Dr. Peter Luthardt

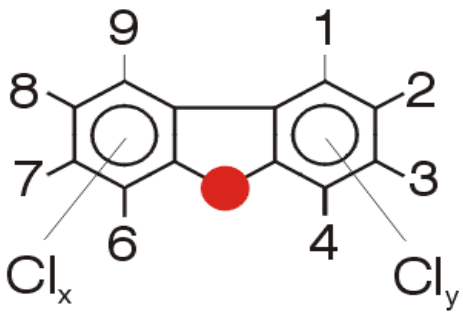
VDI-/ITAD-Spezialtag in Würzburg

12.-14. November 2014

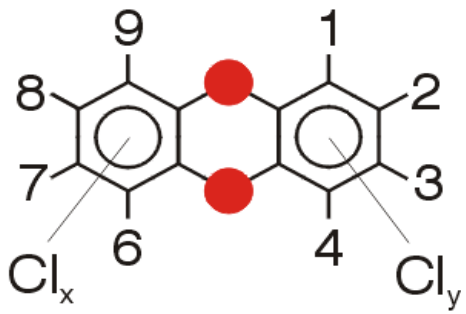
Dioxin-/Furan-Emissionen am MHKW Würzburg

Teil 3: PCDD/F-Analytik

münster analytical solutions gmbh



PCDF
Polychlorierte Dibenzofurane



PCDD
Polychlorierte Dibenzo(p)dioxine

Struktur der PCDF und PCDD

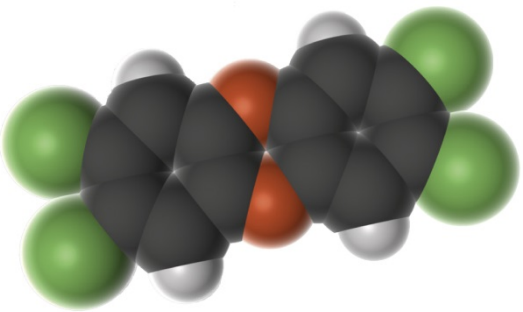
$x = 0 - 4;\ \ y = 0 - 4;\ \ 1 \leq x + y \leq 8$

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 (Kongenere) pro Chlorierungsgrad

2378-chlorsubstituierte PCDD und PCDF

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)

münster analytical solutions gmbh

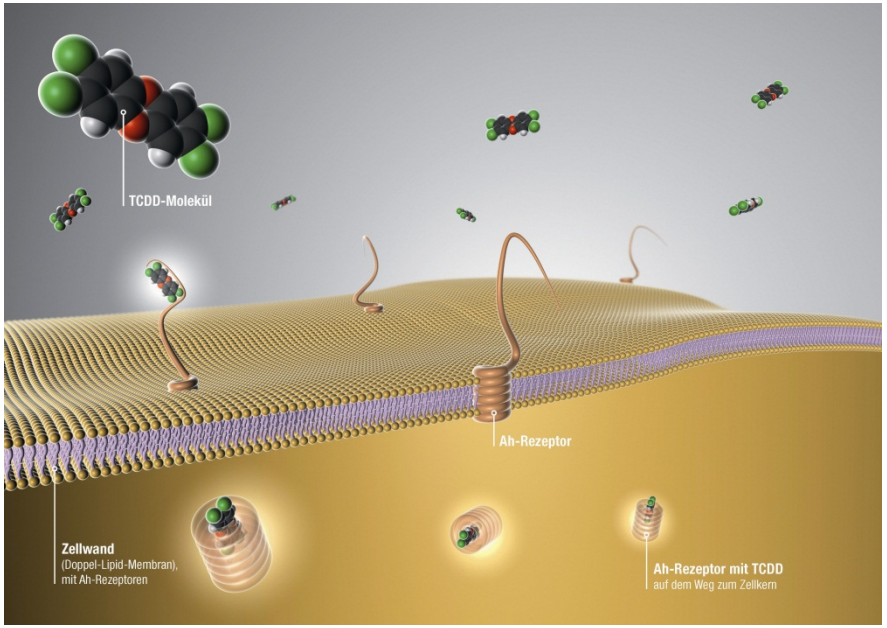
① Dioxinmolekül wird über einen Rezeptor in einen Zellkern geleitet

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.

