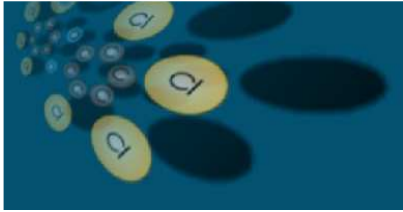


# Analyse des Dioxinmusters im Frittenfett/Fettsäureskandal - Quellendiskussion und Handlungsbedarf bei Grenzwerten

Roland Weber  
POPs Environmental Consulting  
Göppingen, Germany  
roland.weber10@web.de

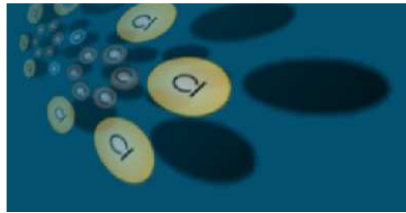




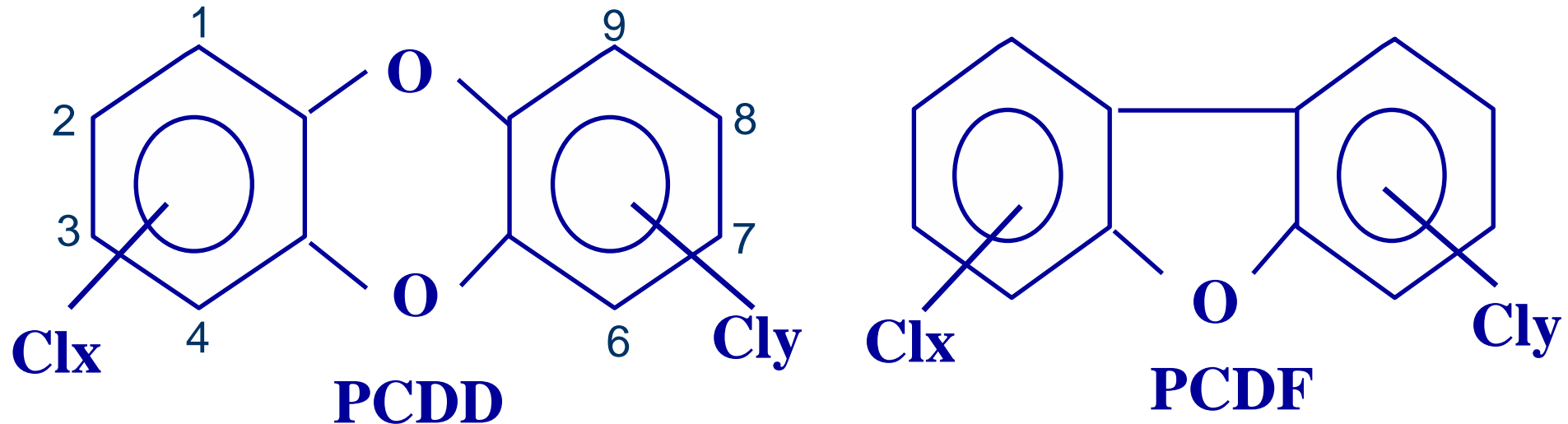
# Inhalte Präsentation

- Was sind Dioxine, Dioxinkongenere und TEQ
- Bildung und Herkunft von Dioxinen
- Ministerien: Dioxin stammt aus Frittenfett! – Aber wie kommt das Dioxin ins Frittenfett?
- Interpretation Dioxinmuster: Chlorphenolmuster
- Pestizide als wahrscheinliche Quelle und was wären noch Alternativquellen.
- Sind europäische Pestizide „Dioxin-sicher“?
- Chlorpyrifos: Strukturverwandschaft zu Seveso-Dioxinvorläufern und Untersuchungsbedarf.
- Folgerungen und Forderungen.



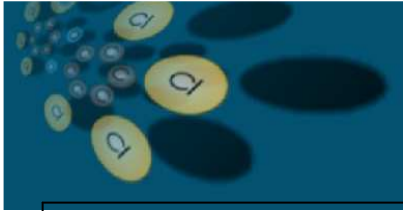


# Molekülstruktur und Chlorsubstitution Polychlorierter Dioxine und Furane



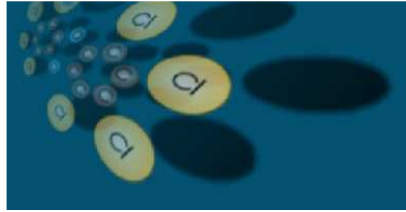
Durch die unterschiedliche Chlorsubstitution des Dibenzo-p-dioxins und Dibenzofurans ergeben sich:

- 75 Polychlorierte Dibenzo-p-dioxine (PCDD)
- 135 Polychlorierte Dibenzofurane (PCDF)
- 17 dieser 2,3,7,8-substituierten Kongenere werden <sup>PCDD</sup> 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**

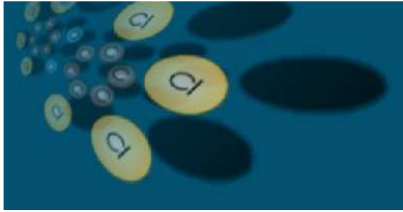
---

**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 der Produktion von organischen Chlorverbindungen (z.B. PCB, EDC, 2,4-D, 2,4,5-T, P<sub>5</sub>CP etc.).**
- **Bei thermischen Prozessen 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.**

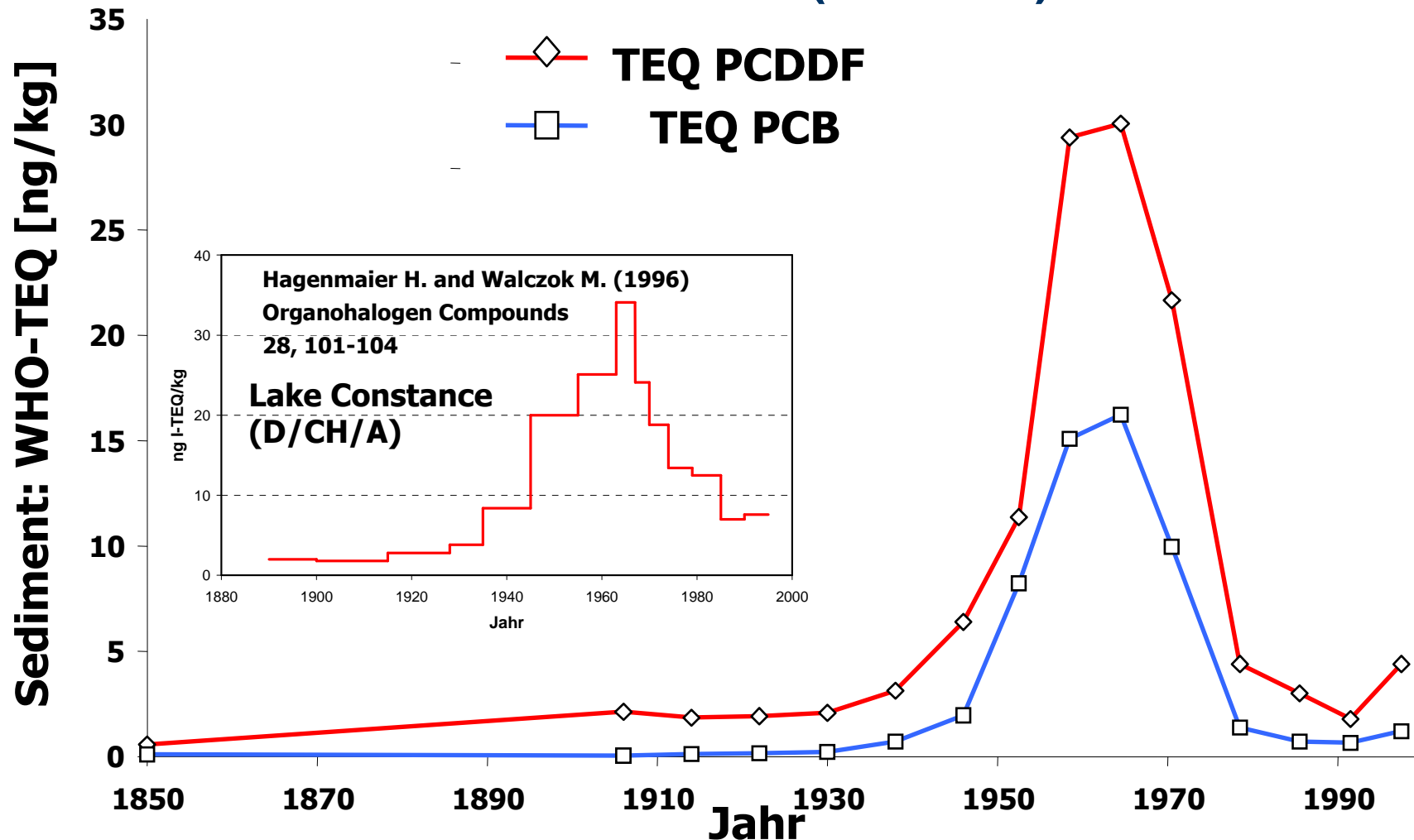
Siehe z.B. Weber et al. Environmental Science Pollution Research 15, 363-369 (2008)

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

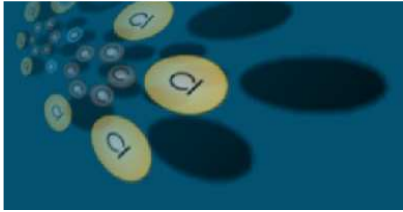


# Historischer Umwelteintrag von Dioxinen und PCB in Mitteleuropa

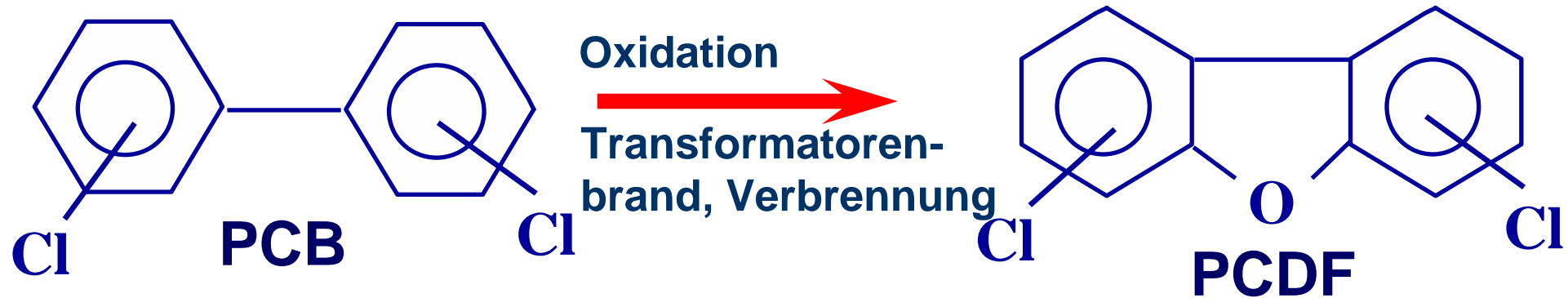
Historische Dioxin und PCB Konzentrationen in datierten Sedimentkernen aus Greifensee (Schweiz) und Bodensee



