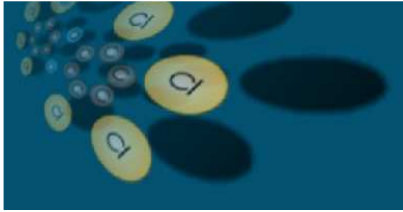


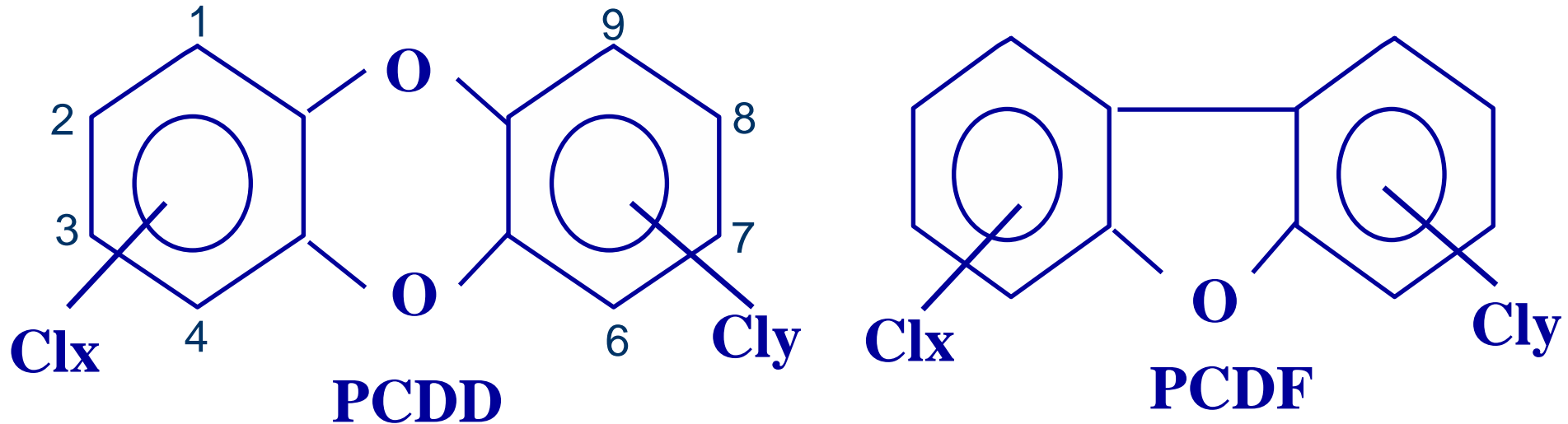
# Analyse des Dioxinmusters im Dioxin-Fettsäureskandal und Quellendiskussion

Roland Weber  
POPs Environmental Consulting  
Göppingen, Germany  
[roland.weber10@web.de](mailto:roland.weber10@web.de)



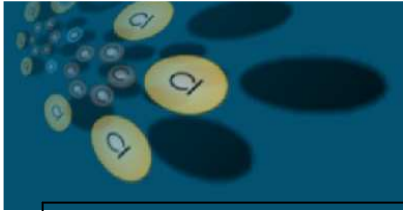


# Molekülstruktur und Chlorsubstitution Polychlorierter Dioxine und Furane



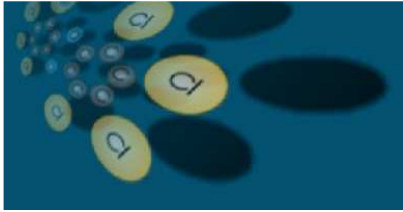
Durch die unterschiedliche Chlorsubstitution des Dibenzo-p-dioxins und Dibenzofurans ergeben sich:

- 75 Polychlorierte Dibenzo-p-dioxine (PCDD)
- 135 Polychlorierte Dibenzofurane (PCDF)
- von diesen werden 17 2,3,7,8-substituierten <sup>PCDD</sup> Kongeneren Toxizitätsequivalente zugeordnet



# Toxizitätsequivalenzfaktoren der 17 2,3,7,8-substituierten Dioxine/Furane

Kongenere	TEF NATO/CCMS (I-TEQ)	TEF (WHO 1998)	TEF (WHO 2005)
<b>PCDD-Kongenere</b>			
<b>2,3,7,8-TetraCDD</b>	<b>1</b>	<b>1</b>	<b>1</b>
1,2,3,7,8-PentaCDD	<b>0.5</b>	<b>1</b>	<b>1</b>
1,2,3,4,7,8-HexaCDD	0.1	0.1	0.1
1,2,3,6,7,8-HexaCDD	0.1	0.1	0.1
1,2,3,7,8,9-HexaCDD	0.1	0.1	0.1
1,2,3,4,7,8,9-HeptaCDD	0.01	0.01	0.01
OctaCDD	<b>0.001</b>	<b>0.0001</b>	<b>0.0003</b>
<b>PCDF-Kongenere</b>			
2,3,7,8-TetraCDF	0.1	0.1	0.1
1,2,3,7,8-PentaCDF	0.05	0.05	0.03
2,3,4,7,8-PentaCDF	<b>0.5</b>	<b>0.5</b>	<b>0.3</b>
1,2,3,4,7,8-HexaCDF	0.1	0.1	0.1
1,2,3,6,7,8-HexaCDF	0.1	0.1	0.1
1,2,3,7,8,9-HexaCDF	0.1	0.1	0.1
2,3,4,6,7,8-HexaCDF	0.1	0.1	0.1
1,2,3,4,6,7,8-HeptaCDF	0.01	0.01	0.01
1,2,3,4,7,8,9-HeptaCDF	0.01	0.01	0.01
OctaCDF	<b>0.001</b>	<b>0.0001</b>	<b>0.0003</b>