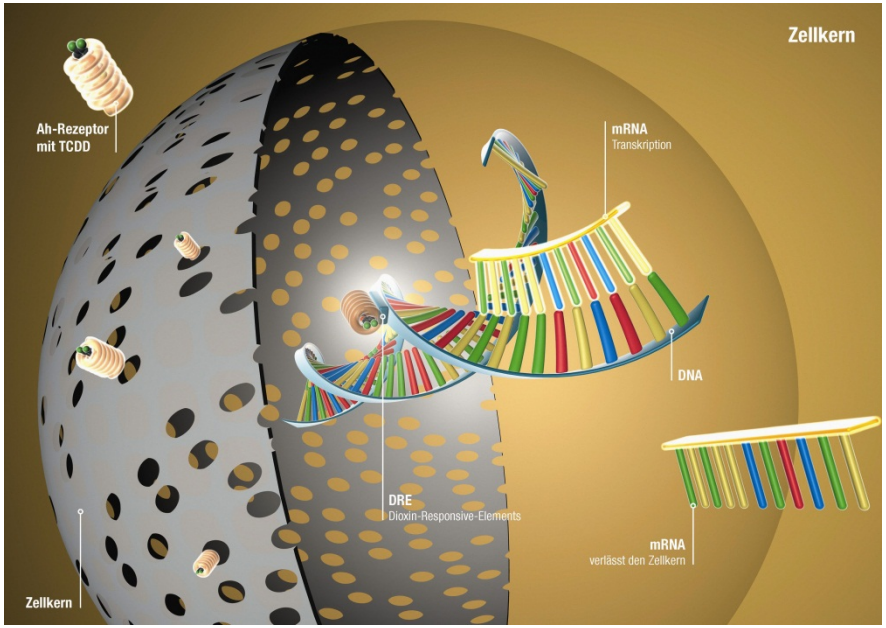


Im Zellkern dockt der Komplex an eine von vielen dioxinempfindlichen Bindungsstellen der DNA, den sog.

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.

② Dioxin-/Rezeptor-Komplex dockt an DNA an und wird abgelesen



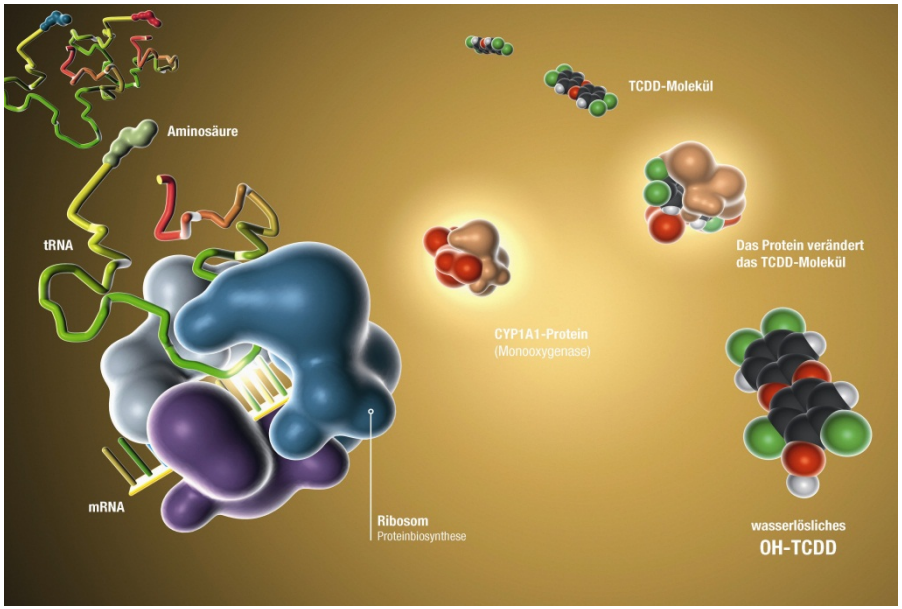
münster analytical solutions gmbh

③ Dioxin-/Rezeptor-Komplex blockiert das Fremdstoff-Abbau-Protein durch „Beschäftigung“ mit dem eigenen, aber langsamen Abbau

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 P_{450}-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**" .