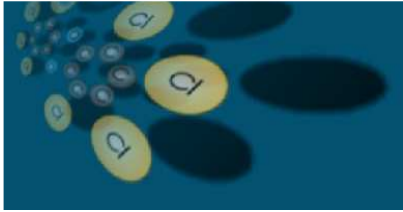
Quelle: Zennegg et al. Chemosphere 67, 1754-1761 (2007)



# PCDF Bildung aus PCB

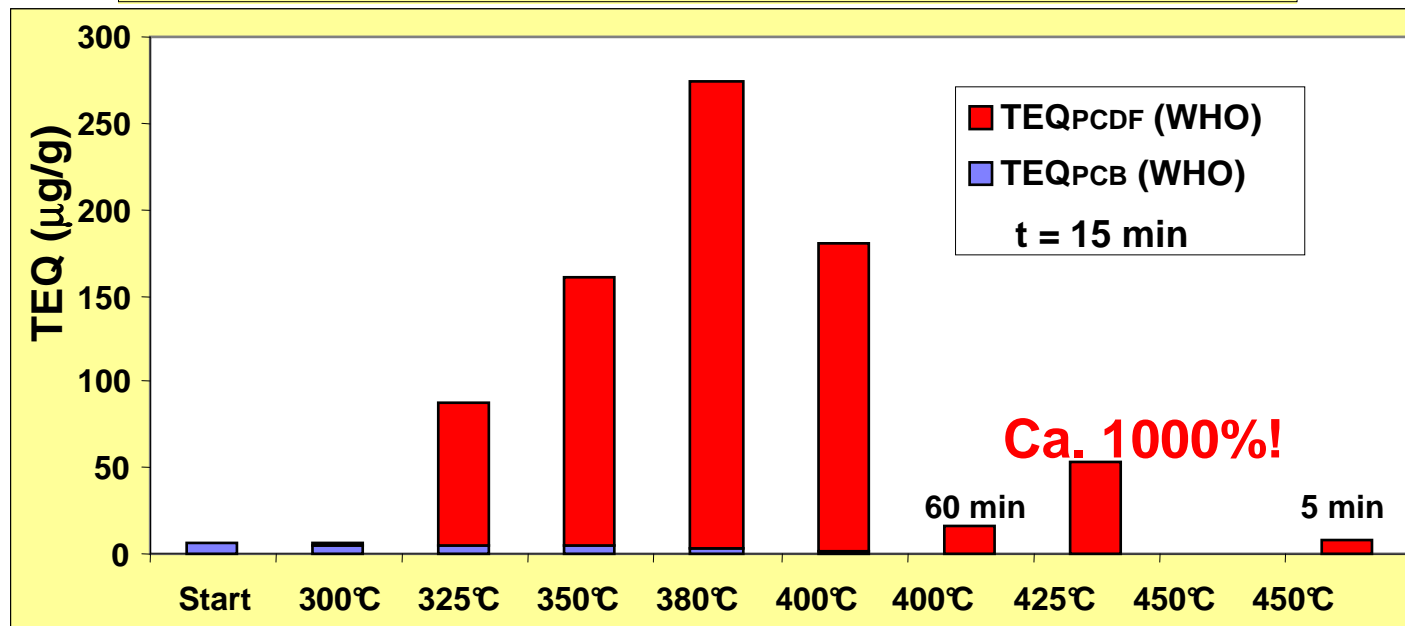
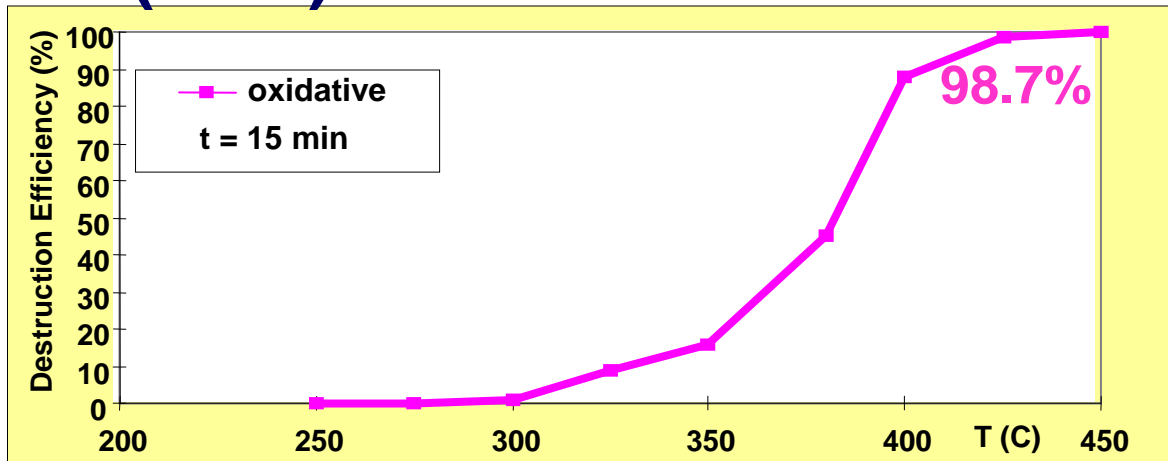


- PCB sind Vorläuferverbindungen (Precursor) von PCDF und können in thermischen Prozessen bis in den Prozentbereich PCDF bilden. (Buser et al Chemosphere 8, 419, 1978)
- Durch die Bildung von PCDF aus PCB kann sich hier die dioxinartige Toxizität einer Mischung bis zu 5000% erhöhen (Weber et al ES&T 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

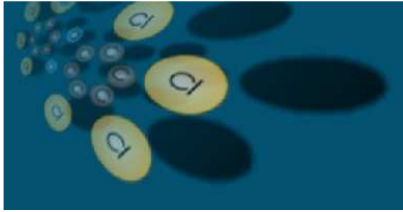
## Toxizitäts(TEQ)-Zunahme bei Oxidation von PCB



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

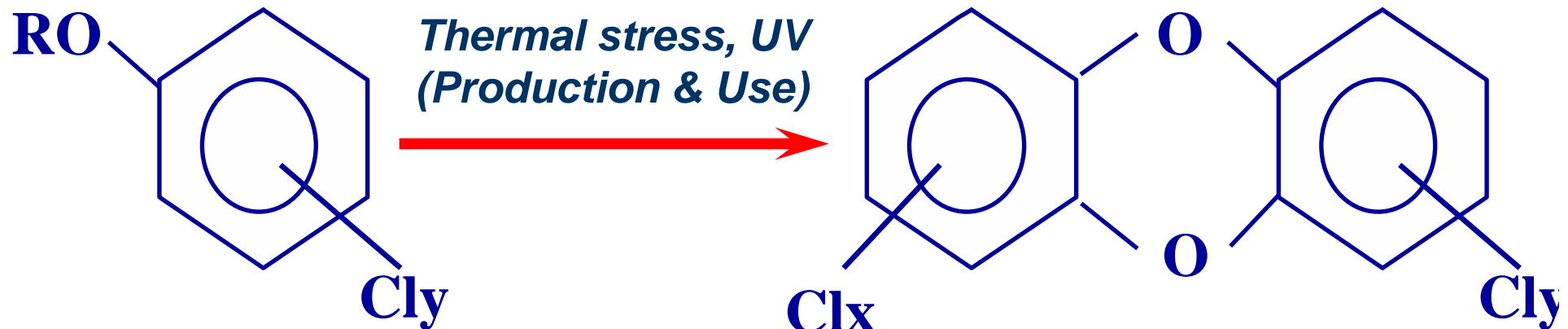






# PCDD/PCDF Bildung aus Chlorophenolen

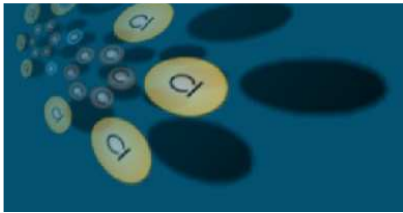
Die Geschichte der Dioxine ist eng verknüpft mit der Produktion & Verwendung chlorierter Phenolderivate.



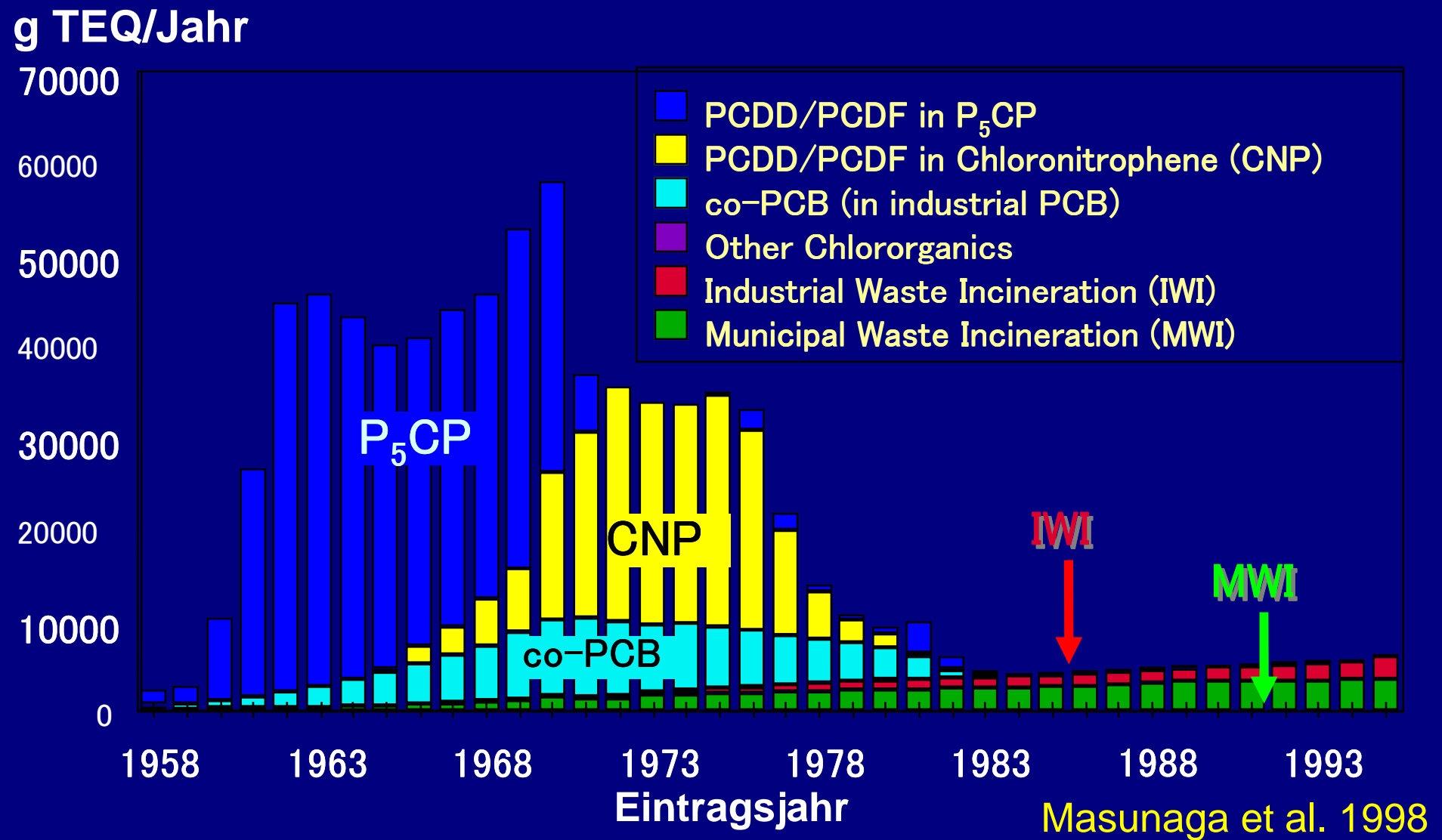
“Pflanzenschutzmittel” wie 2,4-D; 2,4,5-T (Seveso, Agent Orange), P<sub>5</sub>CP, P<sub>5</sub>CP-Na

