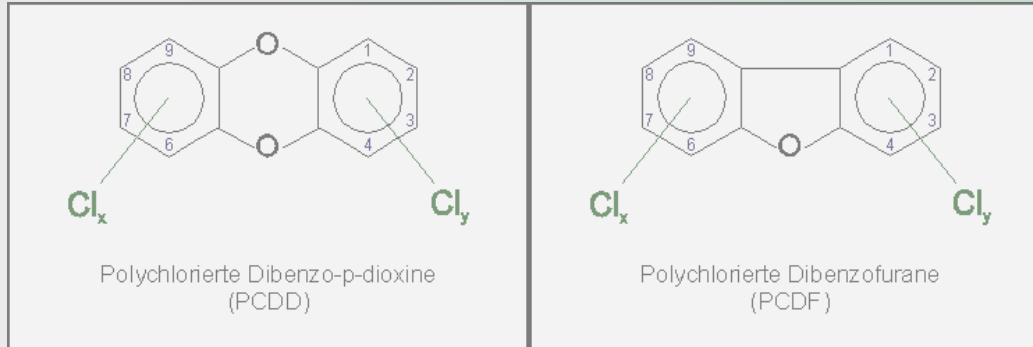


# **Dioxine und dioxinähnliche PCB - Trends und Bewertungen**

Tagung Lebensmittel Muttermilch –  
Neues und künftige Entwicklungen  
08. Dezember 2011  
Würzburg

Elke Bruns-Weller  
Lebensmittelinstitut Oldenburg

# Dioxine (PCDD/F)



Chlor-Atome	PCDD-Kongenere	2,3,7,8-Stellungsisomere
1	2	-
2	10	-
3	14	-
4	22	1
5	14	1
6	10	3
7	2	1
8	1	1
<b>Gesamt</b>	<b>75</b>	<b>7</b>

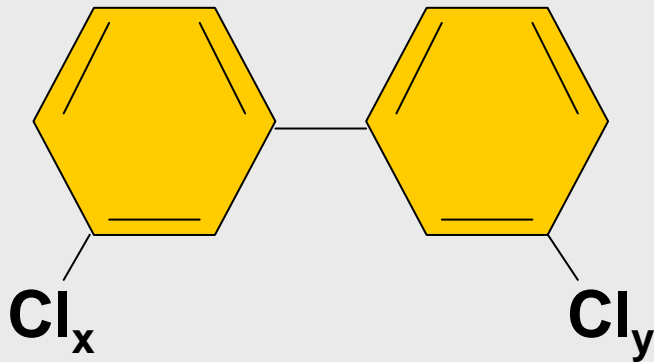
Chlor-Atome	PCDF-Kongenere	2,3,7,8-Stellungsisomere
1	4	-
2	16	-
3	28	-
4	38	1
5	28	2
6	16	4
7	4	2
8	1	1
<b>Gesamt</b>	<b>135</b>	<b>10</b>

Dioxine wurden nie in technischem Maßstab hergestellt.  
Sie entstehen als unerwünschte Nebenprodukte bei einer  
Vielzahl von industriellen und thermischen Prozessen:

- A) Unvollständige Verbrennung von Kohlenstoffverbindungen in  
Anwesenheit von Chlorquellen
  - Metallerzeugung und –verarbeitung, Metallrecycling
  - Abfallverbrennung
  - Industriefeuerungen
  - Hausbrand
  
- B) Als Verunreinigung bei der Produktion chlororganischer  
Verbindungen
  - Pentachlorphenol PCP
  - **Polychlorierte Biphenyle PCB**

# Polychlorierte Biphenyle (PCB)

Industrielle Herstellung seit 1929 als  
technische Gemische  
(>1,5 Mio. Tonnen weltweit)



## Eigenschaften

schwer entflammbar, elektrisch nicht leitend,  
geringer biologischer Abbau, lipophil

## Verwendung

In geschlossenen Systemen, z.B. als Isolier-  
und Kühlflüssigkeit in Transformatoren und  
Kondensatoren, in Hydraulikölen.  
In offenen Systemen, z.B. als Schmiermittel,  
Weichmacher für Kunststoffe und Wachse,  
Imprägnier- und Flammschutzmittel

Chlor-Atome	Kongenere
1	3
2	12
3	24
4	42
5	46
6	42
7	24
8	12
9	3
10	1
<b>Gesamt</b>	<b>209</b>