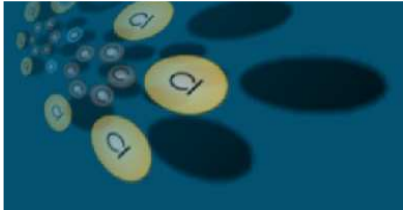


# **Bildung von PCDD/PCDF**

**Dioxine werden unbeabsichtigt in chemischen und thermischen Prozessen gebildet.**

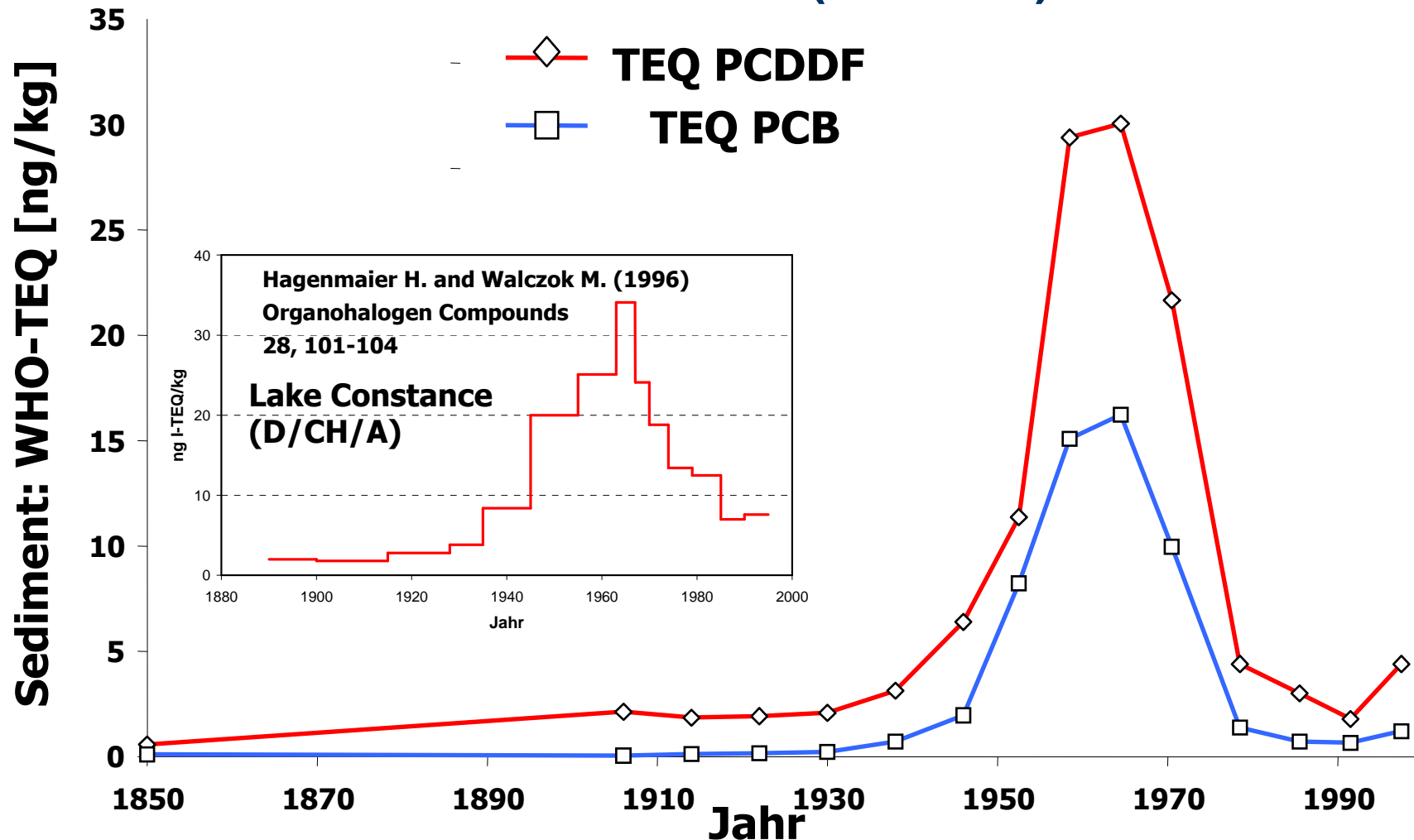
- **Bei chemischen Prozessen in Gegenwart von Chlor (z.B. Chlorproduktion, Verwendung von Chlor in Papier-Magnesium- oder Titandioxidproduktion).**
- **Bei Chlororganika Produktion (z.B. PCB, EDC, 2,4-D, 2,4,5-T, P<sub>5</sub>CP, andere chlorierte Pestizide/Organika).**
- **Bei thermischen Prozesse in Gegenwart von Chlor/PVC oder Chloriden (z.B. Müllverbrennung, Deponiebrände, Prozesse in der Metallindustrie, Hausbrand, etc.).**
- **Die größten Dioxinmengen wurde in den 50er bis 70er Jahren durch Chlororganika in die Umwelt eingebracht.**

**Siehe z.B. Weber et al. Environmental Science Pollution Research 15, 363-369 (2008)**  
<http://www.springerlink.com/content/0q10km8582605r1x/fulltext.pdf>

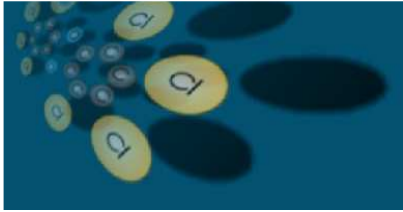


# Historischer Umwelteintrag von Dioxinen und PCB in Mitteleuropa

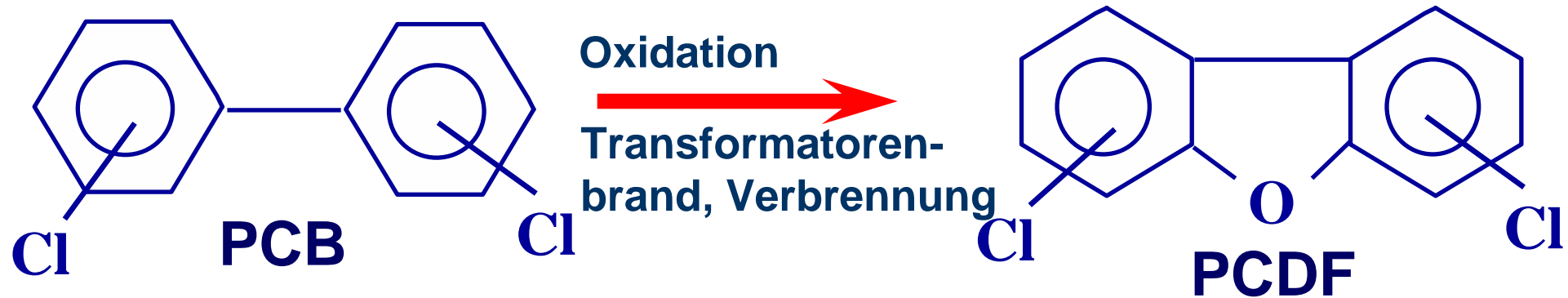
Historische Dioxin und PCB Konzentrationen in datierten Sedimentkernen aus Greifensee (Schweiz) und Bodensee



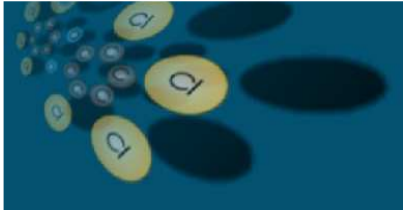
Quelle: Zennegg et al. Chemosphere 67, 1754-1761 (2007)



# PCDF Bildung aus PCB

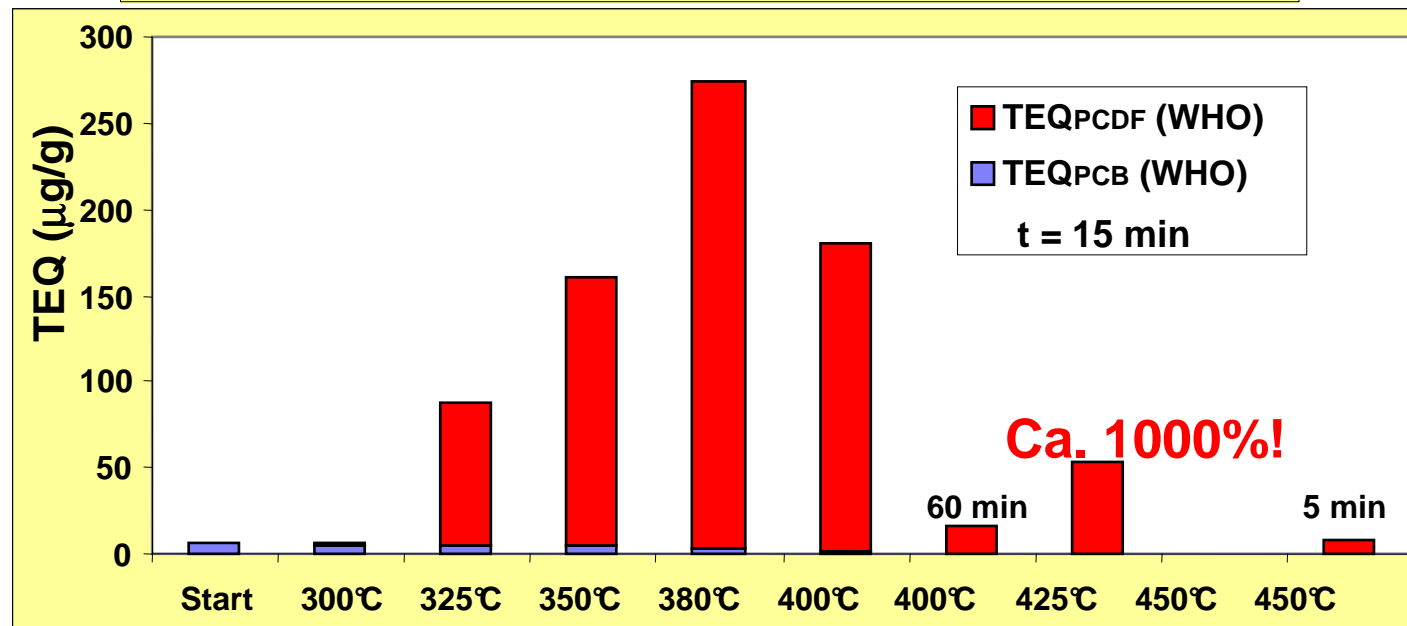
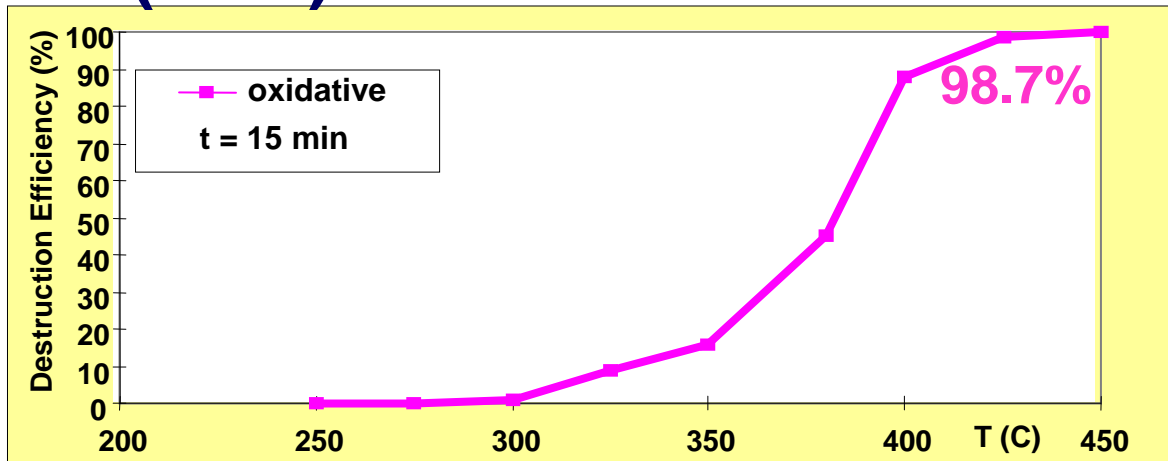