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

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

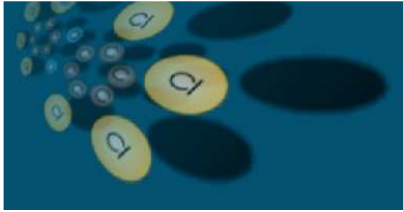


# Historische Dioxinmissionen in die Umwelt in Japan



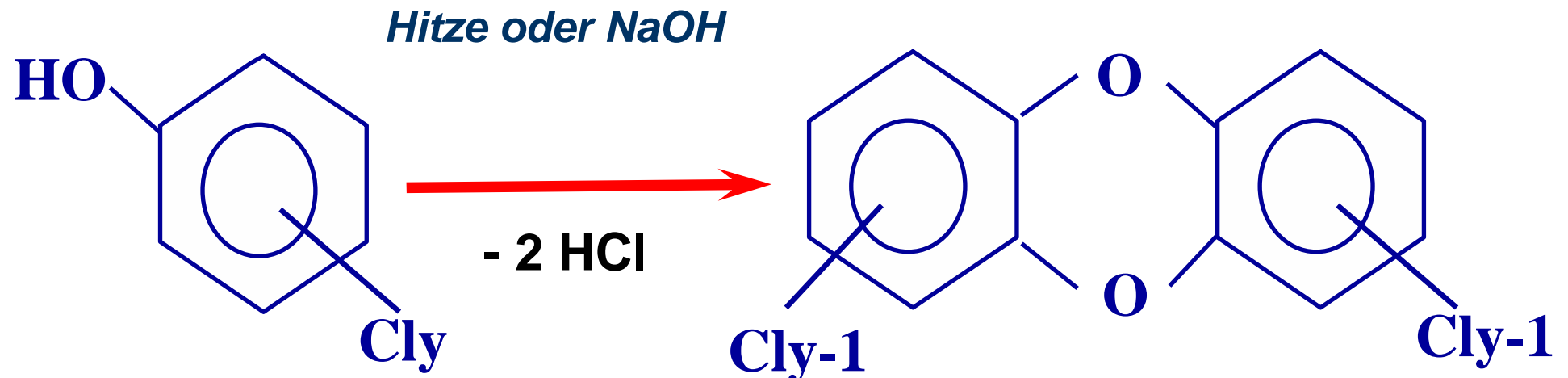
Quelle: Weber et al. Environmental Science Pollution Research 15, 363-369 (2008)

<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).



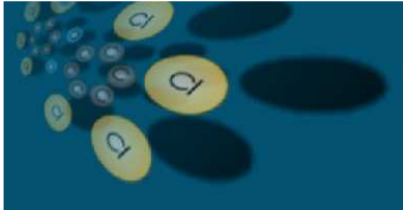
Chlorphenole haben 1 bis 5  
Chlorsubstituenten

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).

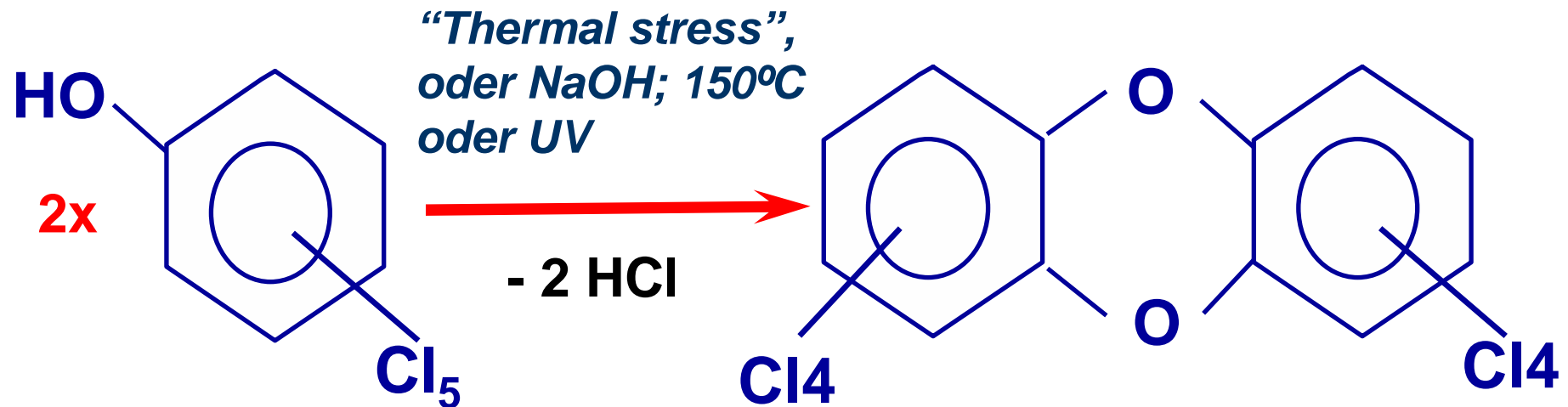
Siehe Weber und Hagenmaier, Chemosphere, 38, 529-549 (1999).





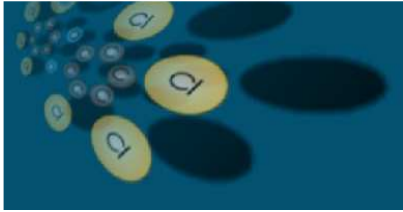
# PCDD/PCDF Bildung aus Chlorphenolen

Aus der Kondensation spezifischer Chlorphenole entstehen spezifische PCDD und PCDF.



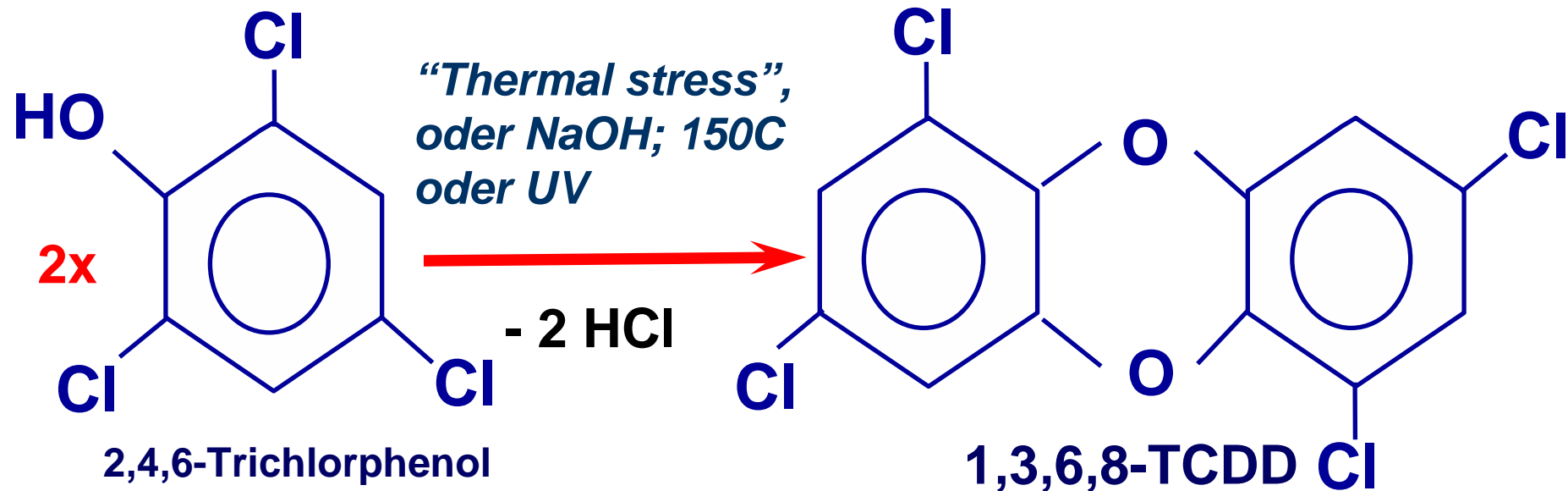
Aus 2 x Pentachlorphenol entsteht Oktachlordioxin (OCDD)

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 5 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 (oder anderen Phenolen) in Prozessen und in der Umwelt noch erhöhen.



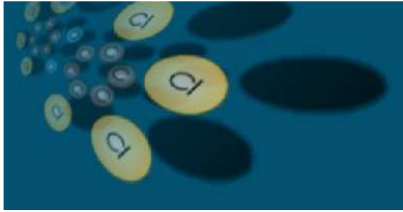
# PCDD/PCDF Bildung aus Chlorphenolen

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



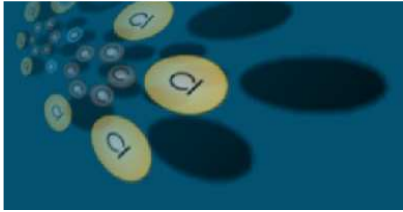
z.B. bildet sich aus 2,4,6-Trichlorphenol das 1,3,6,8-TCDD und durch Smiles Umlagerung auch noch 1,3,7,9-TCDD.