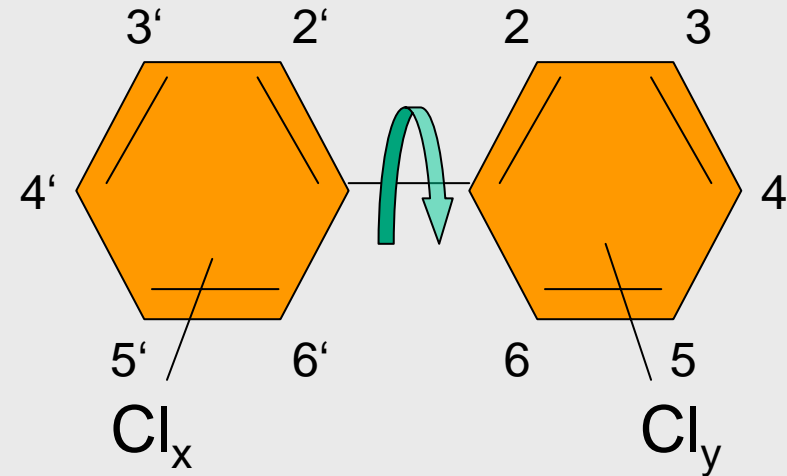
# Dioxinähnliche PCB (dl-PCB)

## Non-ortho-substituierte PCB

PCB 81	3,4,4',5-Tetrachlorbiphenyl
PCB 77	3,3',4,4'-Tetrachlorbiphenyl
PCB 126	3,3',4,4',5-Pentachlorbiphenyl
PCB 169	3,3',4,4',5,5'-Hexachlorbiphenyl

## Mono-ortho-substituierte 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



Dioxinähnliche PCB können aufgrund ihrer freien Drehbarkeit um die Achse eine ähnliche räumliche Struktur einnehmen wie die Dioxine und zeigen ein vergleichbares toxisches Wirkprofil. Kommen in Lebensmitteln - ebenso wie die Dioxine - in sehr geringen Konzentrationen vor.

# Worin liegt die Problematik der Dioxine und dl-PCB?



Dioxine und dioxinähnliche PCB kommen in Lebensmitteln und Futtermitteln nur in äußerst geringen Konzentrationen vor.

Größenordnung im Vergleich:

<b>Pestizide</b>	<b>mg/kg (ppm)</b>	<b><math>10^{-6}</math></b>	<b>1: 1 000 000</b>
<b>PCDD/F</b>	<b>ng/kg (ppt)</b>	<b><math>10^{-12}</math></b>	<b>1: 1 000 000 000 000</b>

Wieso spielen Dioxine und dioxinähnliche PCB, die nur im Ultraspurenbereich in Lebensmitteln und Frauenmilch nachzuweisen sind, eine so große Rolle?

## Mögliche akute Symptome:

- Hautreizungen und Ödeme („Chlorakne“)
- Übelkeit, Erbrechen, Appetitlosigkeit, ausgeprägter Gewichtsverlust
- Leberschädigung,
- neurologische und psychische Störungen

## Mögliche chronische Symptome:

- immunotoxische Wirkungen: erhöhte Infektanfälligkeit
- Effekte hinsichtlich Reproduktion und embryonaler Entwicklung

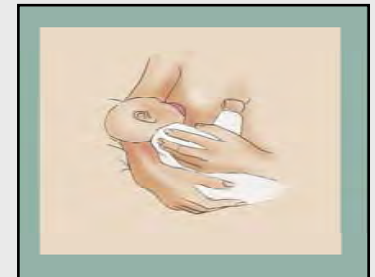
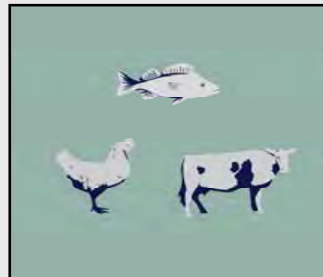
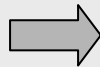
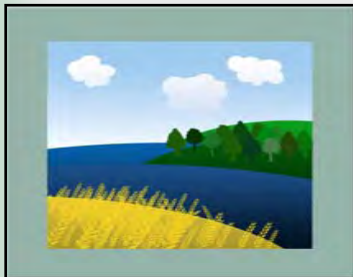


Viktor Juschtschenko, Präsident der Ukraine

Die durchschnittliche Körperlast eines Erwachsenen in Industrieländern liegt bei 2 bis 6 ng PCDD/F pro Kilogramm Körpergewicht. Geringfügig höhere Körperlasten bei Versuchstieren führen bereits zu toxikologisch relevanten Effekten.