- PCB sind PCDF Vorläuferverbindungen (Precursor) und können thermisch bis in den Prozent-Bereich PCDF bilden. (Buser et al Chemosphere 8, 419, 1978)
- Durch die Bildung von PCDF aus PCB kann sich die dioxin-artige Toxizität der Mischung bis zu 5000% erhöhen (Weber et al ES&T 36, 1836, 2002).
- PCDF aus PCB waren bei vielen Lebensmittelskandalen die Ursache der “Dioxinkontamination” (z.B. Reisöl Japan/Taiwan Dioxinkrise Belgien 1999; Irische Schweinefleischkrise 2008).



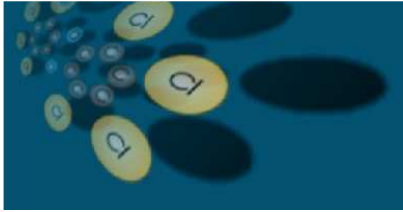
# PCB Zertörung & PCDF Bildung - Zunahme der Dioxin-artigen Toxizität

## Toxizitäts(TEQ)-Zunahme bei Oxidation von PCB



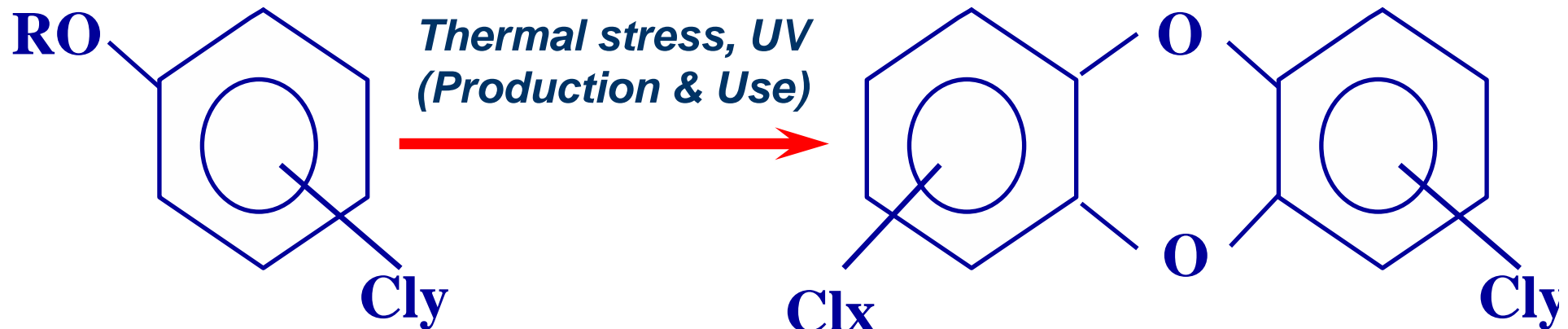
Quelle: Weber, Chemosphere 67, 109-117 (2007)





# PCDD/PCDF Bildung aus Chlorophenolen

Die Geschichte der Dioxine ist eng verknüpft mit der Produktion & Verwendung chlorierter Phenolderivate.

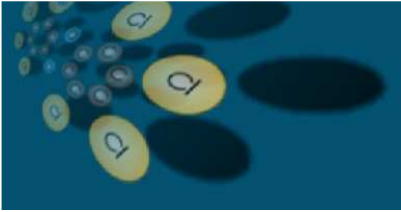


“Pflanzenschutzmittel” wie  
2,4-D; 2,4,5-T (Seveso, Agent  
Orange), P<sub>5</sub>CP, P<sub>5</sub>CP-Na

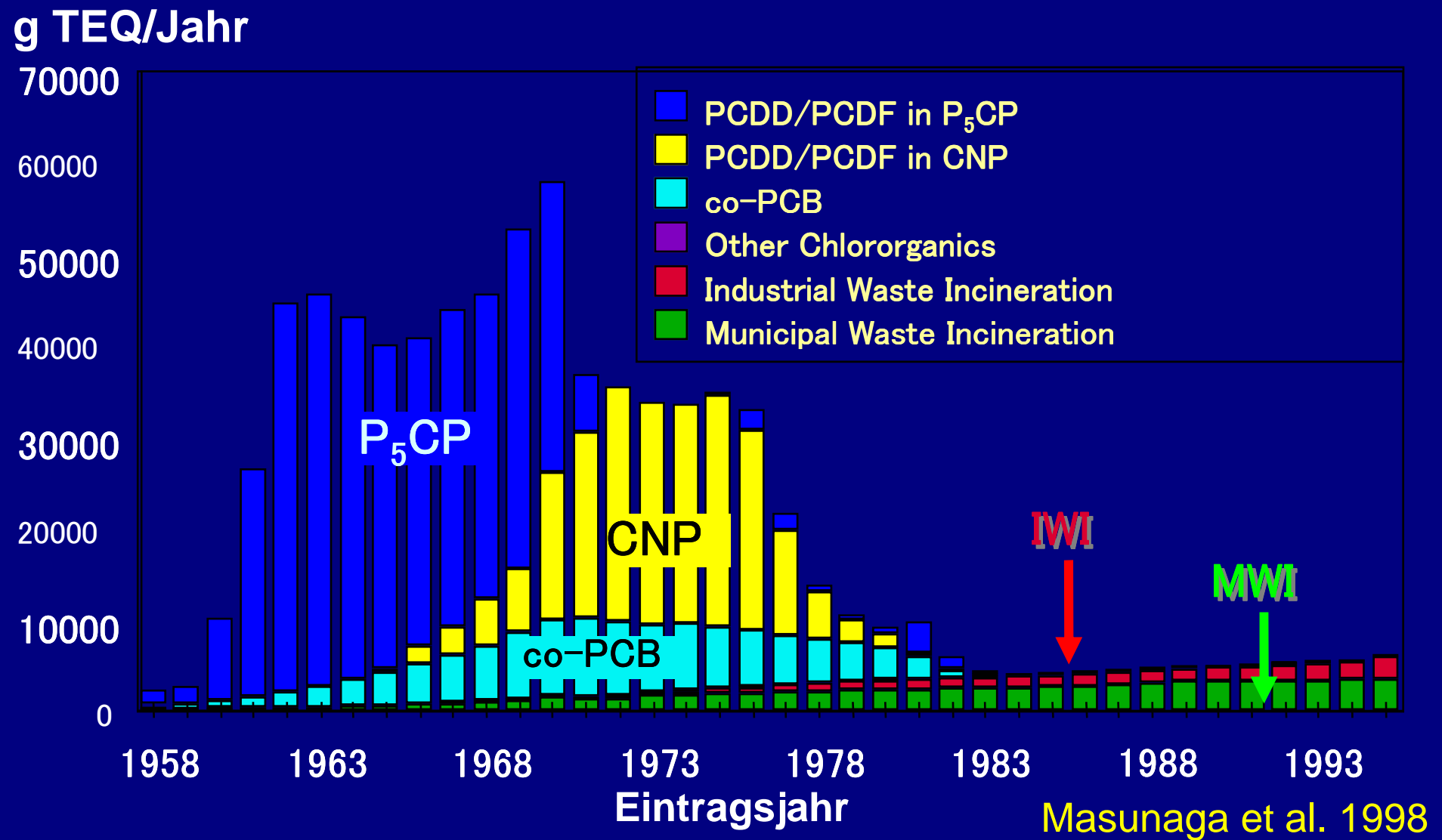
Die Produktion und Anwendung  
von Chlorphenolderivaten war  
ein Haupteintrag für die globale  
Dioxinkontamination.