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



# Dioxin Fingerabdruck der kontaminierten Probe aus Biodieselproduktion



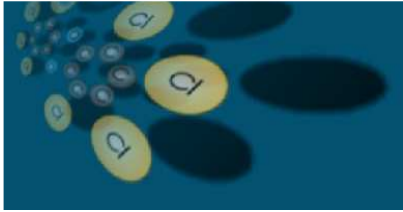


## **Welche Fettkomponente war kontaminiert? und woher kam hier das Dioxin?**

---

- **Bei der Biodieselproduktion wurden Fette verschiedener Herkunft aufgereinigt und der Destillationsrückstand in Futtermittel gemischt.**
- **Laut Umweltministerium NRW stammt das kontaminierte Fett aus altem Frittierfett.**
- **Damit ist die Quelle des Dioxins mitnichten geklärt, sondern es stellt sich die noch wichtigere Frage, wie das Dioxin in das Frittierfett kam. Dies ist die essentielle Frage, da Frittierfett direkt mit Lebensmitteln in Kontakt kommt bzw. ein grosser Teil des Frittierfetts mit Pommes und anderem Frittiertem gegessen wird!**





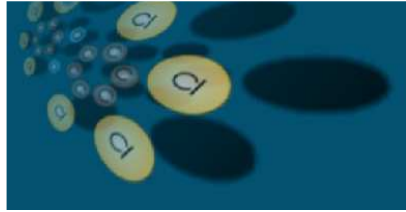
## **Welche Fettkomponente war kontaminiert? und woher kam hier das Dioxin?**

---

- **Das Dioxinmuster in den hochkontaminierten Dezember/Januarproben war sehr spezifisch.**
- **Somit stammen diese Dioxine nicht etwa von einer Dioxin Hintergrundkontamination, die sich über Frittenfette oder Altfette akkumuliert haben könnten (wie etwa durch die Erklärung von Ministerin Aigner oder NRW Umweltminister Remmel suggeriert wird).**
- **Dieses spezifische Dioxinmuster hat eine spezifische Dioxinquelle, die gefunden werden muss. Erster Schritt: Detaillierte Analyse des Dioxinmusters.**





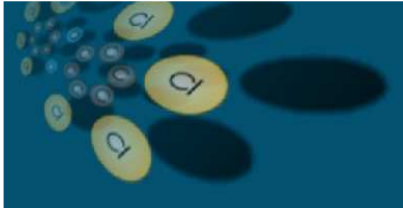


# Kriterien eines Dioxin Fingerabdrucks

**Kriterien für die Beurteilung des Dioxinmusters:**

- **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-Kongenere.**
- **Verteilung der anderen 193 PCDD/PCDF-Kongenere**
- **Co-Kontaminanten: andere chlorierte aromatische Verbindungen in einer Probe (PCB, Chlorophenole, Chlorobenzene, andere chlorierte Aromaten).**



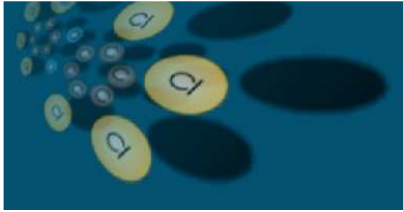


# Dioxin Fingerabdruck in der Fettsäure

## Verteilung Dioxine zu Furanen: etwa 100:1

- Dieses 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. Masunaga 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 im Futterfett**

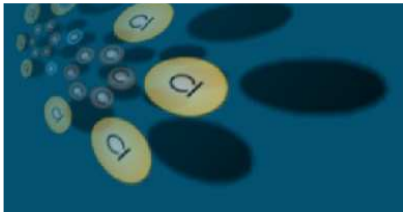
---

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

**Damit können wichtige Kontaminationsquellen ausgeschlossen werden:**

- **Keine PCB als Quelle: PCB enthält und bildet fast ausschliesslich polychlorierte Furane. Die hochkontaminierten Proben enthielten auch kaum PCB (TEQ von PCB weniger als 1%).**
- **Kein Hochtemperatur-Prozess wie zum Beispiel Metallproduktion oder Müllverbrennung (PCDD/PCDF Ratio zwischen 0.1 und 3) als Quelle.**
- **Keine Dioxin-Akkumulation aus der Umwelt im Fett.**



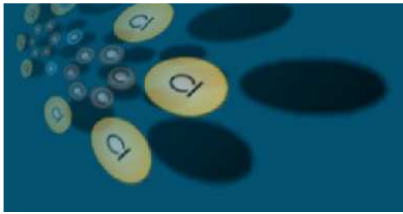


# Dioxin Fingerabdruck in der Fettsäure

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>WHO</sup>		FETT
TE-WHO (upper-bound, only PCDD/F)	ng/kg	123 <sup>WHO</sup>		FETT



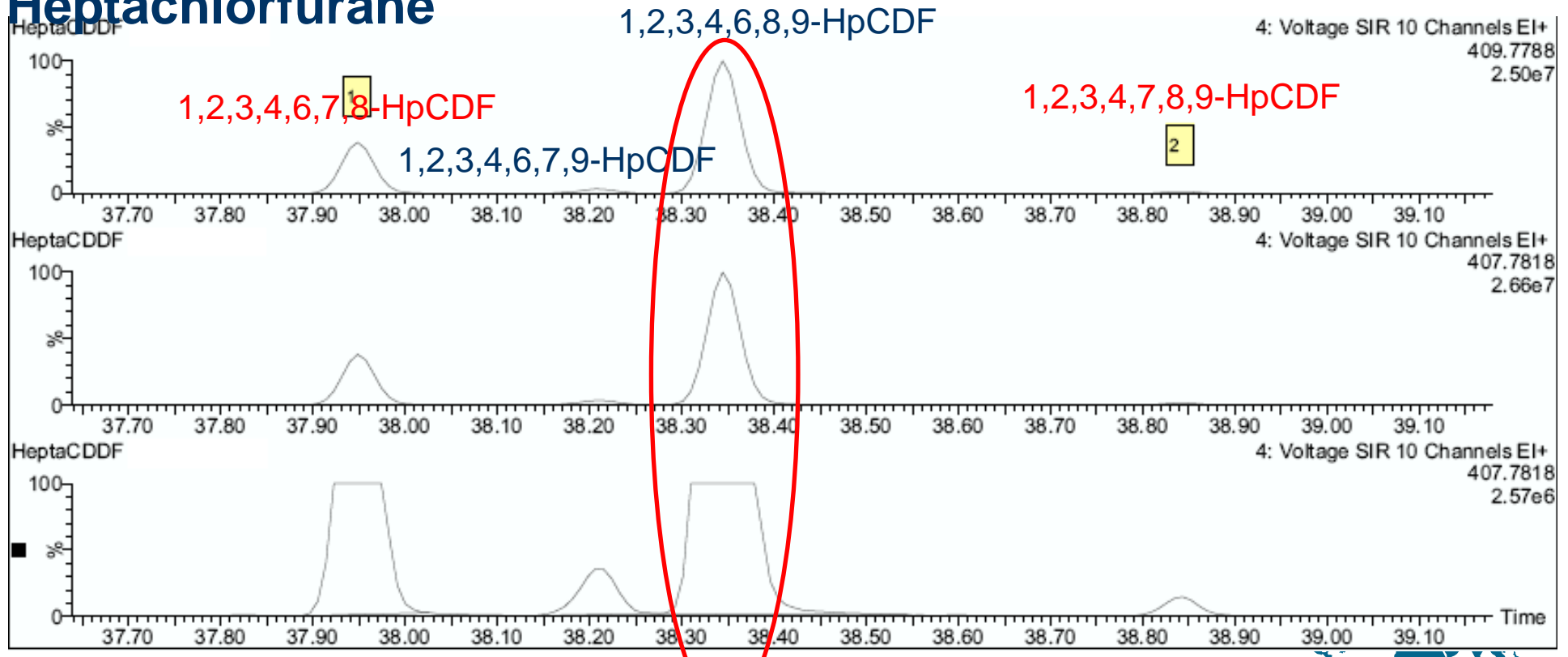


# Dioxin Fingerabdruck in der Fettsäure

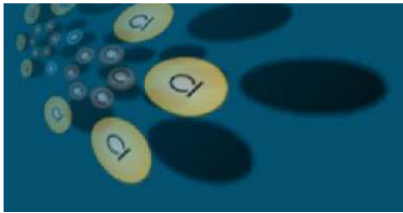
## Spezifische Kongenerenverteilung

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

### Heptachlorfurane



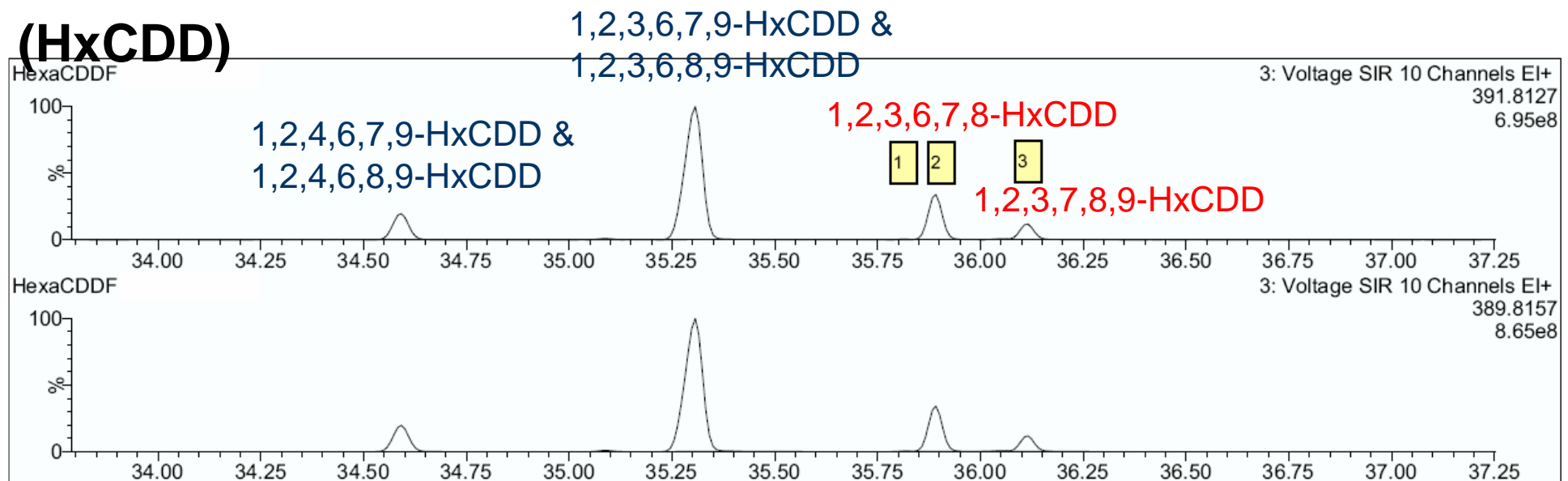
Das HpCDF Muster entsteht bei Chlorphenolproduktion aus 2,3,4,6-TetraCP und PCP



# Dioxin Fingerabdruck in der Fettsäure

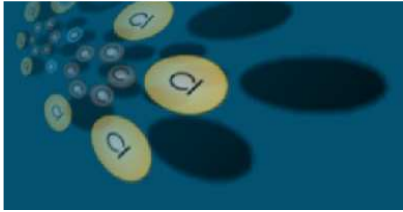
Spezifisches Hexachlordioxin Muster wie es aus der Kondensation von 2,3,4,6-TetraCP gebildet wird.