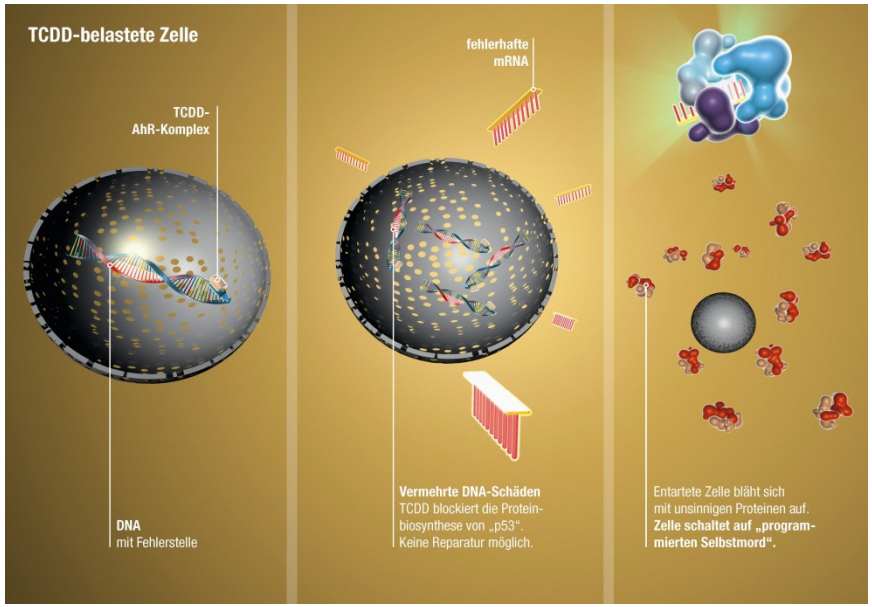


DNA-Schäden werden in normalen Zellen durch das sog. p53-Protein erkannt und eine Reparatur veranlasst.

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 !**

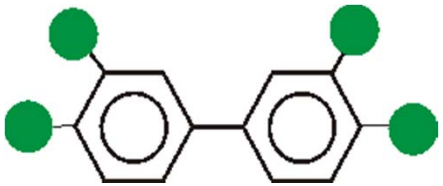
Nun schalten die Zellen auf den programmierten Selbstmord, aber das AhR-gebundene TCDD blockiert den Auslöser und aus einer entarteten Zelle **kann ein Tumor und letztendlich Krebs entstehen.**

④ Dioxin-/Rezeptor-Komplex verhindert die „DNA-Reparatur“ und damit die natürliche Immunreaktion

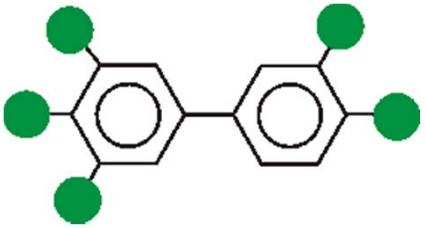


münster analytical solutions gmbh

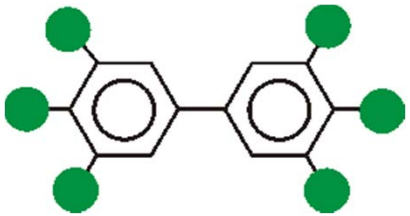
Beispiele für non-ortho PCB bzw. coplanare PCB bzw. dioxinähnliche PCB



PCB # 77 (3,3‘,4,4‘-TetraCB)