**2,3,7,8-TCDD wurde von der WHO im Februar 1997 als humankarzinogen eingestuft. Andere Dioxine stehen ebenfalls im Verdacht, Krebs erzeugend zu sein.**

Quelle: H. Nau, J.-P. Schuchardt, N. Giese, G. Hamscher, Stiftung Tierärztliche Hochschule Hannover, Forschung fürs Leben 2006/(2007) 30-33



## Wie gelangen Dioxine und dl-PCB in Frauenmilch?

- Dioxine entstehen bei verschiedenen industriellen und thermischen Prozessen als unerwünschte Nebenprodukte. PCB sind als Altlasten ubiquitär vorhanden.
- Durch Immissionen und nachfolgende Ablagerung aus der Atmosphäre gelangen Dioxine und dl-PCB zunächst in unsere Umwelt und im nächsten Schritt über Futtermittel zum Nutztier. Dioxine und dl-PCB werden vom Menschen zu ungefähr 90-95 % über die Nahrung aufgenommen. Belastet sind überwiegend fetthaltige, tierische Lebensmittel.
- Dioxine und dl-PCB kommen nur in äußerst geringen Spuren vor, sie sind aber äußerst toxisch, **lipophil und außerordentlich persistent und reichern sich deshalb in der Nahrungskette an**. Aus dem Körperfettdepot gehen die Dioxine und dl-PCB über in die Frauenmilch und gelangen damit zum Säugling.



## PCDD/F treten immer in komplexen Gemischen in einer Matrix auf. Abschätzung des toxischen Gesamtpotentiales einer Probe durch das Konzept der Toxizitätsäquivalente (TEQ)

### Dioxine

- Annahme: der Wirkmechanismus der PCDD/F-Kongenere ist gleich, die toxische Wirkstärke der einzelnen Kongenere ist aber unterschiedlich.
- **TCDD-Toxizitätsäquivalentfaktoren (TEF)**: das toxische Potential der einzelnen PCDD/F-Kongenere wird in Relation zum Potential des 2,3,7,8-TCDD angegeben, dem ein TEF-Faktor von 1 zugeordnet wurde.
- Berechnung TEQ: durch Multiplikation der analytisch ermittelten Kongenerengehalte mit den zugehörigen TEF-Werten und anschließender Addition der 17 einzelnen TEQ-Werte der Kongenere ergibt sich der **WHO-PCDD/F-TEQ-Gehalt** der untersuchten Probe.

### Dioxinähnliche PCB zeigen ein den Dioxinen vergleichbares Wirkprofil

Für 12 dl-PCB wurden von der WHO ebenfalls TEF-Faktoren im Verhältnis zum 2,3,7,8-TCDD festgelegt (**WHO-PCB-TEQ**).

Die Summe von WHO-PCDD/F-TEQ und WHO-PCB-TEQ ergibt das Gesamt-Dioxinäquivalent **WHO-PCDD/F-PCB-TEQ** einer Probe.

# Wie alles begann

Auslöser für das Untersuchungsprogramm waren die Ergebnisse von 5 Frauenmilchproben aus Deutschland, die 1984 von dem schwedischen Chemie-Professor Christoffer Rappe untersucht wurden.

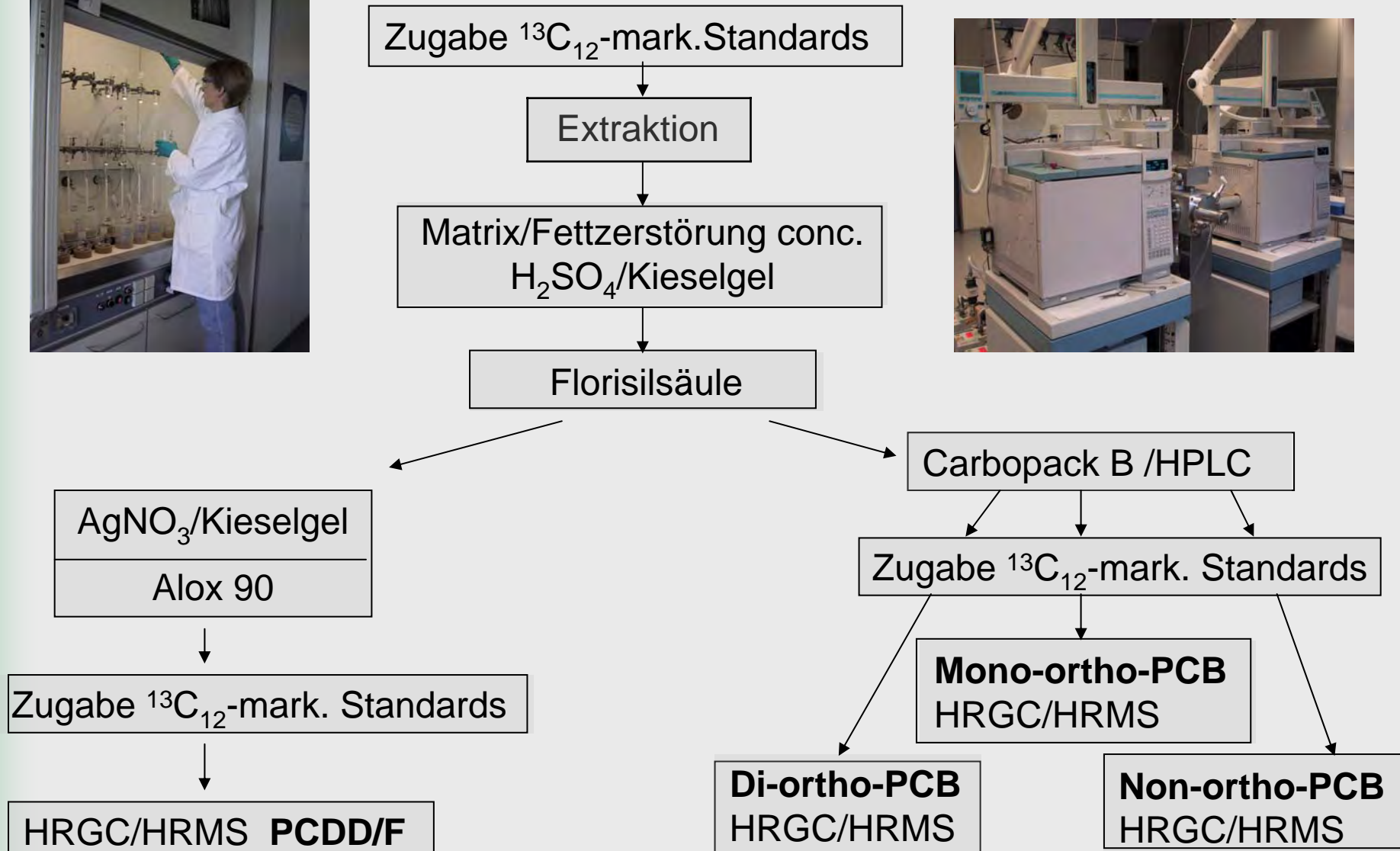
Die ermittelten Dioxin-Gehalte wiesen auf eine starke Belastung von Frauenmilch in Deutschland hin und lösten damals ein großes mediales Interesse aus.