## Hexachlordioxine (HxCDD)



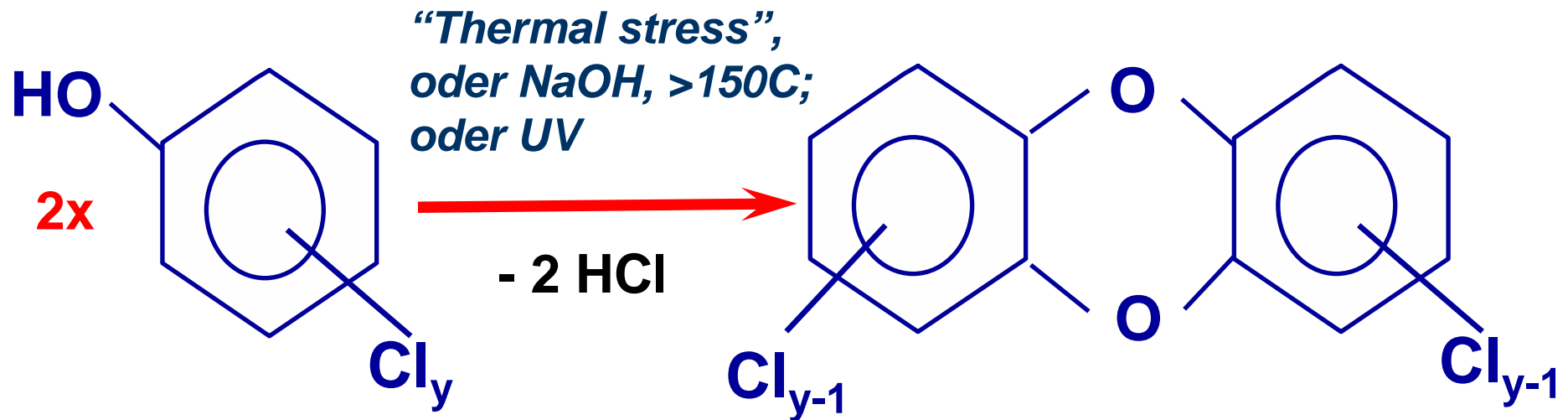
HexaCDD, die nicht aus 2,3,4,6-Tetrachlorphenol gebildet werden (1,2,3,4,7,8-HxCDD, 1,2,3,4,6,7-HxCDD oder 1,2,3,4,6,9-HxCDD) waren in der Probe nicht in relevanter Konzentration enthalten (siehe z.B. 1,2,3,4,7,8-HexaCDD in 2,3,7,8-Tabelle vorige Folie).





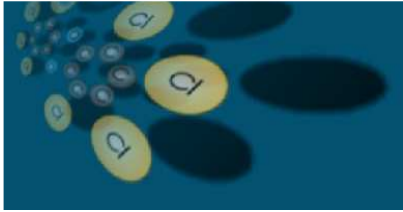
# Dioxin Fingerabdruck in der Fettsäure (2010/11)

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)

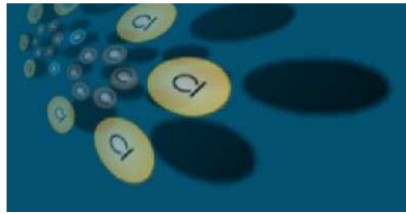


## **Mögliche Dioxin Quellen Fettsäure (2010/11)**

---

- **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 die 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 dechlorierungslabilen 1,9-substituierten PCDF Kongenere im gegenwärtigen Muster (siehe HeptaCDF Verteilung) vorliegen, ist der Einfluss einer Dechlorierung eher als gering anzusehen.**
- **Es bedarf weiterer Untersuchungen der technischen Prozesse (Effekte bei Destillation) und präsenter**



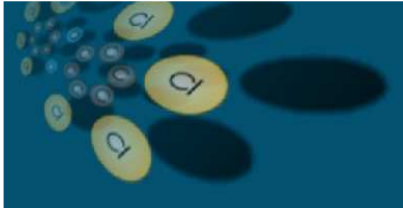


# Homologenprotill Futterfett Chicken Edema Dioxin US

---

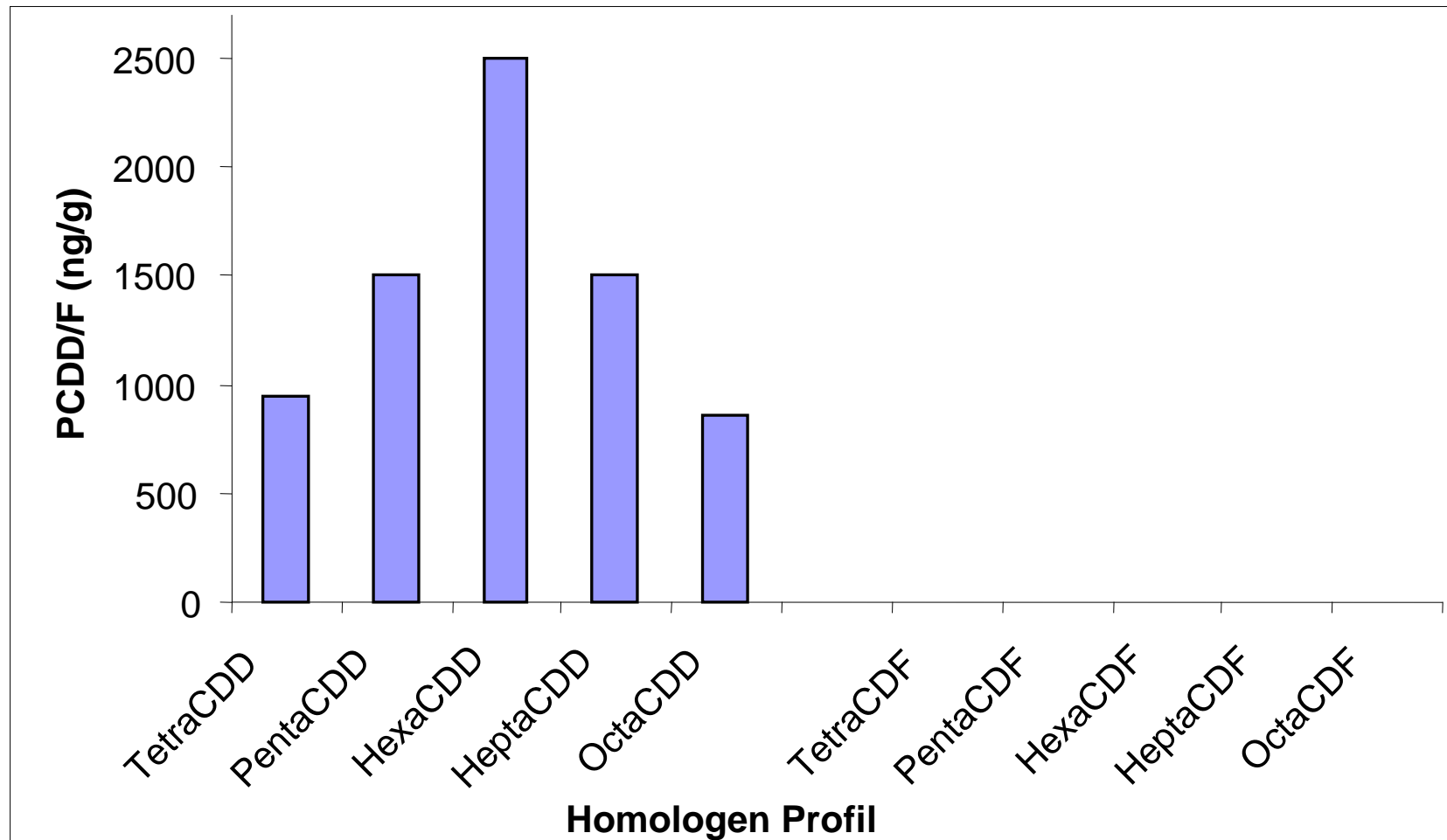
- In den späten 1950er Jahren starben in den USA beim ersten Dioxin-Futtermittelskandal mehrere Millionen Hühner aufgrund mit Dioxin kontaminierten Futterfetts aus Rindertalg.
- Die Quelle der Dioxinkontamination waren Chlorphenole (Mischung von P<sub>5</sub>CP, T<sub>4</sub>CP und T<sub>3</sub>CP) die als Fungizid auf Rinderhäuten eingesetzt worden waren. Aus diesen mit Chlorphenol behandelten Rinderhäuten wurde dann der Talg extrahiert, die Fettsäuren gewonnen und als Futtermittel eingesetzt.
- Dieses Futterfett hatte ein analoges Dioxin-Muster wie der aktuelle Fall in Niedersachsen (aber bedeutend höhere Dioxin-Konzentrationen die zum Tod der Hühner führten).





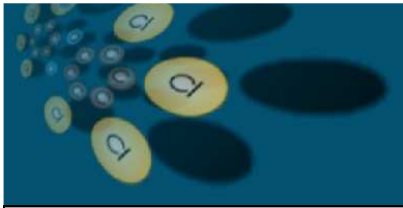
# Analoges Dioxinmuster in Futterfett Chicken Edema Dioxin US (Ende 50er)

Kontaminiertes Futterfett für Hühner das über Chlorphenole (Mischung PentaCP, TetraCP und TriCP) kontaminiert wurde.