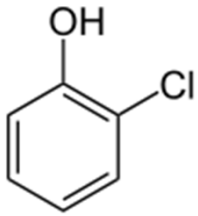


PCB # 126 (3,3‘,4,4‘,5-PentaCB)

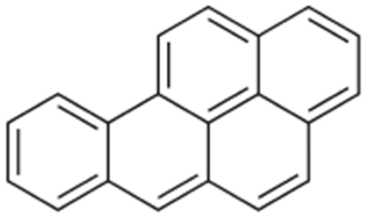


PCB # 169 (3,3‘,4,4‘,5,5‘-HexaCB)

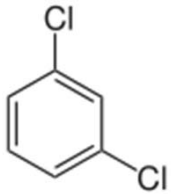
Neben **PCDD / PCDF**, **PBDD / PBDF** und **PCB**, ...



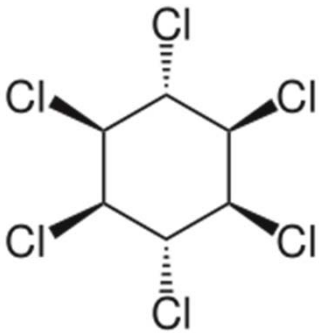
Chlorphenole
[**PCPh**]



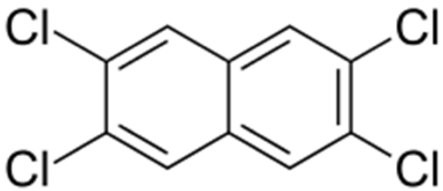
Polycyclische aromatische Kohlenwasserstoffe
[**PAK**]



Chlorbenzole
[**PCBz**]



Chlorpestizide
[**HCH**]



Chlornaphthaline
[**PCN**]

mas
münster
analytical solutions
gmbh

$1\ pg = 1 \times 10^{-12}\ g = 0{,}000\ 000\ 000\ 001\ g$

TEQ = Toxizitätsequivalent-Konzentration

Konzentration x TE-Faktor = TEQ

Von der Konzentration über den TEF zum TEQ

münster analytical solutions gmbh

Polychlorierte Dioxine (PCDD)	**WHO-TEF 1997/98**	**Abgas-Konzentration ng/m³**	**TEQ-Konzentration ng TEQ/m³**
2378-TetraCDD	1	0,000263	0,000263
12378-PentaCDD	1	0,000600	0,000600
123478-HexaCDD	0,1	0,000900	0,0000900
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	0,000000968
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**