Ab Mitte der achtziger Jahre wurde in Deutschland Frauenmilch auf Dioxine untersucht (Chemisches Landesuntersuchungsamt Münster, BGA).

Anfang 1986 konnten dann auch in Niedersachsen im neu eingerichteten Dioxin-Labor am Staatlichen Chemischen Untersuchungsamt Oldenburg erstmals Frauenmilchproben untersucht werden. Aktuell werden jährlich noch 30 bis 50 Proben Frauenmilch in Niedersachsen auf Dioxine und dl-PCB untersucht.



# Bestimmung von Dioxinen und dl-PCB



## Reduktion des PCDD/F-Eintrages

- Verordnung über Verbrennungsanlagen für Abfälle und ähnliche brennbare Stoffe vom 01.12.1990 (Bundes-Immissionsschutz-Verordnung). Grenzwert des Emissionsmassenstromes im Reingas von 0,1 ng I-TEQ pro Nm<sup>3</sup>
- Verbot chlor- bzw. bromhaltiger Additive zum Benzin
- Pentachlorphenol-Verbotsverordnung
- PCB-Verbotsverordnung

## Technische PCB-Gemische – Verbote

- 1978 Verbot der offenen Anwendung in Deutschland
- 1983 Einstellung der PCB-Produktion in Deutschland
- 1989 PCB-Verbotsverordnung (Verbot des Inverkehrbringens und der Verwendung PCB-haltiger Produkte mit mehr als 50 mg PCB/kg)
- 2000 Verbot der Verwendung PCB-haltiger Transformatoren in Deutschland
- 2001 Bestandteil der POP-Konvention
- Bis 31.12.2010 Verpflichtung für die EU-Staaten zur Dekontamination und/oder Beseitigung von PCB und PCB-haltigen Geräten (RL 96/59/EG)

