



## Allgemeine Hintergrundinformationen zu Dioxinen und PCB

### Vielzahl von Substanzen und deren gemeinsame Bewertung

#### 1. Dioxine: polychlorierte Dibenzo-p-dioxine und polychlorierte Dibenzofurane

Zum Verständnis der Untersuchungsergebnisse soll die Anzahl von nachzuweisenden Substanzen und deren zusammenfassende Bewertung erläutert werden. Bei Untersuchungen auf "Dioxine" ist auf mögliche Gehalte an **polychlorierten Dibenzo-p-dioxinen** (abgekürzt PCDD) und **polychlorierten Dibenzofuranen** (abgekürzt PCDF) zu prüfen. Es existieren 75 verschiedene PCDD-Verbindungen ("Kongenere") und 135 verschiedene PCDF-Kongenere, so dass unter dem Oberbegriff "Dioxine" insgesamt 210 Einzelverbindungen zusammengefasst werden. Hiervon weisen 17 Kongenere die als besonders kritisch eingestufte Substitution mit Chloratomen in 2,3,7,8-Stellung auf. Unter toxikologischen Gesichtspunkten wird das 2,3,7,8-Tetrachlor-dibenzodioxin (TCDD) als die Substanz eingestuft, die das größte Gefährdungspotential aufweist. Dieses Kongener wurde als "Seveso-Gift" bekannt.

Entscheidend für die Beurteilung des Gefährdungspotentials ist ein Summenparameter, der die Summe PCDD/F als Toxizitätsäquivalente (TEQ) berechnet angibt. Dieser Abschätzung liegt der Gedanke zugrunde, die für die verschiedenen PCDD und PCDF bestimmten Gehalte durch Multiplikation mit individuell ermittelten **Toxizitätsäquivalenzfaktoren (TEF)** durch einen Wert auszudrücken, der die "relative Giftigkeit" in Bezug auf das 2,3,7,8-TCDD widerspiegelt.

Früher war national die Verwendung von Toxizitätsäquivalenten üblich, die vom Bundesgesundheitsamt und Umweltbundesamt vorgeschlagen worden waren (BGA-TEQ). International haben sich zunächst die 1988 von einer NATO/CCMS-Arbeitsgruppe vorgeschlagenen TEF ("**I-TEF**", "**internationale TEF**") durchgesetzt. Die mit diesen Faktoren berechneten Summenparameter werden von uns als "**I-TEQ**" bezeichnet. 1997 wurden diese TEF von einer Arbeitsgruppe der Weltgesundheitsorganisation (WHO) überarbeitet; die dort abgeleiteten **WHO-TEF** wurden bis Ende 2011 verwendet. Seit 2012 werden neue Toxizitätsäquivalenzfaktoren (TEF), die die Weltgesundheitsorganisation (WHO) 2005 vorgeschlagen hat, zur Berechnung der Ergebnisse von Lebensmitteln und Futtermitteln eingesetzt. Die Ergebnisse werden als **WHO-TEQ (2005)** angegeben.

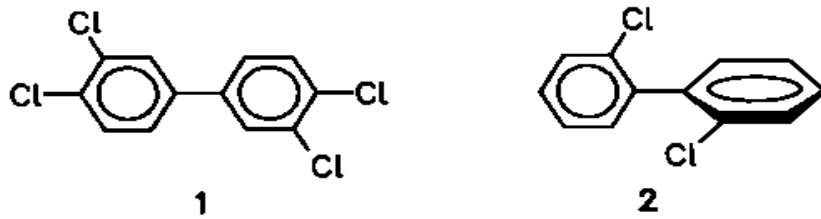
#### 2. Dioxinähnliche Verbindungen: nicht-ortho- („koplanare“) und mono-ortho-substituierte PCB

Dioxin-ähnliche Verbindungen weisen ähnliche Struktur-Wirkungsbeziehungen auf wie 2,3,7,8-TCDD, das als Seveso-Dioxin bekannt wurde. Dazu gehören unter anderem bestimmte polychlorierte Biphenyle (PCB), bei denen 3 Gruppen unterschieden werden:

- PCB ohne Chlorsubstitution in ortho-Position („**non-ortho PCB**“, „**koplanare PCB**“). Weil hier die zur Ringknüpfung benachbarten ortho-Positionen nicht substituiert sind, liegen die beiden Ringe fast in derselben Ebene (coplanare Konformation).
- PCB mit einfacher Chlorsubstitution in ortho-Position („**mono-ortho PCB**“).
- Bei ortho-substituierten PCB-Kongeneren mit Chloratomen in der 2- und/oder 6-Position („**di-ortho PCB**“) sind die Phenylringe bis maximal 90 ° gegeneinander verdreht.



