobiphenyls	8	12
Nonachlorobiphenyls	9	3
Decachlorobiphenyls	10	1
	Congeners	209

Anzahl möglicher
Isomere (Kongenerere)
pro Chlorierungsgrad

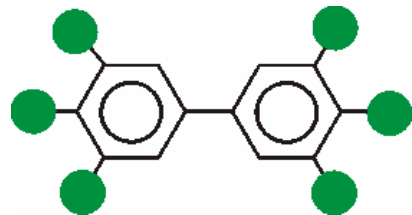
non-ortho PCB bzw. coplanare PCB bzw. dioxinähnliche PCB



PCB # 77 (3,3',4,4'-TetraCB)



PCB # 126 (3,3',4,4',5-PentaCB)



PCB # 169 (3,3',4,4',5,5'-HexaCB)

Dioxinähnliche Polychlorierte Biphenyle (dl-PCB) *	
non-ortho PCB	
PCB 77	3,3',4,4' – Tetrachlorbiphenyl
PCB 81	3,4,4',5 – Tetrachlorbiphenyl
PCB 126	3,3',4,4',5 – Pentachlorbiphenyl
PCB 169	3,3',4,4',5,5' – Hexachlorbiphenyl
mono-ortho PCB	
PCB 105	2,3,3',4,4' – Pentachlorbiphenyl
PCB 114	2,3,4,4',5 – Pentachlorbiphenyl
PCB 118	2,3',4,4',5 – Pentachlorbiphenyl
PCB 123	2',3,4,4',5 – Pentachlorbiphenyl
PCB 156	2,3,3',4,4',5 – Hexachlorbiphenyl
PCB 157	2,3,3',4,4',5' – Hexachlorbiphenyl
PCB 167	2,3',4,4',5,5' – Hexachlorbiphenyl
PCB 189	2,3,3',4,4',5,5' – Heptachlorbiphenyl

* auch WHO-PCB genannt

TE-Faktoren für PCDD/F und dioxinähnliche-PCB

Polychlorierte Dioxine (PCDD)	NATO/ CCMS I-TEF, 1988	WHO-TEF 1997/98	WHO-TEF 2005
2378-TetraCDD	1	1	1
12378-PentaCDD	0,5	1	1
123478-HexaCDD	0,1	0,1	0,1
123678-HexaCDD	0,1	0,1	0,1
123789-HexaCDD	0,1	0,1	0,1
1234678-HeptaCDD	0,01	0,01	0,01
OctaCDD	0,001	0,0001	0,0003
Polychlorierte Furane (PCDF)			
2378-TetraCDF	0,1	0,1	0,1
12378-PentaCDF	0,05	0,05	0,03
23478-PentaCDF	0,5	0,5	0,3
123478-HexaCDF	0,1	0,1	0,1
123678-HexaCDF	0,1	0,1	0,1
123789-HexaCDF	0,1	0,1	0,1
234678-HexaCDF	0,1	0,1	0,1
1234678-HeptaCDF	0,01	0,01	0,01
1234789-HeptaCDF	0,01	0,01	0,01
OctaCDF	0,001	0,0001	0,0003

TEF = Toxizitätsäquivalent-Faktor

Dioxinähnliche Polychlorierte Biphenyle (PCB)	WHO-TEF 1997/98	WHO-TEF 2005
non-ortho PCB		
PCB 77	0,0001	0,0001
PCB 81	0,0001	0,0003
PCB 126	0,1	0,1
PCB 169	0,01	0,03
mono-ortho PCB		
PCB 105	0,0001	0,00003
PCB 114	0,0005	0,00003
PCB 118	0,0001	0,00003
PCB 123	0,0001	0,00003
PCB 156	0,0005	0,00003
PCB 157	0,0005	0,00003
PCB 167	0,00001	0,00003
PCB 189	0,0001	0,00003