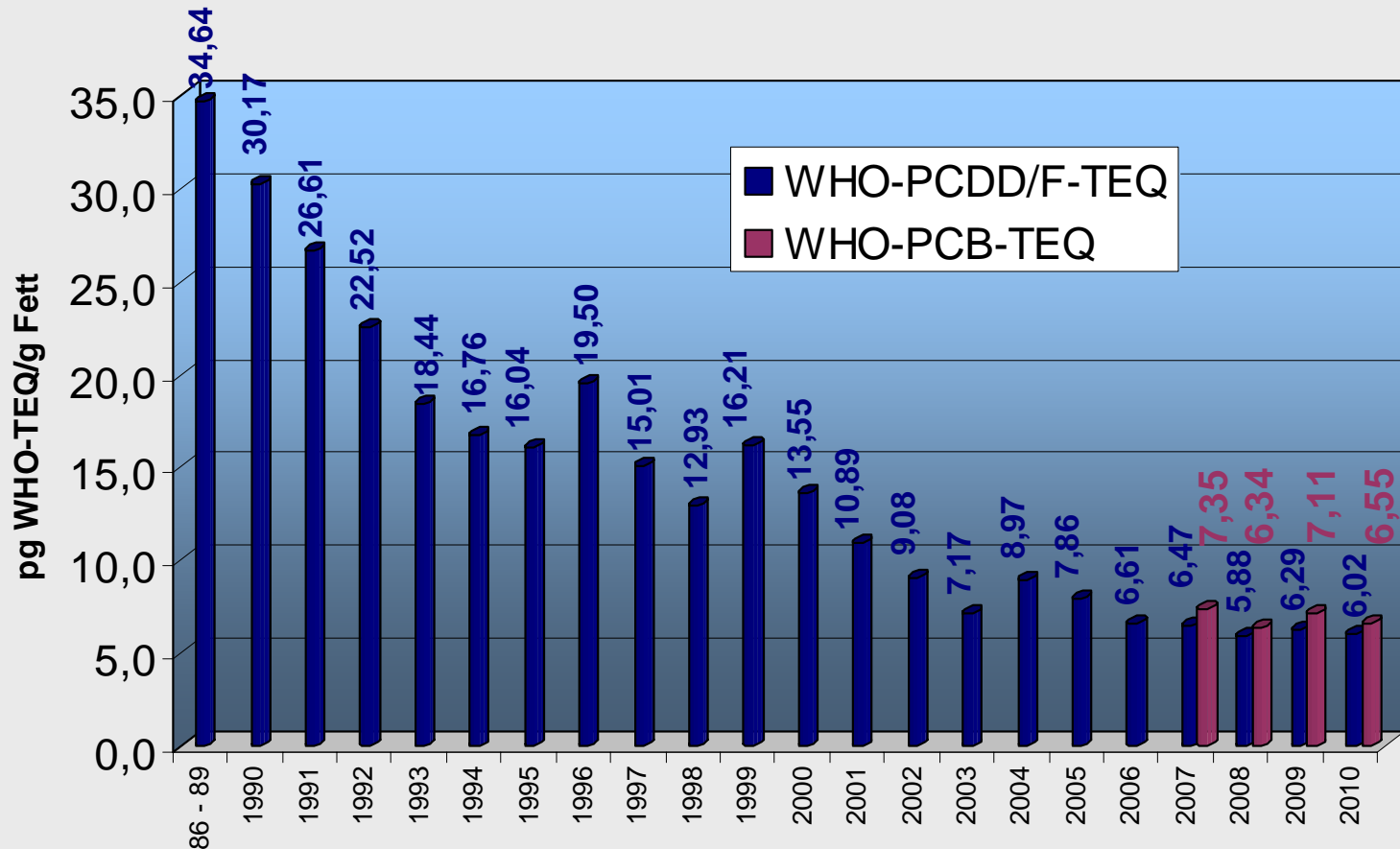
## 3 Säulenkonzept der EU zur Verringerung der Dioxinbelastung in der Nahrungsmittelkette:



- **Höchstgehalte für Dioxine und die Summe aus Dioxine und dl-PCB**
- **Auslösewerte für Dioxine und dl-PCB**
- **Zielwerte (ausgesetzt)**

**Revision der Höchstgehalte und Auslösewerte, gültig ab 01.01.2012.** Neue Höchstgehalte auf Basis der TEF2005-Werte. Die Höchstgehalte sollen zum Ausgleich der Umstellung auf die TEF2005-Werte abgesenkt werden, eine tatsächliche Absenkung ist jedoch nicht möglich

## Zeitlicher Verlauf der Dioxin- und dl-PCB-Gehalte in Frauenmilch aus Niedersachsen seit 1986



- Die Dioxingehalte in Frauenmilch sind in den vergangenen 25 Jahren durchschnittlich um ca. 80 % gesunken. Die bundesweit vorliegenden Daten lassen auf einen vergleichbaren Verlauf der Belastung bei den dioxinähnlichen PCB schließen.
- Neben seiner Bedeutung als Säuglingsnahrung besitzt Frauenmilch eine wichtige Funktion als Bioindikator, die Ergebnisse lassen Rückschlüsse auf die Dioxin- und dl-PCB-Körperlast des Menschen als dem Endglied der Nahrungskette zu.