Rauminhalt des Bodensees = 50 km³

= 50.000.000.000 m³

Gewicht eines Zuckerwürfels = 2,5 g

= 2.500.000.000 ng

„Konzentration“ an jeder Stelle
= 0,05 ng/m³

Bestimmungsgrenze Abgas MHKW
= 0,000058 ng I-TEQ/m³

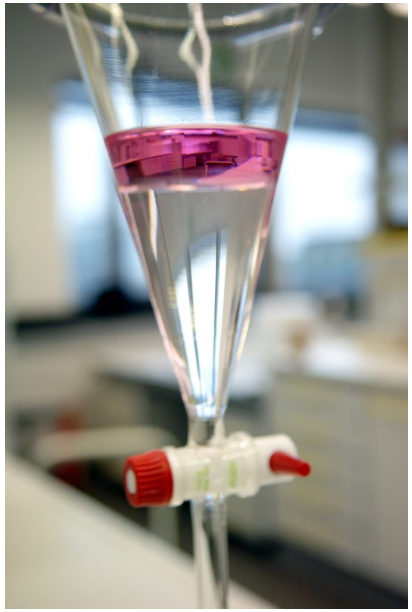
münster
analytical solutions
gmbh

Probenvorbereitung

Trocknung

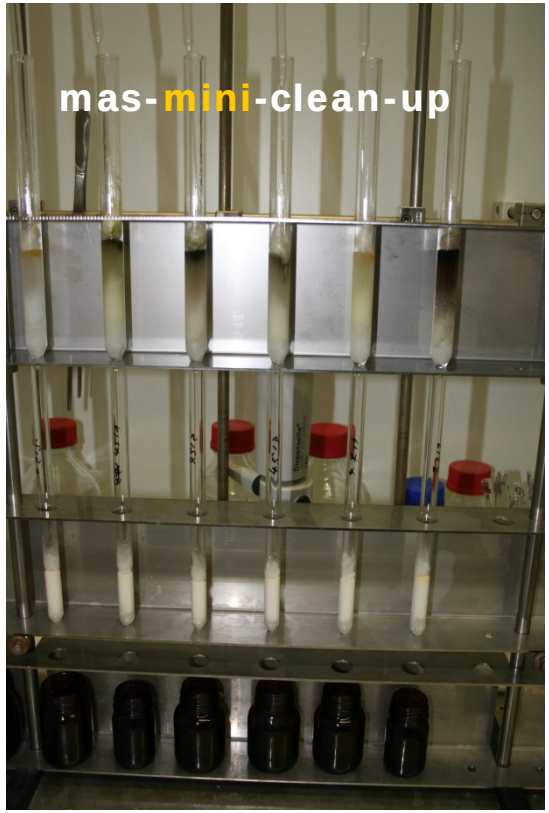
münster
analytical solutions
gmbh

Extraktion der Proben



münster
analytical solutions
gmbh

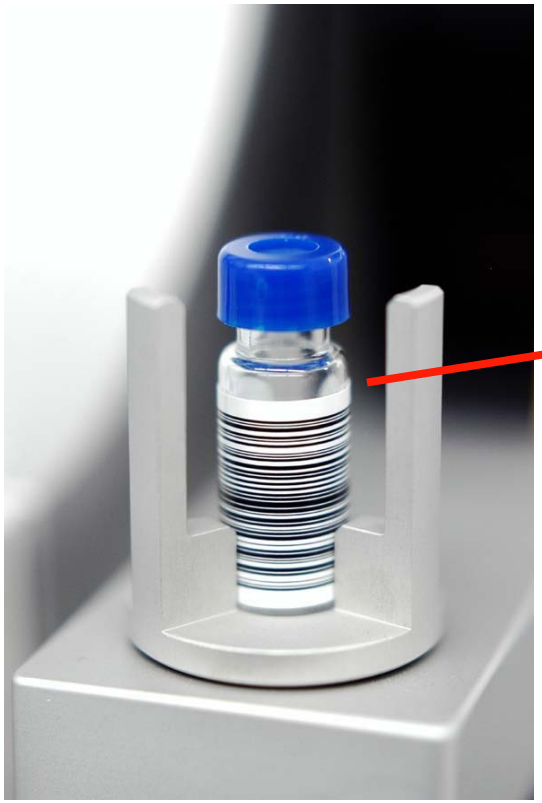
Chromatographische Reinigung der Extrakte und Anreicherung der Schadstoffe



münster
analytical solutions
gmbh

Analyse mittels GC-MS / MS bzw. GC-HRMS

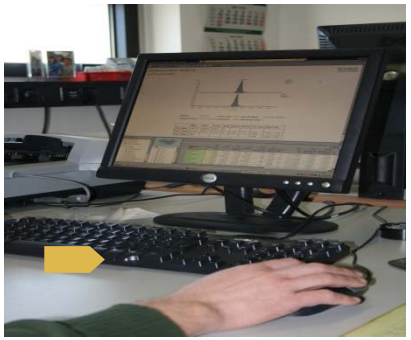
HRGC/HRMS Empfindlichkeit: 10 fg absolut (femtogramm = 10^{-15}g!)