Gesamt-TEQ Betrachtung; Beispiel Emission



münster
analytical solutions
gmbh

TEQ = Toxizitätsäquivalent

Polychlorierte Dioxine (PCDD)	WHO-TEF 1997/98	Abgas-Konzentration ng/m ³	TEQ-Konzentration ng TEQ/m ³
2378-TetraCDD	1	0,000263	0,000263
12378-PentaCDD	1	0,000600	0,000600
123478-HexaCDD	0,1	0,000900	0,000900
123678-HexaCDD	0,1	0,00193	0,000193
123789-HexaCDD	0,1	0,00146	0,000146
1234678-HeptaCDD	0,01	0,00923	0,0000923
OctaCDD	0,0001	0,00968	0,00000968
Polychlorierte Furane (PCDF)			
2378-TetraCDF	0,1	0,0153	0,00153
12378-PentaCDF	0,05	0,00686	0,000343
23478-PentaCDF	0,5	0,00678	0,00339
123478-HexaCDF	0,1	0,00754	0,000754
123678-HexaCDF	0,1	0,00389	0,000389
123789-HexaCDF	0,1	0,00051	0,0000513
234678-HexaCDF	0,1	0,00275	0,000275
1234678-HeptaCDF	0,01	0,00930	0,0000930
1234789-HeptaCDF	0,01	< 0,0019	0,0
OctaCDF	0,0001	0,0117	0,00000117
PCDD/F-WHO-TEQ		0,0886	0,00820

Polychlorierte Biphenyle (PCB)	WHO-TEF 1997/98	Abgas-Konzentration ng/m ³	TEQ-Konzentration ng TEQ/m ³
PCB 77	0,0001	0,0903	0,00000903
PCB 81	0,0001	0,0200	0,00000200
PCB 126	0,1	0,0129	0,00129
PCB 169	0,01	< 0,0063	0,0
PCB 105	0,0001	0,119	0,0000119
PCB 114	0,0005	0,0134	0,00000669
PCB 118	0,0001	0,336	0,0000336
PCB 123	0,0001	0,0140	0,00000140
PCB 156	0,0005	0,0254	0,0000127
PCB 157	0,0005	< 0,0125	0,0
PCB 167	0,00001	0,0163	0,000000163
PCB 189	0,0001	< 0,0125	0,0
PCB-WHO-TEQ		0,648	0,00137

Parameter	WHO-TEQ Wert	TEQ-Anteil
PCDD/F-TEQ	0,00820 ng TEQ/m ³	86 %
PCB-TEQ	0,00137 ng TEQ/m ³	14 %
Gesamt-TEQ	0,00957 ng TEQ/m³	100 %

Gesamt-TEQ Betrachtung; Beispiel Fisch

Polychlorierte Dioxine (PCDD)	WHO-TEF 1997/98	Forelle Konzentration pg/g	TEQ-Konzentration pg TEQ/g
2378-TetraCDD	1	0,138	0,138
12378-PentaCDD	1	0,187	0,187
123478-HexaCDD	0,1	0,0088	0,00088
123678-HexaCDD	0,1	0,0597	0,00597
123789-HexaCDD	0,1	0,0072	0,00072
1234678-HeptaCDD	0,01	0,0663	0,000663
OctaCDD	0,0001	0,400	0,000040
Polychlorierte Furane (PCDF)			
2378-TetraCDF	0,1	2,02	0,202
12378-PentaCDF	0,05	0,178	0,00890
23478-PentaCDF	0,5	0,496	0,248
123478-HexaCDF	0,1	0,0198	0,00198
123678-HexaCDF	0,1	0,0287	0,00287
123789-HexaCDF	0,1	< 0,004	0,0
234678-HexaCDF	0,1	0,0264	0,00264
1234678-HeptaCDF	0,01	0,302	0,00302
1234789-HeptaCDF	0,01	< 0,01	0,0
OctaCDF	0,0001	0,0534	0,00000534
PCDD/F-WHO-TEQ		3,99	0,803