Literatur:

Bruns-Weller E., Fürst P., Knoll A., Malisch R., Mathar W., Pydde E., Vieth B. (2008), Organohalogen Comp. 70:2356-2360  
Information Nr. 011/2011 des BfR vom 23.03.2011

Tolerierbare Aufnahme für Dioxine und dl-PCB, die bei lebenslanger täglicher Aufnahme als unbedenklich betrachtet wird:

WHO (1998)            1 – 4 pg WHO-TEQ/kg KG/Tag

SCF (2001)            14 pg WHO-TEQ/kg KG/Woche



# Exposition des Säuglings

Beispielsrechnung für einen drei Monate alten, voll gestillten Säuglings mit einem Körpergewicht (KG) von 5,6 kg:

Tägliche Aufnahme: 159 ml Frauenmilch pro kg KG

Fettgehalt: 3,5 %

Gesamtfettaufnahme pro Tag: 31,2 g.



Mittlere Kontamination: 13,8 pg WHO-PCDD/F-PCB-TEQ/g Fett

Aufnahme pro Tag: 430 pg WHO-PCDD/F-PCB-TEQ

**Aufnahme pro Tag und kg KG: 77 pg/ WHO-PCDD/F-PCB-TEQ**

**Somit überschreitet die vom gestillten Säugling aufgenommene Menge an Dioxinen und dl-PCB die von der WHO 1998 für die lebenslange Aufnahme festgelegte, tolerierbare tägliche Aufnahmemenge von 1 bis 4 pg WHO-TEQ/kg Körpergewicht noch immer um etwa das Achtzigfache.**

Vieth B, Albrecht M, Bruns-Weller E, Fromme H, Fürst P, Knoll A, Pydde E (2011), Abstract Dioxin 2011 (noch nicht veröffentlicht)

- Die Ernährung des Säuglings mit Frauenmilch in den ersten sechs Monaten ist von so großer gesundheitlicher Bedeutung, dass der Nutzen des Stillens höher einzustufen ist als mögliche Risiken durch die Aufnahme von Umweltkontaminanten.
- Auch in Anbetracht der sinkenden Gehalte in Frauenmilch und dem begrenzten Zeitraum, in dem der Säugling gestillt wird, empfehlen die Nationale Stillkommission beim BfR und die WHO uneingeschränkt das Stillen.
- Aus Gründen der Vorsorge werden aber weiterhin geeignete Maßnahmen zur Minimierung der Rückstände aller Fremdstoffe in Frauenmilch gefordert.

Literatur:

Information Nr. 011/2011 des BfR vom 23.03.2011

Die Auswertung zusätzlich erhobener Angaben zu den niedersächsischen Frauenmilchproben ergab hinsichtlich der Dioxin- und PCB-Gehalte:

- eine steigende Tendenz der Gehalte mit dem Alter der Mutter
- eine Abnahme der Gehalte mit zunehmender Stilldauer und der Anzahl der gestillten Kinder.
- keine eindeutige Korrelation zwischen den Gehalten und dem Ernährungsverhalten der Mutter (vegetarische Kost, Mischkost)
- keine eindeutige Korrelation zwischen den Gehalten und den Rauchgewohnheiten der Mutter

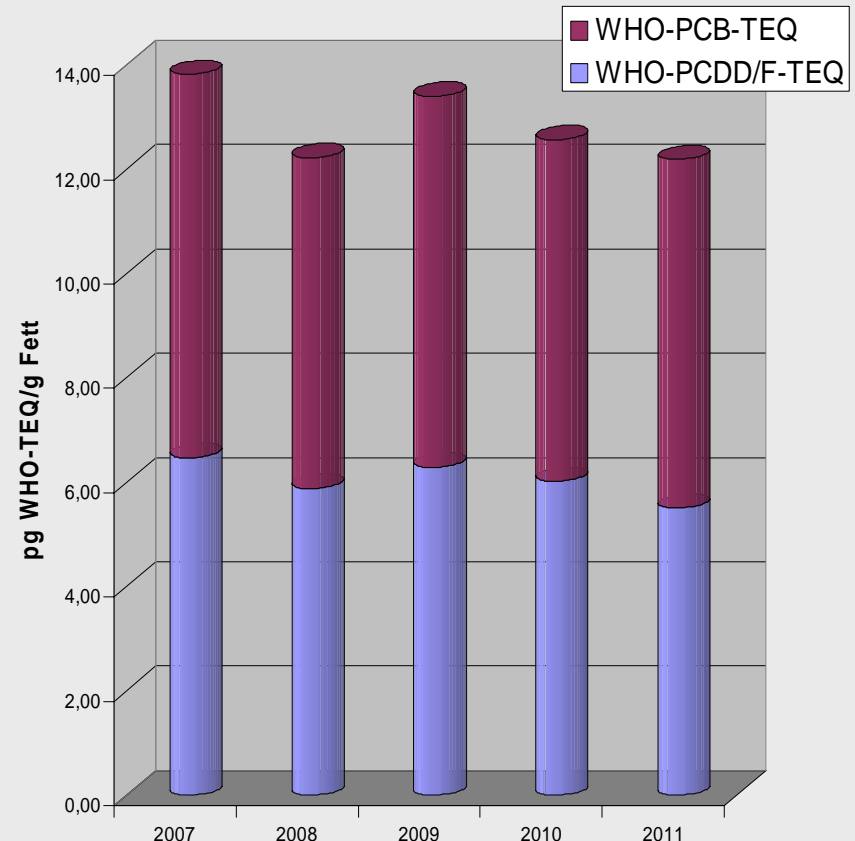
# Verhältnis von PCDD/F- und dl-PCB-Gehalten in Frauenmilch (Mittelwerte)