Siehe e.g. Weber, Tysklind, Gaus, Environmental Science Pollution Research 15, 96-100 (2008)  
<http://www.springerlink.com/content/9032774680846044/fulltext.pdf>



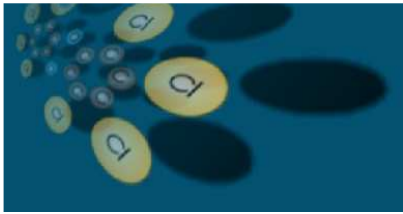


# Historische Dioxinmissionen in die Umwelt in Japan



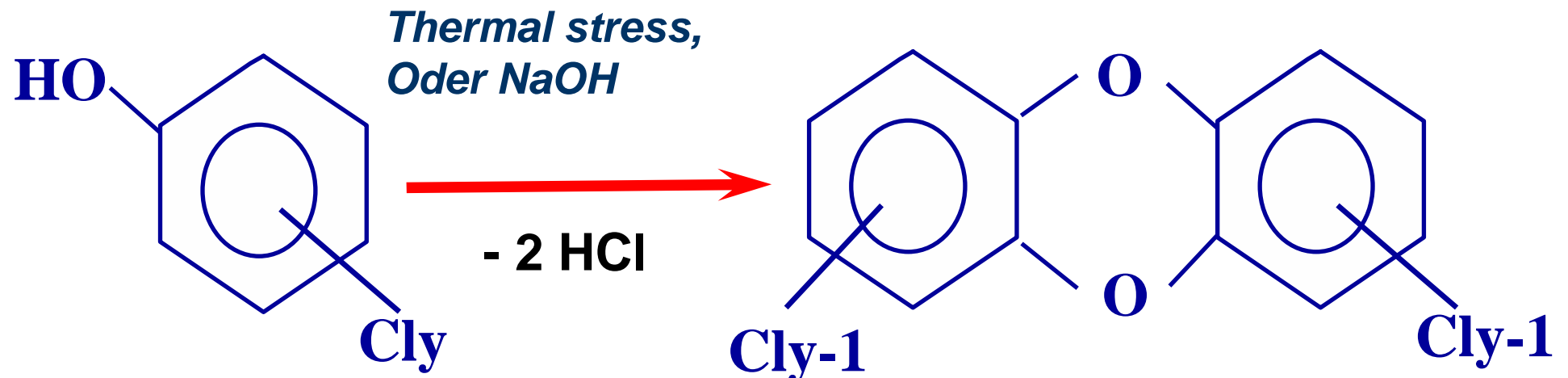
Quelle: Weber et al. Environmental Science Pollution Research 15, 363-369 (2008)

<http://www.springerlink.com/content/0q10km8582605r1x/fulltext.pdf>



# PCDD/PCDF Bildung aus Chlorphenolen

Bei der Kondensation von Chlorphenolen bilden sich PCDD (unter Abspaltung von Chlorwasserstoff).



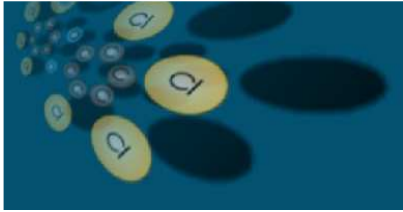
Chlorphenole haben 1 bis 5  
Chlorsubstituenten

Dioxine haben 1 bis 8  
Chlorsubstituenten

Erst ab einer Temperatur von etwa 340°C oder bei Reaktionen in Gegenwart von Radikalen entstehen aus Chlorphenolen auch polychlorierte Furane (PCDF).

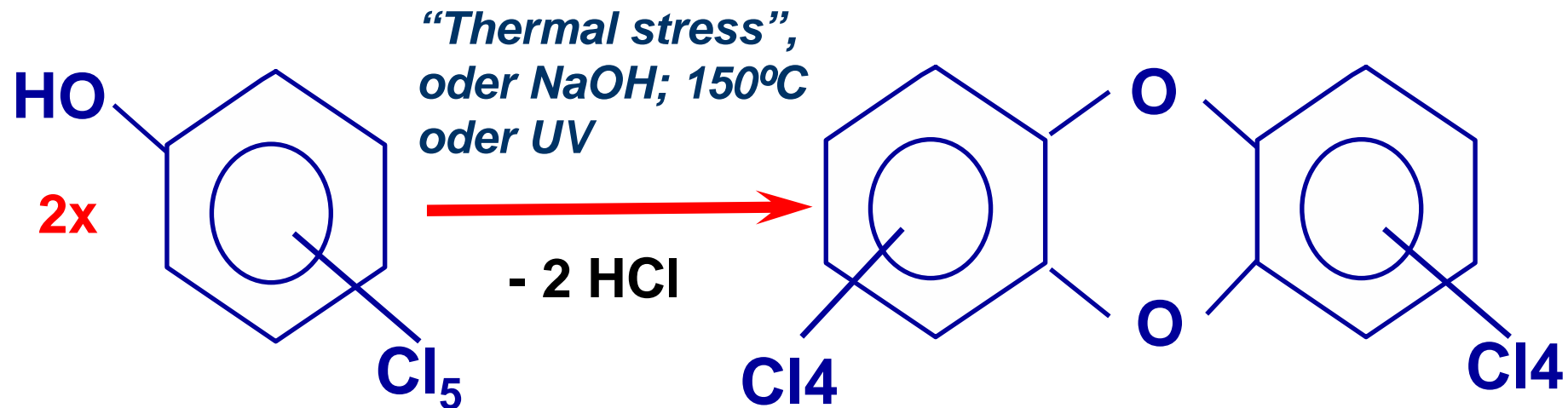
Siehe Weber und Hagenmaier, Chemosphere, 38, 529-549 (1999).





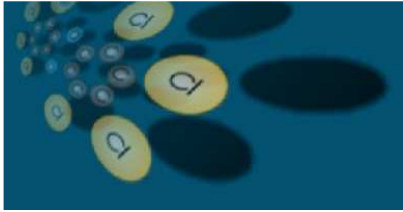
# PCDD/PCDF Bildung aus Chlorphenolen

Aus der Kondensation spezifischer Chlorphenole entstehen spezifische PCDD und PCDF.



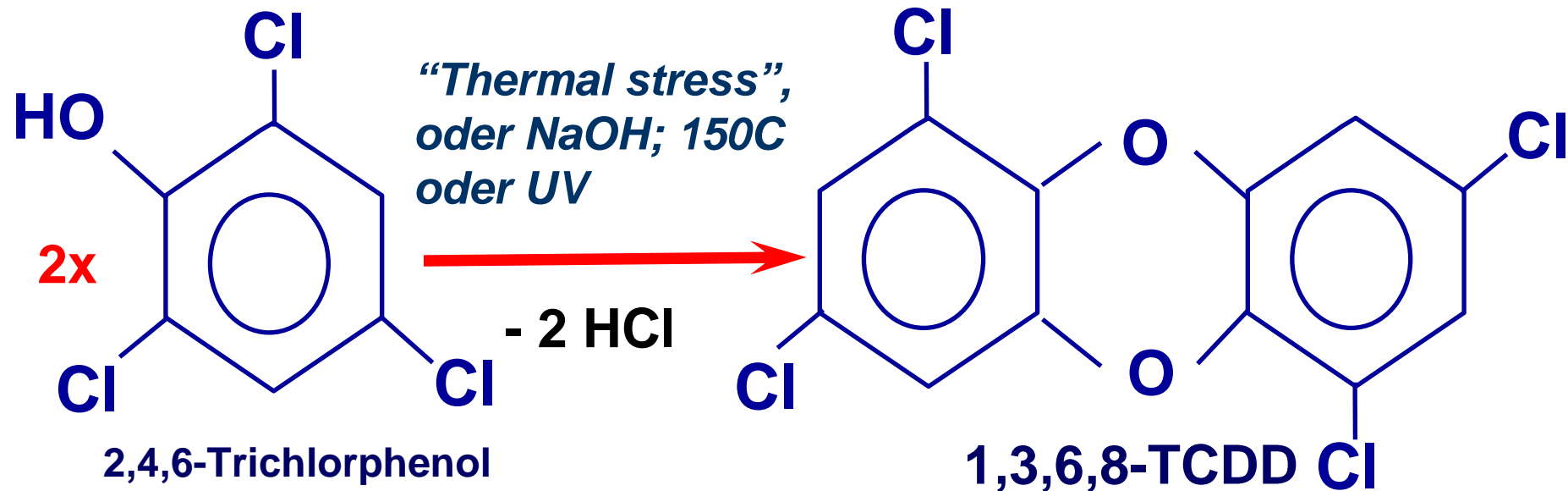
Aus zwei Pentachlorphenol entsteht Oktachlordioxin (OCDD)