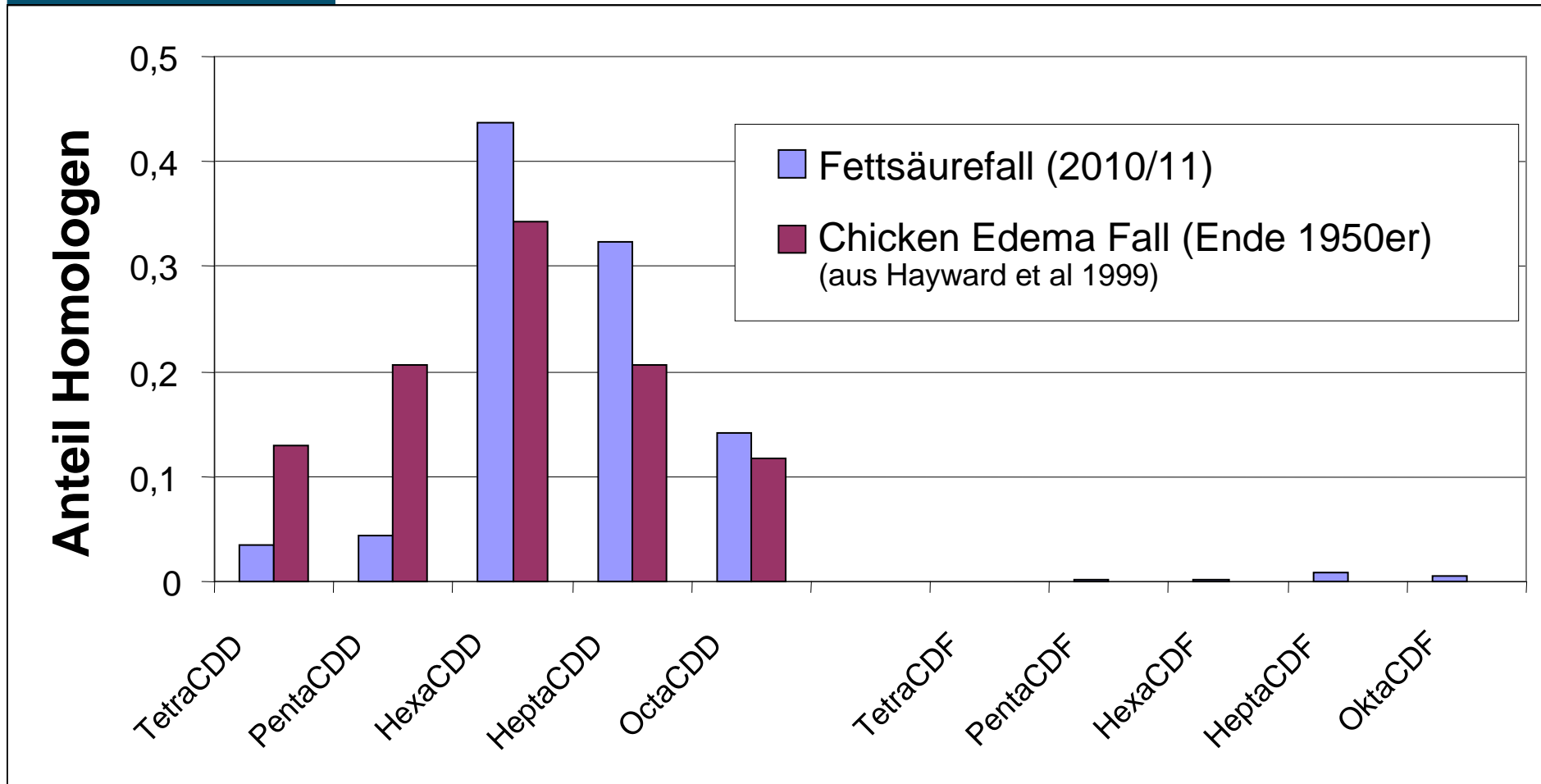


Quelle: Hayward et al. Environmental Research Section A 81, 248-256 (1999)

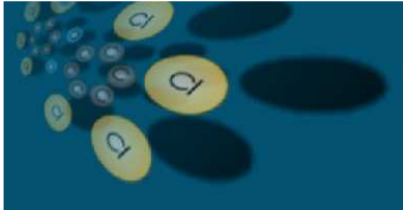




# Vergleich Dioxin Homologen Verteilung Futterfett (2011) & Chicken Edema Fall (1950er)



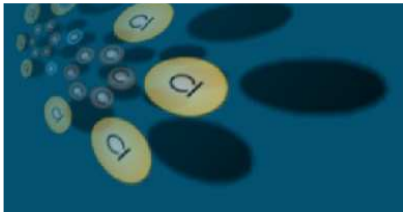
**Während im „Chicken Edema“ Fall Trichlorphenole präsent waren was auch zu Bildung von TetraCDD und PentaCDD führte, waren im Fettsäurefall 2010/11 scheinbar kaum Trichlorphenole als Dioxinvorläufersubstanzen vorhanden**



# Mögliche Dioxin Quellen Fettsäure (2010/11)

- Die wahrscheinlichste Quelle für die PCDD-Kontamination sind Pestizide auf Basis von Chlorphenolen oder eng verwandte Chloraromaten. Die Pestizide können direkt beim Anbau oder bei der Lagerung von Soja, Raps oder Palmöl Rohstoffen eingesetzt worden sein und so ins Frittierfett bzw. anderes Fett gelangt sein.
- Hochchlorierte Pestizide einschließlich Pentachlorphenol werden 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).

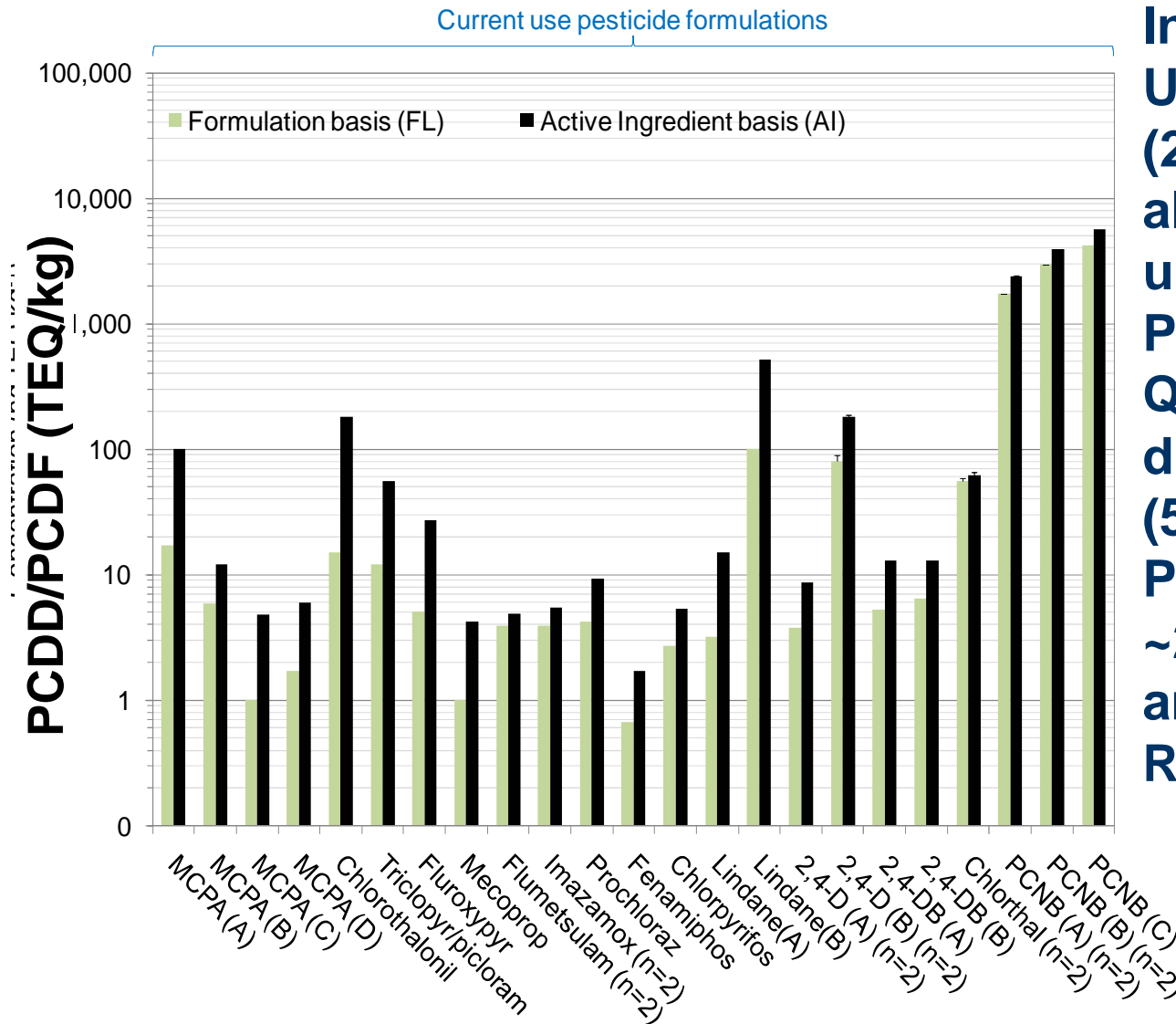




# Mögliche Dioxin Quellen Fettsäure (2010/11)

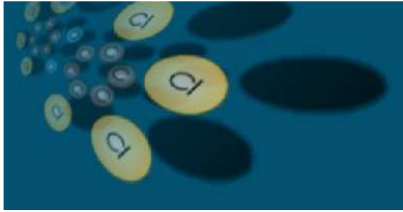
## Dioxin Kontamination aktueller Pestizide

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



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

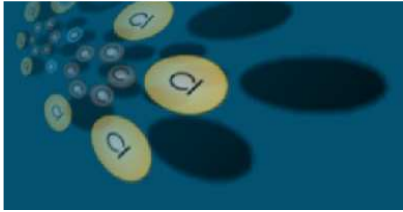




# **Dioxin Kontaminations Potential von Pestiziden in Europäischem Rapsanbau**

---

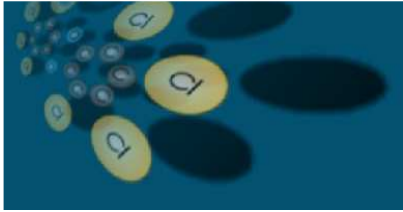
- **In Europa werden heute keine hochchlorierten aromatischen Pestizide mehr eingesetzt. Die für den Rapsanbau zum Teil verwendete Pestizide Dicamba oder MCPA sind chlorierte Aromaten.**
- **Bei diesen mono- und dichlorierten aromatischen Pestiziden haben wir in einer aktuellen Studie andere Dioxinkontaminationsmuster und relativ niedrige Kontaminationen nachgewiesen.**  
(Holt, Weber et al Env. Sci. Technol. 44, 5409–5415 2010).
- **Pestizide mit dichlorierten und trichlorierten Aromaten können auch sehr hohe Dioxinwerte aufweisen, wie etwa Wilken (Chemosphere 25, 1525, 1992) für ehemalige deutsche Pestizide oder Masunaga (Chemosphere 44, 873, 2001) für in Japan verwendete Pestizide gezeigt hat (siehe Folie10).**