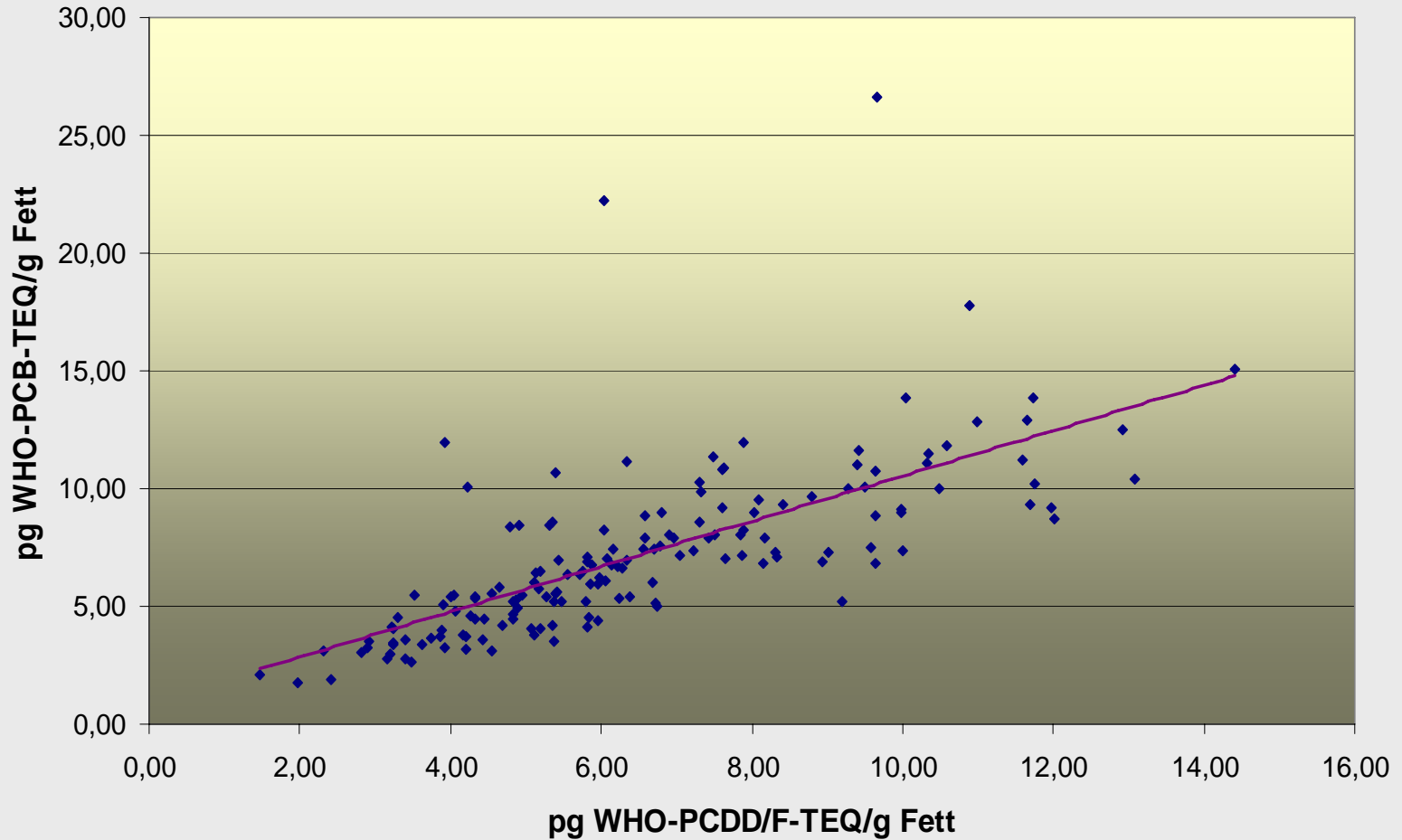
In niedersächsischen Frauenmilch zeigt sich ein relativ konstantes Verhältnis der WHO-PCDD/F-TEQ- und WHO-PCB-TEQ-Gehalte am Gesamt-TEQ-Gehalt:

Der Anteil der dl-PCB am Gesamt-TEQ in den Jahren 2007 bis 2011 schwankt bis auf sehr wenige Ausnahmen in einem engen Bereich zwischen 41 % und 63 % mit einem Mittelwert von ca. 52 %.