Deshalb hat Pentachlorphenol (P<sub>5</sub>CP) das OCDD als Hauptkontamination. Das Verhältnis von PCDD/PCDF in technischem P<sub>5</sub>CP lag meist zwischen 10 und 100 (siehe z.B. Massunaga et al Chemosphere 44, 873-885 (2001)). Dieses Ratio kann sich bei zusätzlicher Bildung von PCDD aus P<sub>5</sub>CP (anderen Phenolen) in der Umwelt und in Prozessen noch erhöhen.



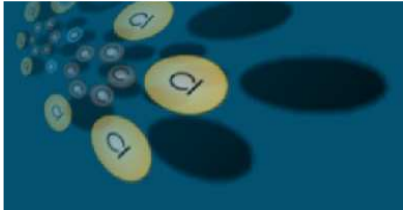
# PCDD/PCDF Bildung aus Chlorphenolen

Aus dem Chlorsubstitutionsmuster der Dioxine kann man das Substitutionsmuster der beteiligten Chlorphenole ableiten.



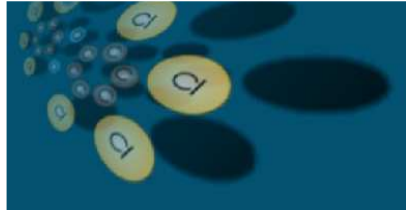
z.B. bildet sich aus 2,4,6-Trichlorphenol das 1,3,6,8-TCDD und durch Smiles Umlagerung auch noch 1,3,7,9-TCDD.

Für Details zu PCDD und PCDF Bildung aus Chlorphenolen siehe z.B. Weber und Hagenmaier, Chemosphere, 38, 529-549 (1999).



# Dioxin Fingerabdruck der kontaminierten Fettsäure aus Biodieselproduktion



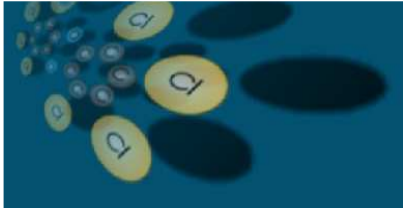


# Kriterien eines Dioxin Fingerabdrucks

## Kriterien für Dioxinmuster Beurteilung:

- Verhältnis von PCDD zu PCDF
- Dioxin Homologenmuster: Verhältnis der Tetra-, Penta-, Hexa-, Hepta- und Octa- PCDD/PCDF.
- Muster der 17 toxischen 2,3,7,8-substituierten PCDD/PCDF Kongeneren.
- Verteilung der anderen 193 PCDD/PCDF Kongenere
- Co-Kontaminanten: andere chlorierte aromatische Verbindungen in einer Probe (PCB, Chlorophenole, Chlorobenzene, andere chlorierte Aromaten).



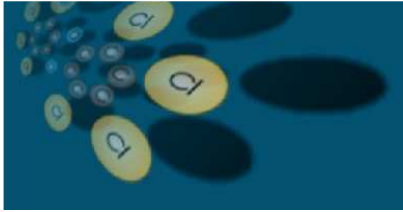


# Dioxin Fingerabdruck in der Fettsäure

## Verteilung Dioxine zu Furanen: etwa 100:1

- Diese hohe PCDD/PCDF Verhältnis weist sehr stark auf Chlorphenole hin bzw. auf Substanzen, die Chlorphenole enthalten oder aus Chlorphenolen als Zwischenprodukte hergestellt wurden oder diese als Abbauprodukte haben.
- Solch hohe PCDD/PCDF Ratios mit Werten von 100 finden sich in Pestiziden wie P<sub>5</sub>CP (liegen meist zwischen 5 und 100) oder Chlornitrofen (z. B. Massunaga Chemosphere 44, 873 (2001)) oder Pentachlornitrobenzol (Holt ES&T 44, 5409 2010).
- Hohe PCDD/PCDF Ratios werden auch in belasteten Tonmineralien gefunden. Diese weisen jedoch ein anderes Kongenerenmuster auf (siehe spätere Diskussion).





# Dioxin Fingerabdruck in der Fettsäure

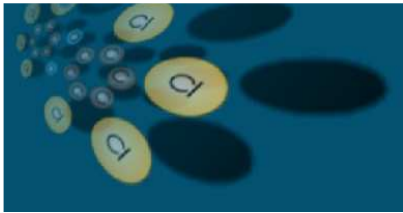
**Verteilung Dioxine zu Furanen: etwa 100:1**

**Damit können wichtige Kontaminationsquellen ausgeschlossen werden:**

- **Keine PCB als Quelle: PCB enthält und bildet fast ausschliesslich Furane.**
- **Kein Hochtemperatur Prozesse als Quelle: wie zum Beispiel Metallproduktion oder Müllverbrennung (PCDD/PCDF Ratio zwischen 0.1 und 3).**