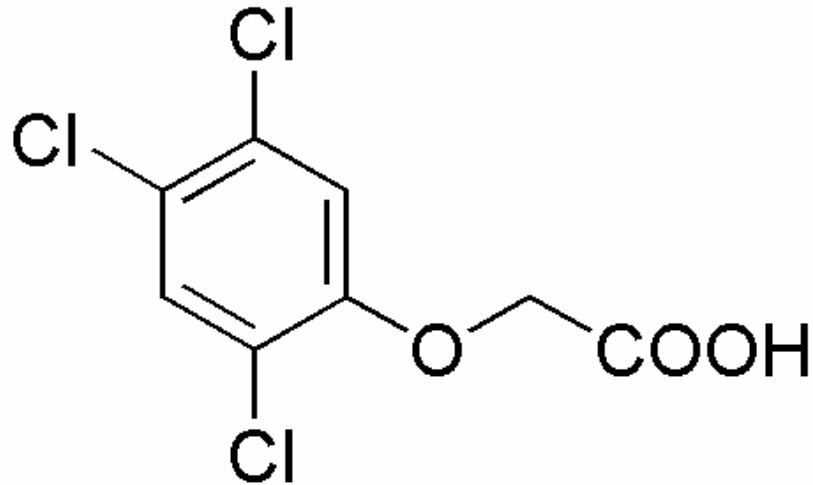
## **Dioxin Kontaminations Potential von Pestiziden in Europäischem Rapsanbau**

---

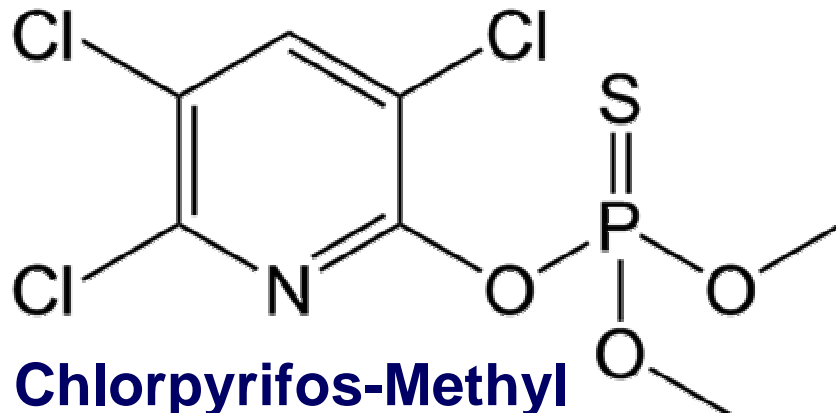
- **In Europa werden heute keine hochchlorierten aromatischen Pestizide mehr eingesetzt. Die für den Rapsanbau zum Teil verwendeten Dicamba oder MCPA sind chlorierte Aromaten. Jedoch haben wir bei diesen mono- und dichlorierten aromatischen Pestiziden ein anderes Dioxinkontaminationsmuster und relativ niedrige Kontaminationen gefunden.**  
(Holt, Weber et al Env. Sci. Technol. 44, 5409–5415 2010).
- **Chlorpyrifos-derivat (wird auch im Rapsanbau eingesetzt z.B. Reldan 2E; Reldan 22) hat drei Chloratome am Aromaten. Die Struktur von Chlorpyrifos ist eng verwandt mit 2,4,5-T (Agent Orange; Seveso-Phenol) und hat das Potential Seveso-Dioxin-analoge Dimere zu bilden.**



# Analogie: 2,4,5-T und Chlorpyrifos-derivate



2,4,5-Trichlorphenoxy-  
essigsäure (2,4,5-T)

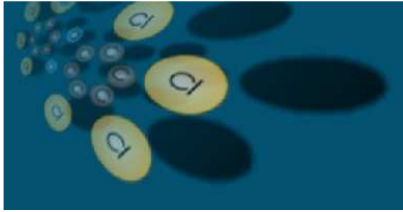


Chlorpyrifos-Methyl  
z.B. Reldan 2E; Reldan 22

Die Chlorsubstitutionen von 2,4,5-T und Chlorpyrifos sind in Bezug auf den Sauerstoff sind identisch: das Chlor ist jeweils in der ortho-, para- und der relevanten meta-Position substituiert. Somit sind dies Vorläufersubstanzen zu 2,3,7,8- Dioxin bzw. zu 2,3,7,8-Dioxin-Derivat (Pyridinanalogenes)

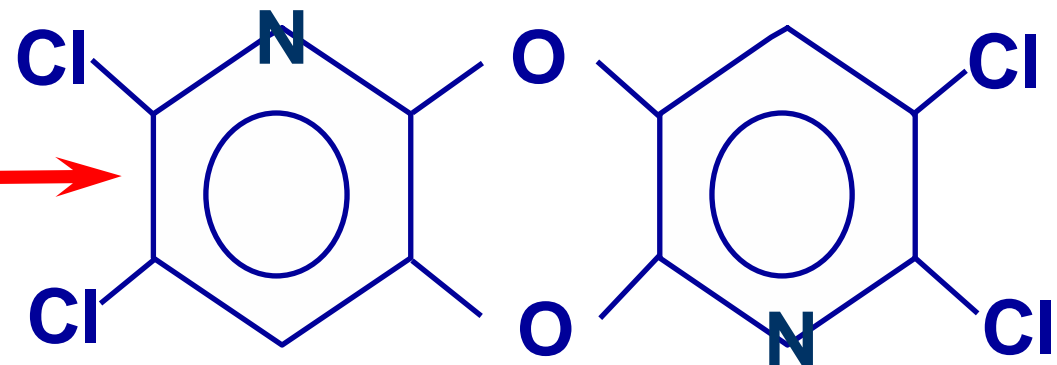
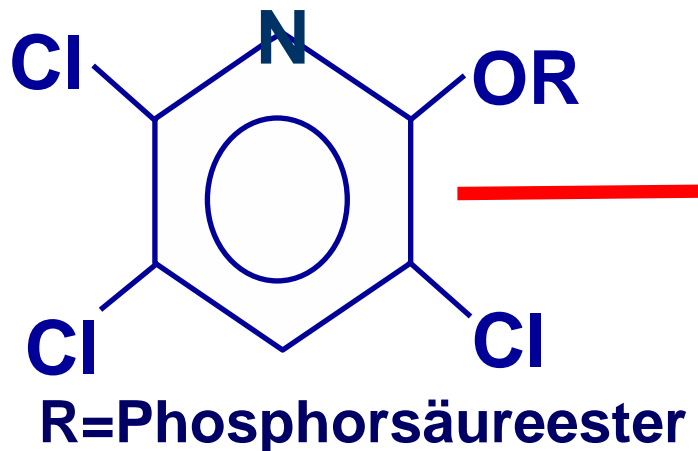
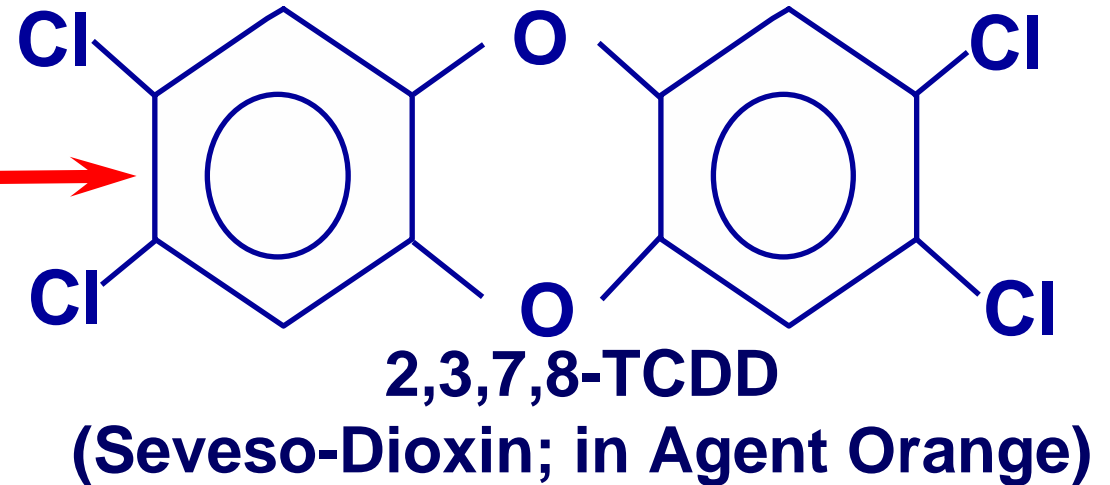
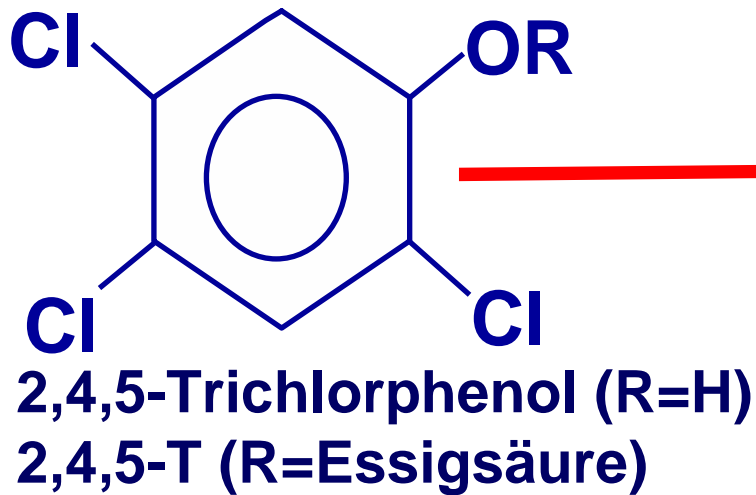




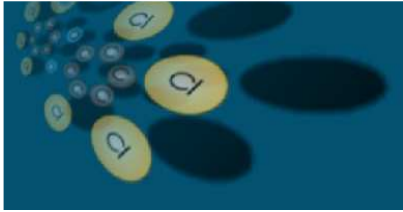


# 2,4,5-T und Chlorpyrifos-derivate - Dioxinrisiko

Bei Produktion von 2,4,5-T und im Produkt: 2,3,7,8-TCDD



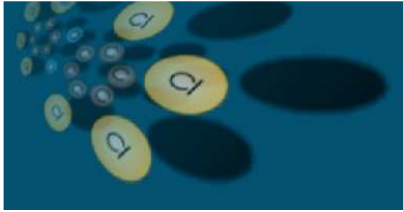
**Chlorpyrifos-Derivate: Dioxin-analoge Verunreinigung bei Produktion und im Produkt möglich/wahrscheinlich.**