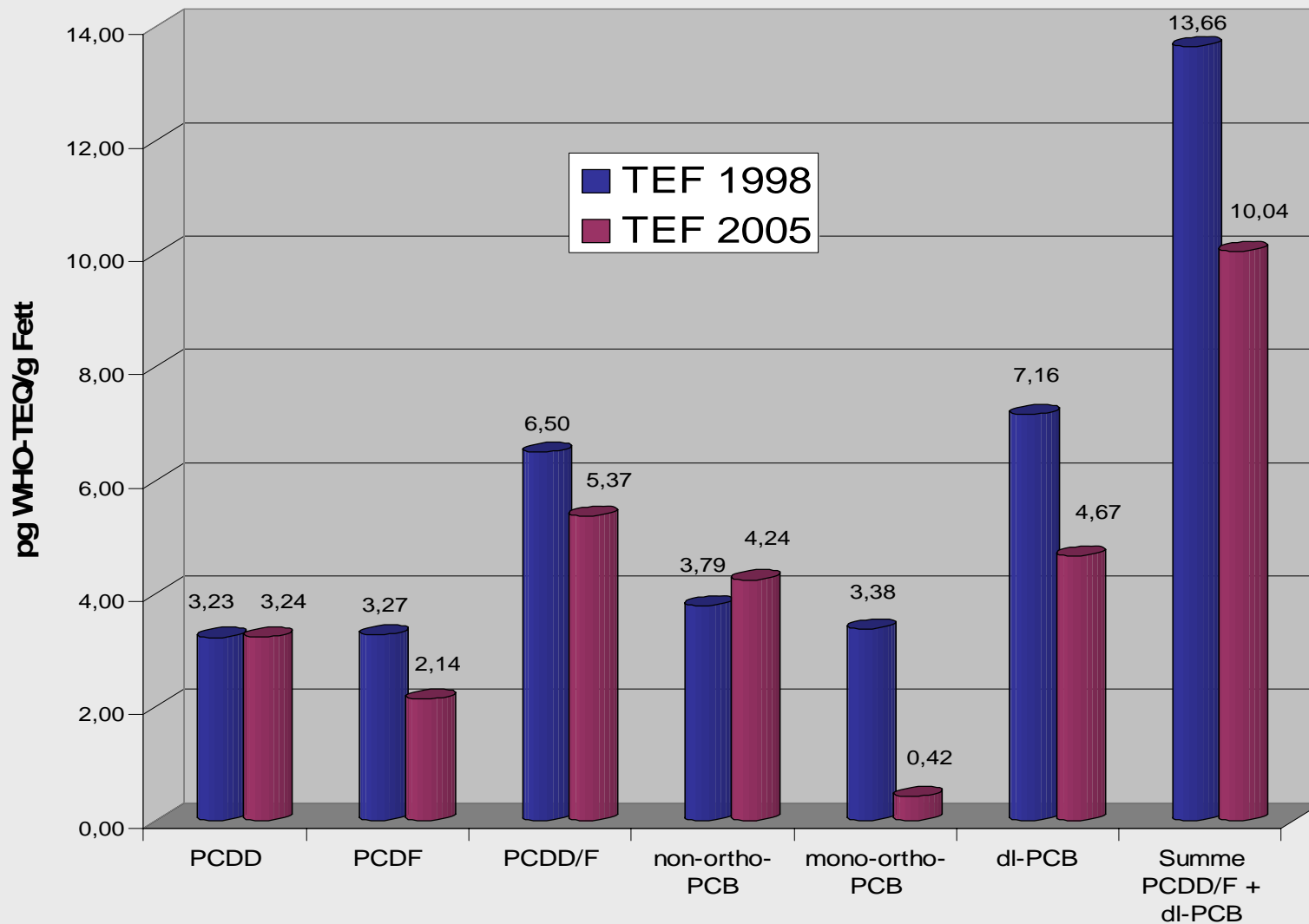
Ähnliche Verhältnisse wurden auch in anderen Bundesländern gefunden. Erklärt werden kann das durch die überregionale Versorgung mit Lebensmitteln, die eine vergleichbare Grundbelastung der Bevölkerung mit Dioxine und dl-PCB bewirkt.



# Verhältnis von PCDD/F- und dl-PCB-Gehalten in Frauenmilch (Einzelwerte)



# Einfluss Wechsel TEF 1998 zu TEF 2005



Vielen Dank für Ihre  
Aufmerksamkeit!



Vielen Dank an das Dioxin-Team  
des LVI Oldenburg