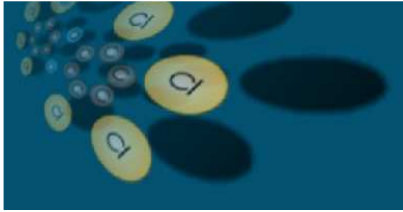




# Dioxin Fingerabdruck in der Fettsäure

Polychlorierte Dibenzo(p)-dioxine und -furane **2,3,7,8-subst. Kongenere**

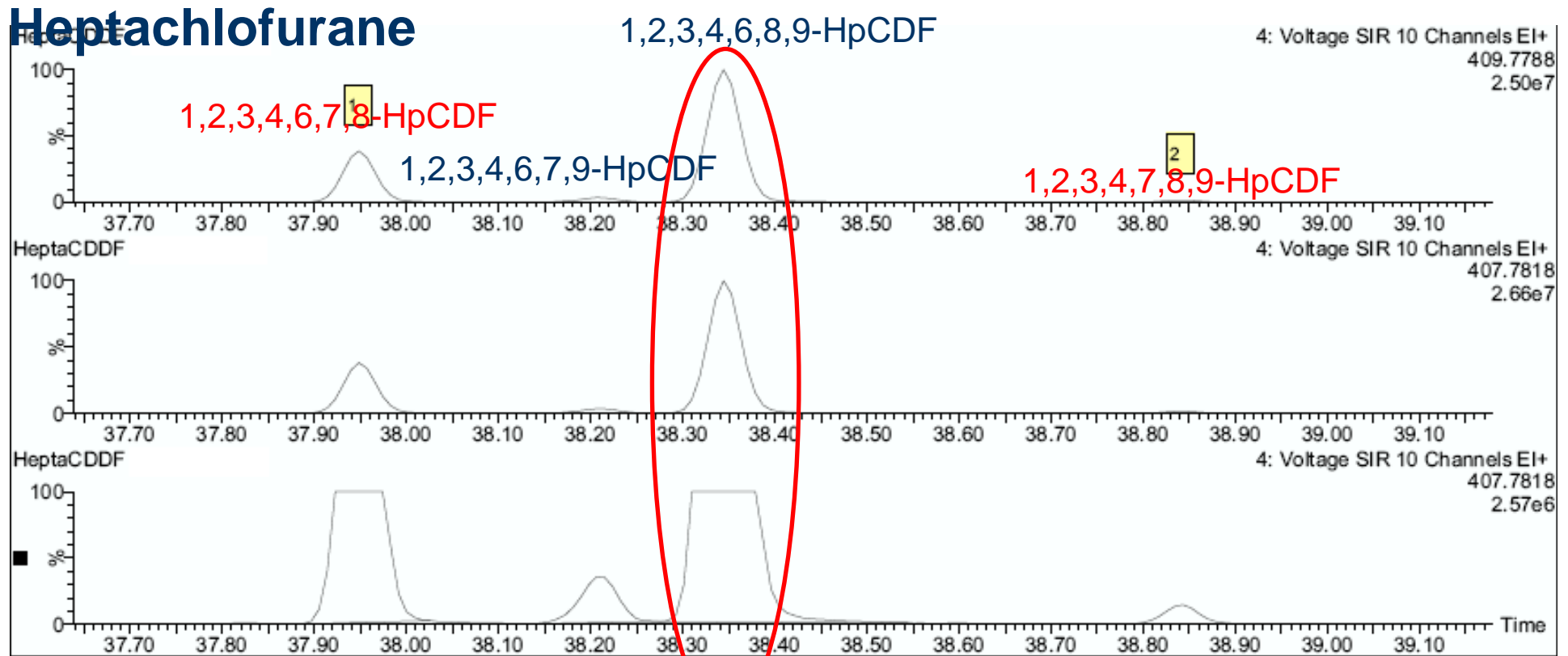
2,3,7,8-Tetra CDD	ng/kg	1,4		FETT
1,2,3,7,8-Penta CDD	ng/kg	14		FETT
1,2,3,4,7,8-Hexa CDD	ng/kg	12		FETT
1,2,3,6,7,8-Hexa CDD	ng/kg	610	<b>84% der Toxizität</b>	
1,2,3,7,8,9-Hexa CDD	ng/kg	270		
1,2,3,4,6,7,8 Hepta CDD	ng/kg	1800		FETT
Octa CDD	ng/kg	1200		FETT
2,3,7,8-Tetra CDF	ng/kg	0,36		FETT
1,2,3,7,8-Penta CDF	ng/kg	<0,10		FETT
2,3,4,7,8-Penta CDF	ng/kg	0,45		FETT
1,2,3,4,7,8-Hexa CDF	ng/kg	<0,20		FETT
1,2,3,6,7,8-Hexa CDF	ng/kg	0,35		FETT
1,2,3,7,8,9-Hexa CDF	ng/kg	<0,20		FETT
2,3,4,6,7,8-Hexa CDF	ng/kg	0,54		FETT
1,2,3,4,6,7,8-Hepta CDF	ng/kg	21		FETT
1,2,3,4,7,8,9-Hepta CDF	ng/kg	1,2		FETT
Octa CDF	ng/kg	37		FETT
I-TE (upper-bound)	ng/kg	117 <sup>100</sup>		FETT
TE-WHO (upper-bound, only PCDD/F)	ng/kg	123 <sup>100</sup>		FETT

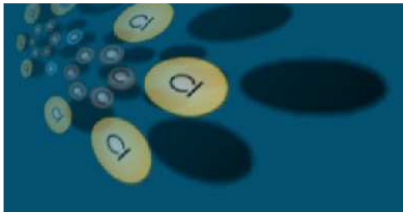


# Dioxin Fingerabdruck in der Fettsäure

## Spezifische Kongenerenverteilung

- Bei den HeptaCDF ist das 3te Kongener erhöht. Dies ist sehr spezifisch für P<sub>5</sub>CP bzw. hochchlorierter Phenolmix.

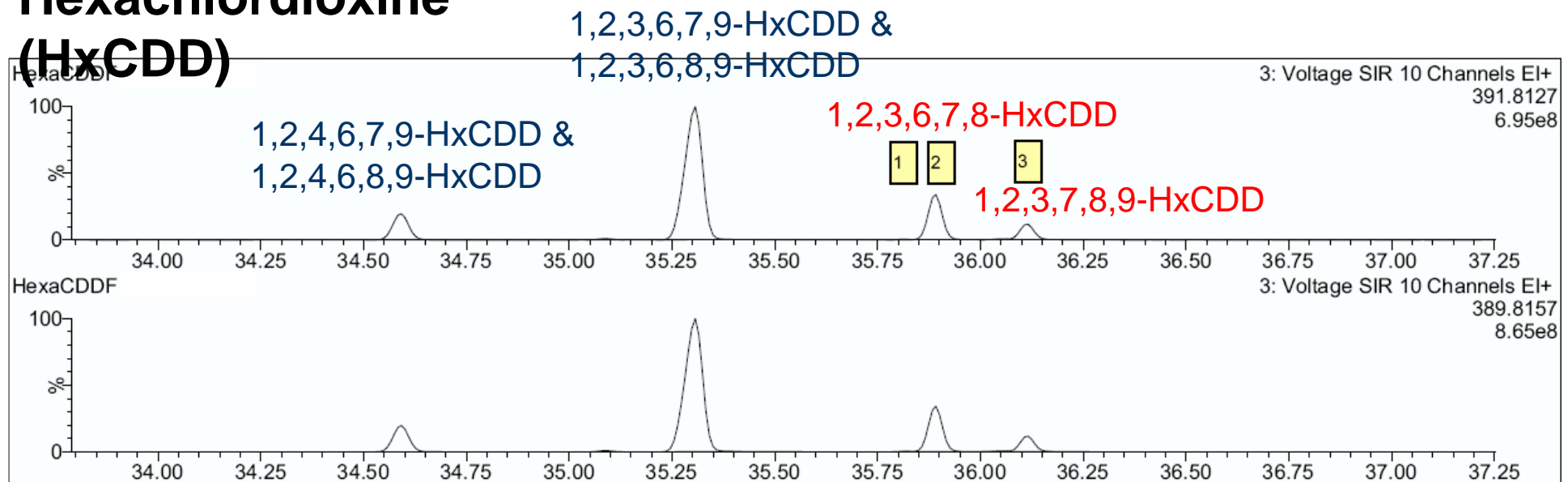




# Dioxin Fingerabdruck in der Fettsäure

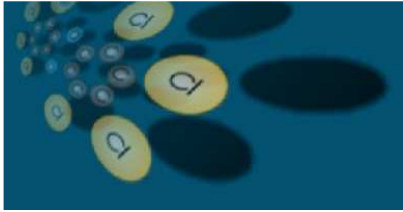
Spezifisches Hexachlordioxin Muster wie es aus der Kondensation von 2,3,4,6-TetraCP gebildet wird.

## Hexachlordioxine (HxCDD)



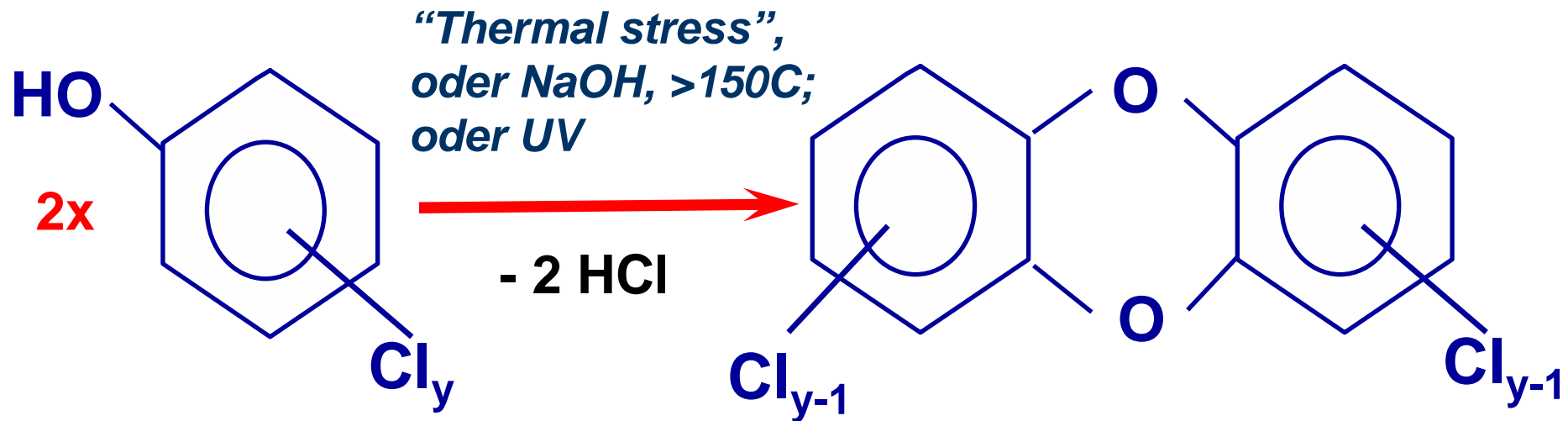
HexaCDD, die nicht aus 2,3,4,6-Tetrachlorphenol gebildet werden (1,2,3,4,7,8-HxCDD, 1,2,3,4,6,7-HxCDD oder 1,2,3,4,6,9-HxCDD) waren in der Probe nicht in relevanter Konzentration enthalten (siehe z.B. 1,2,3,4,7,8-HexaCDD in 2,3,7,8-Tabelle vorige Folie).