TEQ = Toxizitätsäquivalent

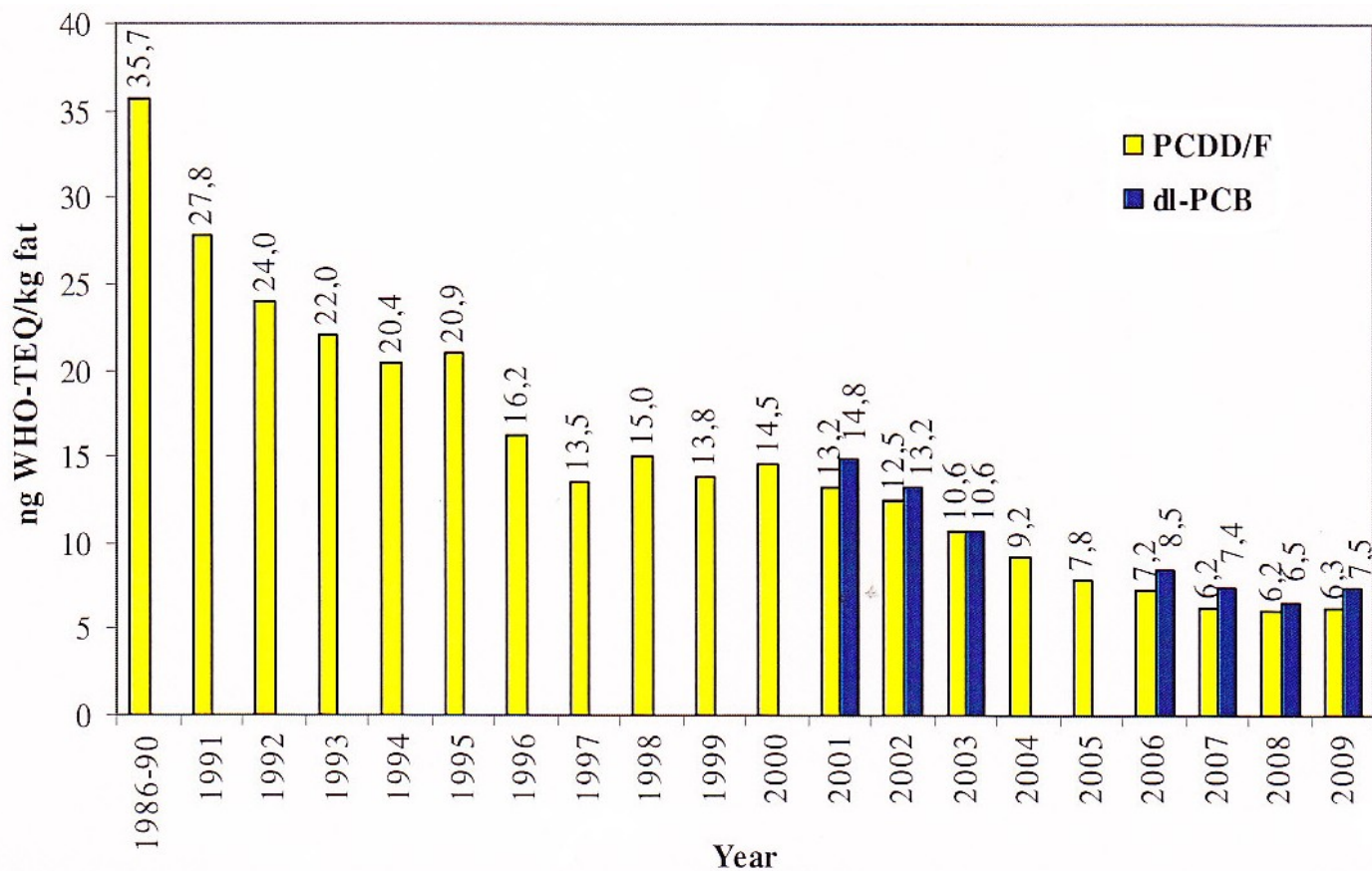
Polychlorierte Biphenyle (PCB)	WHO-TEF 1997/98	Forelle Konzentration pg/g	TEQ-Konzentration pg TEQ/g
PCB 77	0,0001	27,7	0,00277
PCB 81	0,0001	2,19	0,000219
PCB 126	0,1	25,1	2,51
PCB 169	0,01	15,0	0,150
PCB 105	0,0001	1119	0,119
PCB 114	0,0005	77,4	0,0387
PCB 118	0,0001	3037	0,3037
PCB 123	0,0001	58,3	0,00583
PCB 156	0,0005	592	0,296
PCB 157	0,0005	125	0,0625
PCB 167	0,00001	372	0,00372
PCB 189	0,0001	67,1	0,00671
PCB-WHO-TEQ		5.518	3,49