# Zusammenfassung Chlorpyrifos-Derivate & Dioxin

---

- Chlorpyrifos-derivate haben analoge Chloraromaten-Struktur wie 2,4,5-T (Agent Orange; Seveso-Dioxin).
- Es ist möglich/wahrscheinlich, dass die Produktion und Produkte von Chlorpyrifos-Derivaten mit dioxinartigen Verbindungen kontaminiert sind.
- In der Dioxin-Routineanalytik werden diese Derivate nicht gefunden (andere spezifische Masse; mögliches anderes Verhalten clean-up; Retentionszeit GC).
- **Chlorpyrifos-Derivate sollten gezielt auf dioxinartige Verbindungen untersucht werden.**
- **Bioassays, welche die dioxinartige Toxizität messen können (z.B. CALUX, DR-CALUX, EROD), sollten in diese Untersuchungen integriert werden.**

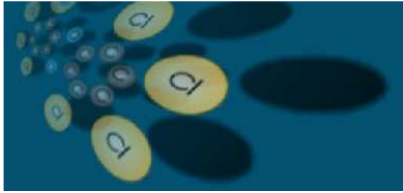


# Mögliche Dioxin Quellen Fettsäure (2010/11)

---

- Die Kontamination durch Chlorphenole ist aber auch durch denselben Kontaminationsweg wie im 1950er “Chicken Edema Fall” denkbar: Chlorphenolfungizide verwendet für Behandlung von Rinder/Tierhäuten und Fettextraktion. Chlorphenole werden zum Teil auch heute noch als Fungizide für Lederbehandlung eingesetzt.
- Dafür müsste überprüft werden, ob im gegenwärtigen Fall auch Frittenfett (anderes Fett) von tierischer Herkunft verarbeitet wurde.
- Wären solche tierischen Fette ins Tierfutter gelangt, würde dies gegen EU Richtlinie verstossen (BSE Problematik).



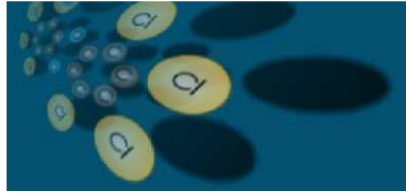


# Mögliche Dioxin Quellen Fettsäure (2010/11)

## Dioxine aus Kaolinit und anderen Tonen

- In der Vergangenheit verursachten mit Dioxinen kontaminierte Kaolinite (Tonmineralien) als Futtermittelzusatz Lebensmittelkontaminationen. (Hühner/Fischfutter USA 1998, Futterkartoffel EU 2004).
- Das Dioxin Muster der Kaolinite ist zwar auch durch einen hohen PCDD Anteil 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 aktuelle Dioxinkontamination Kaolinite als Quelle auszuschließen.





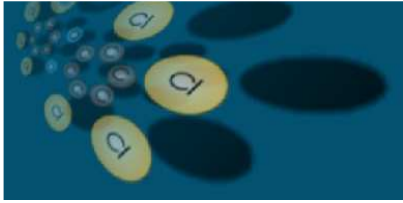
# Mögliche Dioxin Quellen Fettsäure (2010/11)

## 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>)

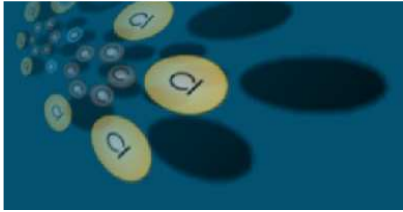
- **Dioxin-Altlastenflächen mit Dioxinen aus Chlorphenol gibt es zu Hunderten (auch in Europa). Eine Kontamination von Biokraftstoffen über diesen Pfad könnte zu dem gefundenen Dioxinmuster führen.**
- **Empfehlung: Untersuchung der verwendeten Öle und gegebenenfalls der Anbauggebiete. Screening der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



# 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 Chloralkali-Elektrolyse hergestellt wird, gibt es bisher keine Daten, ob Chargen mit Dioxinen kontaminiert sind. Allerdings ist das Dioxinmuster der Chloralkali-Elektrolyse durch hohen Furananteil geprägt
- Schwefelsäure wird unter anderem auch in Prozessen der Chlorchemie oder Chlorverwendenden-Industrien eingesetzt. Beim Recycling von Schwefelsäure könnte es zu einer Dioxinkontaminationen kommen.
- **Empfehlung: Untersuchung der im Prozess eingesetzten Chemikalien auf Dioxingehalte und Herkunft.**

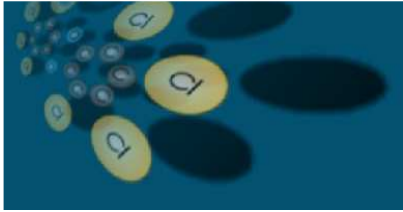


# Zusammenfassung Dioxinmuster-Quelle

---

- **Biodieseldestillate von Altvetten waren mit Dioxin mit einem spezifischen “Chlorphenolmuster” kontaminiert. Die Dioxine stammen von Chlorphenolen (Mischung 2,3,4,6-T<sub>4</sub>CP/P<sub>5</sub>CP), die wahrscheinlich direkt als Pestizide/ Fungizide eingesetzt wurden oder über andere oben diskutierte Quellen ins Fett gelangt sind.**
- **Eine vergleichbare Dioxinkontamination gab es bei Hühnerfutter in den USA in den 50er Jahren. Hier waren die Dioxine aus Chlorphenolen über Fett von mit Chlorphenol behandelten Rinderhäuten ins Hühnerfutter gelangt.**



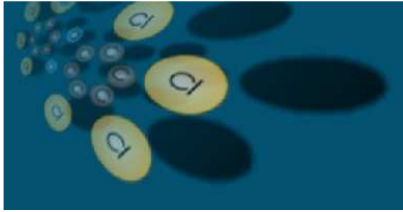


# Zusammenfassung Dioxinmuster-Quelle

---

- Auch die in Europa verwendeten Pestizide sollten auf Dioxine und dioxinähnliche Verbindungen untersucht werden. Dabei sollte mit schon etablierten Bioassays die dioxinartige Toxizität gemessen werden, da aromatische Pestizide neben Chlor oft andere Substitutionsgruppen enthalten und dioxin-ähnliche Substanzen mit der instrumentellen Routeanalytik nicht detektiert würden.
- Eine dringend zu untersuchende Pestizidgruppe sind hier die Chlorpyrifos-Derivate, da die chloraromatische Grundstruktur dem Chlorsubstitutionsmuster des Seveso-Dioxin Vorläufers 2,4,5-T<sub>3</sub>CP analog ist. Auch hier würden die dioxinähnlichen Dimere bei der Routineanalytik nicht miterfasst werden.

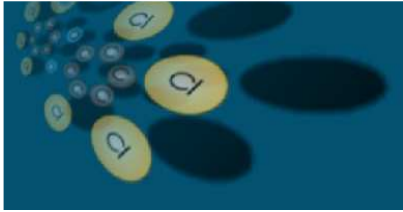




# Generelle Kontaminationsgefahr durch Industrieöle und Altfett - Das Ausmaß der Panscherei

- Die Praxis Destillate oder Destillationsrückstände aus Altfetten/ölen & Biodieselproduktion, in denen Dioxine aufkonzentriert werden, wieder verdünnt in die Futtermittel zu mischen, scheint 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.
- In der Untersuchung durch das Bundesministerium für Ernährung, Landwirtschaft und Verbraucherschutz (BMELV) waren alle Fettsäure Proben aus der Biodieselproduktion über dem Dioxingrenzwert (Vortrag BMELV für die EU DG Landwirtschaft). 4 Proben (vom 11.11 bis 28.11.2010) hatten hohe Werten (123 bis 150 ng TEQ/kg) mit dem oben beschriebenen Muster.



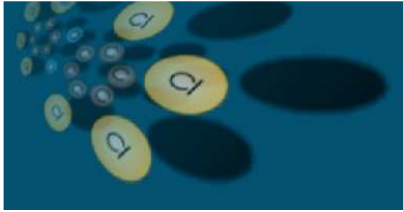


# Generelle Kontaminationsgefahr durch Industrieöle und Altfett - Das Ausmaß der Panscherei

---

- Bei den hoch kontaminierten Proben hatten die Mischer das “Pech”, dass die Dioxinkontamination der aktuellen Quelle auch nach der Verdünnung über den gesetzlichen Grenzwerten für Futtermittel lagen.
- Es ist weiterhin festzuhalten, dass keine im BMEVL Bericht gemessene Fettsäure aus der Biodieselproduktion den Grenzwert von 0,75 ng TEQ/kg eingehalten hat.
- Wenn diese Verdünnungspraxis nicht rigoros unterbunden wird, werden hier weitere Dioxinkontaminationen folgen – wahrscheinlich mit neuem Muster und weiterer Suche.....

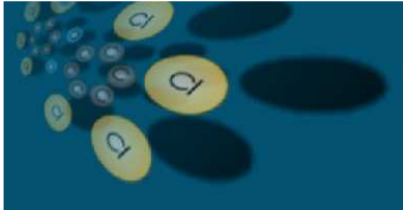




# **Grenzwerte von Industriefetten/Ölen - dringender globaler Handlungsbedarf**

- **Das detaillierte Aufdecken der Methoden der Fettpanscher in Deutschland und die Umsetzung der nun aufgestellten Maßnamekataloge könnte zum Glücksfall werden, wenn daraus auch in anderen Ländern Konsequenzen gezogen werden.**
- **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 EU POPs Verordnung oder Basel/Stockholm Konvention als dioxinkonaminiert gilt (“low POPs content”) liegt gar bei 15000 ng TEQ/kg.**





## **Grenzwerte von Industriefetten und Pestiziden - dringender globaler Handlungsbedarf**

---

- **Diese Grenzwerte 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 Dioxingrenzwerte für Industrieöle diskutiert werden. Oder weitere Fälle sind vorprogrammiert.**
- **Diese hohen Grenzwerte gelten bisher auch für Pestizide. Auch hier ist somit ein dringender Handlungsbedarf gegeben. Dabei sollte das gesamte dioxinartige Potential eines Pestizides limitiert werden - wie man an der Problematik von Chlorpyrifos-derivaten aber auch an Fluor- und Bromsubstituierten aromatischen Pestiziden erkennen kann.**

# 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>