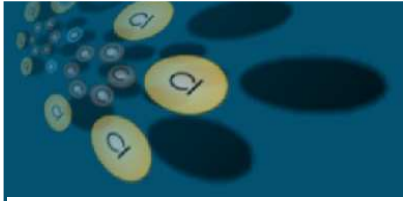
# Dioxin Fingerabdruck in der Fettsäure

Aus den Mengen  $\Sigma$ HexaCDD,  $\Sigma$ HepaCDD und OctaCDD und der für die Bildung der jeweiligen PCDD relevanten Chlorphenole - HexaCDD (aus zwei TetraCP); HeptaCDD (aus TetraCP & P<sub>5</sub>CP), OCDD (2x P<sub>5</sub>CP) - läßt sich die ungefähre Chlorphenolverteilung abschätzen.



Vorläuferverbindungen:  
2,3,4,6-Tetrachlorphenol &  
Pentachlorphenol (~2:1)

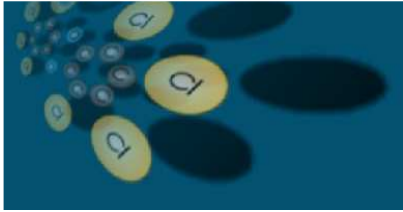
vorliegende PCDD Muster  
(Homologenverteilung der  
HexaCDD, HeptaCDD, OCDD)



# Mögliche Dioxin Quellen Fettsäure

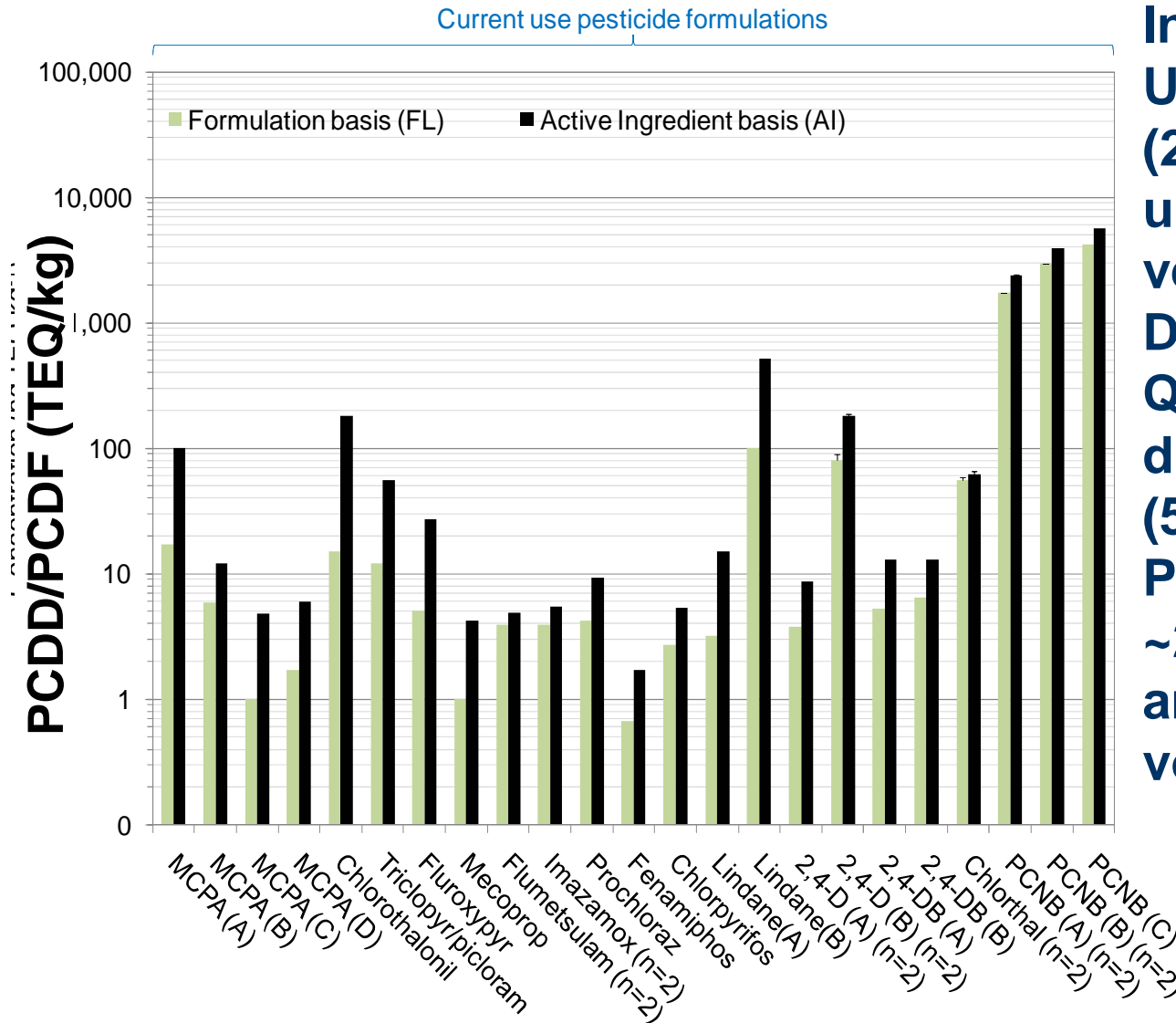
---

- Die wahrscheinlichste Quelle für die PCDD Kontamination sind Pestizide auf Basis von Chlorphenol oder eng verwandte Chloraromaten. Pestizide können direkt beim Anbau oder bei Lagerung von Soja, Raps oder Palmöl eingesetzt worden sein.
- In Europa werden heute keine hochchlorierten aromatischen Pestizide mehr eingesetzt. Die für den Rapsanbau zum Teil verwendeten Dicamba oder MCPA sind chlorierte Aromaten, Jedoch ist es unwahrscheinlich dass solche mono- und dichlorierten aromatischen Pestizide mit primär hochchlorierten Dioxinen kontaminiert sind.
- Hochchlorierte Pestizide einschliesslich Pentachlorphenol werden aber zum Beispiel noch in Indien und China produziert, verwendet und in andere Länder vertrieben. Die Quelle der Dioxinkontamination von indischem Guarkernmehl (einem der meist verwendeten Verdickungsmittel in der Lebensmittelindustrie) war Pentachlorphenol (2007).



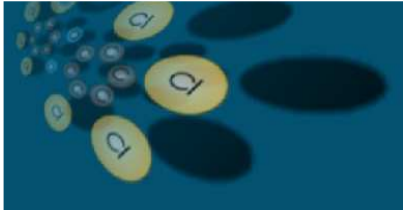
# Mögliche Dioxin Quellen Fettsäure

In einer Studie der University Queensland (2010) wurde in allen der untersuchten und aktuell verwendeten Pestiziden Dioxine gefunden. Quintozen (PCNB) hatte die höchsten TEQ level (5000 ng TEQ/kg) mit PCDD/PCDF Ratio von ~20 und nach Exposition an der Sonne einem Ratio von über 100.



Quelle: Holt et al Environ Sci & Technol. 44, 5409–5415 (2010).