Parameter	WHO-TEQ	TEQ-Anteil
PCDD/F-TEQ	0,803 pg TEQ/g	19 %
PCB-TEQ	3,49 pg TEQ/g	81 %
Gesamt-TEQ	4,29 pg TEQ/g	100 %

Orientierende Werte zum Anteil der PCDD/F und der dioxinähnlichen PCB am Gesamt-TEQ in verschiedenen Kompartimenten der Umwelt und der Nahrungskette

	Emission MVAs und ähnliche Anlagen	Immission Schwebstaub und Depositionen	Boden Oberboden	Pflanze Gemüse, pflanzl. Futtermittel	Kuhmilch Rohmilch, Milchprodukte, Butter	Fisch ohne Aal	Frauenmilch
PCDD/F-TEQ	> 80 %	> 60 %	70-80 %	45-83 %	44 %	8-48 %	48 %
dl-PCB-TEQ	< 20 %	< 40 %	20-30 %	17-55 %	56 %	52-92 %	52 %
	Bei anderen Anlagentypen und them. Prozessen im Einzelnen auch höhere dl-PCB-Anteile möglich	In Fällen besonderer lokaler PCB-Quellen auch höhere dl-PCB-Anteile möglich	Schwankungsbreite mittlerer Werte aus Deutschland	Schwankungsbreite mittlerer Werte EU und Deutschland	Median EU 1998-2008	Schwankungsbreite mittlerer Werte EU und Deutschland	Median Deutschland 2000-2009

Zeitlicher Trend der PCDD/F- und dl-PCB-Belastung
von Frauenmilch in Deutschland



Quelle:

Vieth B, Albrecht M, Bruns-Weller E, Fromme H, Fürst P, Knoll A, Pydde E, „Time Trends and Current Levels of Dioxins and Dioxin-Like PCBs in Human Milk from Germany.“ Dioxin Symposium 2011, Brüssel, Belgien 2011

➤ Futtermittel / Lebensmittel (europaweit)

Aktionswert	Höchstgehalte	Auslösewerte	Zielwerte
Bedeutung	Futtermittel oder Lebensmittel dürfen nicht verwendet oder in Verkehr gebracht werden, wenn Höchstgehalte überschritten werden	Auslösewerte sind ein Instrument für Behörden und Unternehmen, mit dem die Fälle ermittelt werden, in denen eine Kontaminationsquelle gefunden werden muss und Maßnahmen zu deren Beschränkung oder Beseitigung getroffen werden müssen	Die Zielwerte sollen angeben welche Kontaminationshöhe in Futter- und Lebensmitteln erreicht werden muss, um die Exposition der Bevölkerung in der EU auf den vom SCF festgesetzten TWI-Wert für Dioxine und dl-PCB zu senken
EU-Regelung Futtermittel EU-Regelung Lebensmittel	Richtlinie 2002/32/EG, Anhang 1 Verordnung (EG) 1881/2006	Richtlinie 2002/32/EG, Anhang 2 Empfehlung 2006/88/EG	Empfehlung 2002/201/EG
Dioxine/Furane	X	X	
dioxin-ähnliche PCB		X	
Summe Dioxine/Furane und dioxinähnliche PCB	X		X

➤ Immissionen (national)

Außenluft: LAI Zielwert von 150 fg WHO-TEQ /m³ für die Summe aus Dioxinen und dioxinähnlichen PCB (seit 2004)

Deposition: LAI Zielwert von 4 pg WHO-TEQ /(m² x d) für die Summe aus Dioxinen und dioxinähnlichen PCB (seit 2004)



Technologiepark Münster
Mendelstraße 11 · D-48149 Münster

Tel.: +49 (0) 251 – 980 – 24 00

Fax: +49 (0) 251 – 980 – 24 01

E-Mail: contact@mas-tp.com

Web: www.mas-tp.com

Besten Dank für Ihre Aufmerksamkeit

C U!