münster analytical solutions gmbh

Auswertung der GC-MS / MS- bzw. GC-HRMS-Analyse

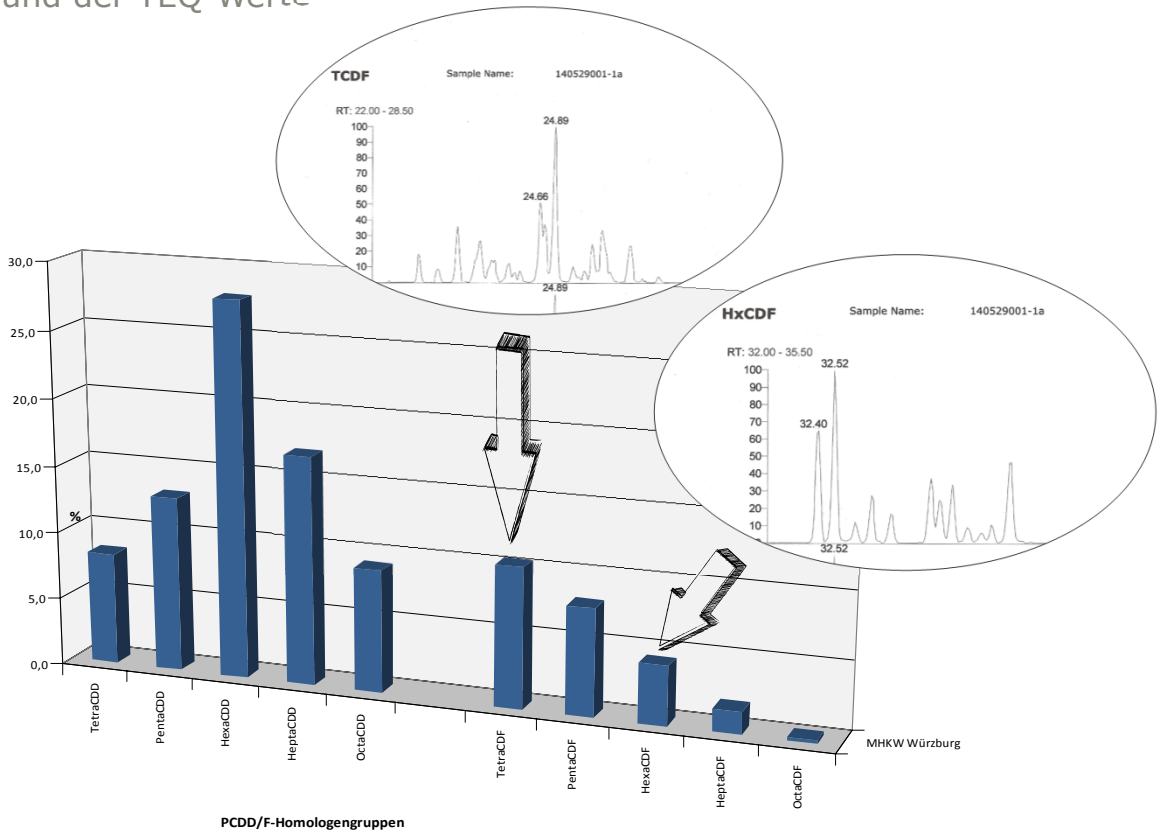
Berechnung der Konzentrationen und der TEQ-Werte