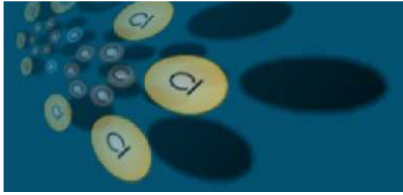




# Mögliche Dioxin Quellen Fettsäure

---

- Dioxinmuster aus spezifischen Quellen können sich bei der Anreicherung in Pflanzen und in technischen Prozessen verändern. Es kann hier zur partiellen Anreicherung, zur partiellen Bildung oder auch zum Abbau von Dioxinen (z.B. Dechlorierung) kommen, die das Quellenmuster verändern.
- Eine Dechlorierung oder spezifische Anreicherung niederer Homologen aus einer P<sub>5</sub>CP Ursprungsquelle kann hier nicht ausgeschlossen werden. Da durch Dechlorierung jedoch wenig spezifische Kongenere gebildet werden und auch die dechlorierungsstabilen 1,9-substituierten PCDF Kongenere im gegenwärtigen Muster (siehe HeptaCDF Verteilung) vorliegen, ist Einfluß einer Dechlorierung eher gering.
- Es bedarf weitere Untersuchungen der technischen Prozesse und präsenster Chloraromatenverunreinigung um Dioxinbildungs- und Veränderungspotentiale abzuschätzen.



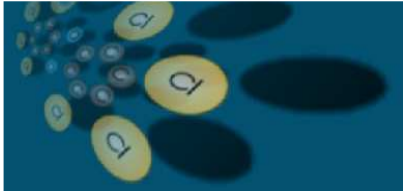
# Mögliche Dioxin Quellen Fettsäure

## Dioxine aus Kaolinit und anderen Tonen

- In der Vergangenheit verursachten mit Dioxinen kontaminierte Kaolinit (Tonminerale) als Futtermittelzusatz Lebensmittelkontaminationen.
- Das Dioxin Muster der Kaolinite ist zwar auch durch einen hohen PCDD geprägt jedoch wird das Muster durch OktaCDD dominiert. Auch stimmt das Kongenerenmuster der hier ausschlaggebenden HexaCDD nicht mit dem Kaolinitmuster überein.
- Somit sind für die Kontamination des beschriebenen Dioxinfalls Kaolinite auszuschliessen.







# Mögliche Dioxin Quellen Fettsäureester

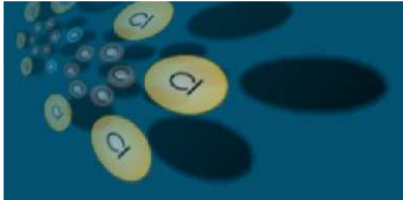
---

## Anbau von Biokraftstoffen auf Chlorphenolaltlasten

- **Biokraftstoffe werden vermehrt auf kontaminierten Gebieten angebaut. Diese Konzepte werden von Regierungsseite gefördert und sind sinnvoll, wenn kontrolliert wird, dass die so gewonnenen Kraftstoffe nicht in den Lebensmittelkreislauf gelangen.**

(<http://www.swedgeo.se/upload/Publikationer/Varia/pdf/SGI-V599.pdf>)

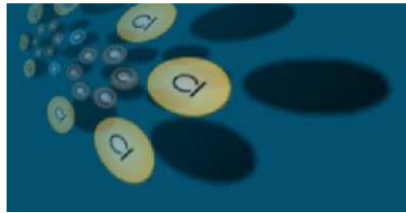
- **Dioxin-Altlastenflächen mit Dioxinen aus Chlorphenol gibt es zu Hunderten (auch in Europa). Ein Kontamination von Biokraftstoffen über diesen Pfad könnte zu dem gefundenen Dioxinmuster führen.**
- **Empfehlung: Untersuchung der verwendeten Öle und gegebenenfalls Anbauggebiete. Screening der im Biofuelanbau oder Lagerung verwendeten Pestizide.**



# Mögliche Dioxin Quellen Fettsäure

## Mögliche Dioxin/Chlorphenol Quellen durch andere im Prozess verwendete Chemikalien

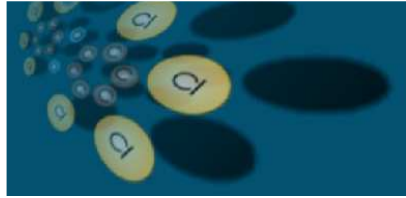
- Zum Knacken der Fettsäureester wird in manchen Anlagen Natriumhydroxid oder Schwefelsäure eingesetzt.
- Obwohl Natriumhydroxid durch Chloralkalielektrolyse hergestellt wird, gibt es bisher keine Daten, ob Chargen mit Dioxinen kontaminiert sind. Allerdings ist das Dioxinmuster der Chloralkalielektrolyse durch hohen Furananteil geprägt.
- Schwefelsäure wird unter anderem auch in Prozessen der Chlor(verwendenden)industrien eingesetzt. Recycling von Schwefelsäure könnte hier Dioxinkontaminationen eintrager
- **Empfehlung: Untersuchung der im Prozess eingesetzten Chemikalien auf Dioxingehalte und Herkunft.**



## **Generelle Kontaminationsgefahr durch Industrieöle und Altfett - Das Ausmaß der Panscherei**

---

- **Im aktuellen Fall waren die Fettsäuren aus Biodieseldestillat mit einem spezifischen “Chlorphenolmuster” kontaminiert, das auf die diskutierten spezifischen Quellen schließen lässt**
- **Die Praxis solche Destillationsrückstände aus Altfetten/ölen & Biodieselproduktion, in denen die Dioxine aufkonzentriert wurden, wieder verdünnt in die Futtermittel zu mischen, scheinen nach Recherchen der Frankfurter Rundschau (Thieme und Geyer „Mischen bis der Arzt kommt“ 14.01.2011 S.12) nicht die Ausnahme sondern die Regel zu sein.**
- **Im gegenwärtigen Fall hatten die Mischer “Pech”, dass die Dioxinkontamination der aktuellen Quelle auch nach Verdünnung noch höher lagen als die Gesetzeswerte.**
- **Wenn diese Verdünnungspraxis nicht rigoros verboten wird, kann man darauf warten bald weitere Giffunde zu machen – wahrscheinlich mit neuem Muster und weiterer Suche.....**



## **Grenzwerte von Industriefetten/Ölen - dringender globaler Handlungsbedarf**

- **Das detaillierte Aufdecken der Methoden der Fettpanscher in Deutschland und Umsetzung der nun aufgestellten Maßnamekataloge könnte zum Glücksfall werden, wenn daraus auch in anderen Ländern Konsequenzen folgen.**
- **Altöle/Fette im technischen Bereich dürfen nach der Chemikaliengesetzverordnung bis etwa 1400 ng TEQ/kg enthalten (Grenzwert für Futtermittel ist 0.75 ng TEQ/kg). Der Grenzwert ab dem ein Stoff nach der Basel/Stockholm Konvention international als dioxinkonaminiert gilt (“low POPs content”) liegt gar bei 15000 ng TEQ/kg.**
- **Diese Werte sind viel zu hoch und zeigen die Risiken der globalen Öl- und Fettmischerei. Neben dem Versuch der strikten Trennung von Futter- und Industrieölen in Deutschland muss europäisch und am besten global auch über bedeutend niedrigere Dioxingrenzwerten für Industrieöle diskutiert werden. Oder weitere Fälle sind vorprogrammiert.**

# Danke für Ihre Aufmerksamkeit!



## *“The dirty dozen”*

PCDD  
PCDF  
PCB  
Aldrin  
Chlordane  
DDT  
Dieldrin  
Endrin  
HCB  
Heptachlor  
Toxaphene  
Mirex

## *“More dirt!”*

PFOA, PFHxS, PFX  
DeBDE, HBCD, PBB  
PBDD/F, HBBz, PBF  
TBBPA, TBPAAE,  
SCCP, MCCP, LCCF  
PCN, HCBd, OCS,  
PAHs, Nitro-PAH  
Halogenated PAHs  
Endosulfan,  
PT-Pesticides  
PT-Biocides  
PT-Pharmaceuticals  
PT-Siloxanes  
Sn-Organics  
Hg, Cd, Pb et al.

*“The nasty nine”* alpha-, beta-, gamma-HCH,  
PeCB, Chlordecone, PeBDE, OBDE, HBB, PFOS

[www.pops.int](http://www.pops.int) [www.saicm.org](http://www.saicm.org) [www.ospar.org](http://www.ospar.org)  
<http://www.springerlink.com/content/0q10km8582605r1x/fulltext.pdf>