Bearbeiter: **am:**
Gegenkontrolle: **am:**

DF_08 0036 001-1a	Einheit	Meßwert	Best.-Grenze
PCDD 2378-Kongenere			
2378-TetraCDD	µg/kg	**0,0121**	0,002
12378-PentaCDD	µg/kg	**0,0768**	0,004
123478-HexaCDD	µg/kg	**0,169**	0,006
123678-HexaCDD	µg/kg	**0,238**	0,006
123789-HexaCDD	µg/kg	**0,186**	0,006
1234678-HeptaCDD	µg/kg	**1,73**	0,030
12346789-OctaCDD	µg/kg	**2,68**	0,090
PCDF 2378-Kongenere			
2378-TetraCDF	µg/kg	**0,179**	0,002
12378-PentaCDF	µg/kg	**0,418**	0,004
23478-PentaCDF	µg/kg	**0,946**	0,004
123478-HexaCDF	µg/kg	**1,07**	0,006
123678-HexaCDF	µg/kg	**1,11**	0,006
123789-HexaCDF	µg/kg	**0,426**	0,006
234678-HexaCDF	µg/kg	**1,90**	0,006
1234678-HeptaCDF	µg/kg	**6,29**	0,030
1234789-HeptaCDF	µg/kg	**1,04**	0,030
12346789-OctaCDF	µg/kg	**8,55**	0,090
PCDD Summen			
Summe TetraCDD	µg/kg	**1,20**	
Summe PentaCDD	µg/kg	**1,52**	
Summe HexaCDD	µg/kg	**3,40**	
Summe HeptaCDD	µg/kg	**4,81**	
OctaCDD	µg/kg	**2,68**	0,090
PCDF Summen			
Summe TetraCDF	µg/kg	**10,7**	
Summe PentaCDF	µg/kg	**11,5**	
Summe HexaCDF	µg/kg	**12,1**	
Summe HeptaCDF	µg/kg	**10,1**	
OctaCDF	µg/kg	**8,55**	0,090
PCDD/F Summen			
Summe Tetra- bis OctaCDD	µg/kg	**13,6**	
Summe Tetra- bis OctaCDF	µg/kg	**52,9**	
Summe Tetra- bis OctaCDD/F	µg/kg	**66,5**	
TEQ-Werte			
I-TEQ exclusive BG	µg/kg	**1,17**	
I-TEQ inclusive BG	µg/kg	**1,17**	0,0117
WHO-TEQ exclusive BG	µg/kg	**1,20**	
WHO-TEQ inclusive BG	µg/kg	**1,20**	0,0135
Trockenrückstand	%	83,5	

QuanDeb	Erg. aus QuanDeb: pg/Vial	µg/kg
2378-TetraCDD	54,5833	0,0121
12378-PentaCDD	346,7364	0,0768
123478-HexaCDD	763,4149	0,1690
123678-HexaCDD	1074,6863	0,2379
123789-HexaCDD	842,3870	0,1865
1234678-HeptaCDD	7802,2564	1,7272
12346789-OctaCDD	12105,3630	2,6797
2378-TetraCDF	809,7785	0,1793
12378-PentaCDF	1886,6213	0,4176
23478-PentaCDF	4275,5445	0,9465
123478-HexaCDF	4834,3615	1,0702
123678-HexaCDF	4999,9398	1,1068
123789-HexaCDF	1922,1442	0,4255
234678-HexaCDF	8603,0705	1,9045
1234678-HeptaCDF	28424,1878	6,2922
1234789-HeptaCDF	4699,3284	1,0403
12346789-OctaCDF	38615,8848	8,5483
Summe TetraCDD	5433,2361	1,2027
Summe PentaCDD	6868,9925	1,5206
Summe HexaCDD	15357,4550	3,3997
Summe HeptaCDD	21722,2196	4,8086
Summe TetraCDF	48162,4136	2,6797
Summe PentaCDF	51960,0985	10,6617
Summe HexaCDF	54537,4907	11,5023
Summe HeptaCDF	45594,0152	12,0729
		10,0931
		8,5483
Einsatzmenge abs.	4,5174	
TR ges.	83,5	
Einsatzmenge	10,8200	
Einheit	g	
Einheit (Ergebnis)	µg/kg	
TR 1	100,00	
TR 2	83,50	
Teilung %	50,0	



Zeitbedarf: Analyse einer Abgasprobe

münster analytical solutions gmbh

Probeneingang

- Erfassung
- Beschriftung

1. Tag

2. Tag

Vorbehandlung

- HCL-Behandlung (Filter)
- Trocknung (XAD/PU)
- fl/fl-Extraktion

Extraktion

- Soxhlet-Extraktion (20 h)

3. Tag

4. Tag

Einengen

- Einengen der Rohextrakte

Aufreinigung / Auswertung

- clean-up
- Auswertung
- Templates
- Berichterstellung

5. / 6. Tag

mas
münster
analytical solutions
gmbh

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

Vielen Dank für Ihre Aufmerksamkeit!