# Chemisches und Veterinäruntersuchungsamt Freiburg



Graphik: Strukturformeln der ebenen, koplanaren Konformation von non-ortho PCB (1) und der „verdrehten“, gewinkelten Konformation von di-ortho PCB (2)

Ein Expertengremium unter Leitung der WHO hat für vier non-ortho PCB und acht mono-ortho PCB Toxizitätsäquivalenzfaktoren (TEF) vorgeschlagen, mit denen die ermittelten Gehalte in Dioxinäquivalente umgerechnet werden können. Diese zwölf PCB-Kongeneren werden auch als „**dioxin-ähnliche PCB**“ bezeichnet.

In Analogie zu den Dioxinen werden seit 2012 auch für die Berechnung der Gehalte an dioxin-ähnlichen PCB die TEF aus 2005 verwendet: Zwei non-ortho PCB weisen mit TEF von 0,1 (PCB 126) bzw. 0,03 (PCB 169) die größte Analogie zum 2,3,7,8-TCDD auf. Im Vergleich dazu liegen die TEF für die beiden non-ortho PCB 77 und PCB 81 (0,0001 bzw. 0,0003) sowie für die mono-ortho PCB (PCB 105, PCB 114, PCB 118, PCB 123, PCB 156, PCB 157, PCB 167 und PCB 189) mit 0,00003 deutlich niedriger.

Da dioxin-ähnliche PCB gleiche Wirkungen wie die „eigentlichen“ Dioxine (PCDD/F) haben, werden diese Verbindungen zusammengefasst: Die mit PCB-Toxizitätsäquivalenzfaktoren berechneten Toxizitätsäquivalente aus PCB-Anteilen werden als **WHO-PCB-TEQ** bezeichnet. Sie werden zu den Toxizitätsäquivalenten addiert, die sich aus dem Anteil an „Dioxinen“ (PCDD/F) ergeben, und geben dann zusammen mit diesen **WHO-PCDD/F-TEQ** den **Gesamt-WHO-TEQ**.

Als mengenmäßig wichtigste PCB-Kongeneren treten in Lebensmitteln und Futtermitteln hauptsächlich di-ortho PCB wie PCB 138, PCB 153 und PCB 180 auf, die jedoch keine dioxin-ähnlichen Eigenschaften haben. Zusammen mit PCB 28, PCB 52 und PCB 101 werden diese auch als „**Indikator-PCB**“ oder „Marker-PCB“ bezeichnet.

## Gesundheitliche Beurteilung

Die WHO hielt lange Zeit eine tägliche Aufnahme von 10 pg I-TEQ/kg Körpergewicht und Tag für vertretbar. 1998 hat die WHO in einer Neubewertung diesen Richtwert deutlich herabgesetzt. Zwei weitere bedeutende wissenschaftliche Neubewertungen der duldbaren Aufnahme wurden im Jahr 2001 durchgeführt, die seither als Maßstab für Bewertungen gelten:

- Der wissenschaftliche Lebensmittelausschuss (Scientific Committee on Food, SCF) leitete für die Europäischen Kommission im Mai 2001 eine duldbare Aufnahme von 14 pg WHO-TEQ/kg Körpergewicht/Woche ab. Diese Aufnahme umfasst Dioxine und dioxin-ähnliche PCB. Dabei wies SCF ausdrücklich darauf hin, dass bei einer durchschnittlichen täglichen Aufnahme in europäischen Ländern mit 1,2 bis 3,0 pg WHO-TEQ/kg KGW/Tag ein beträchtlicher Teil der Bevölkerung diese empfohlene Aufnahme überschreitet. Daraus wurde die Schlussfolgerung gezogen, dass es auch zukünftig notwendig ist, sich kontinuierlich um eine Verminderung des Eintrages von Dioxinen und dioxinähnlichen Verbindungen zu bemühen und „risk reduction strategies“ zu verfolgen.
- Das Joint FAO/WHO Expert Committee on Food Additives (JECFA) leitete im Juni 2001 für die „Food and Agriculture Organization of the United Nations“ (FAO) und „World Health Organization“ (WHO) als Grundlage für internationale Harmonisierungen eine duldbare monatliche Aufnahme von 70 pg WHO-TEQ/kg KGW ab. Weltweite Abschätzungen der täglichen Aufnahme zeigen, dass dieser Bereich von einem beträchtlichen Teil der Bevölkerung über-



# Chemisches und Veterinäruntersuchungsamt Freiburg

schritten wird.

## Massnahmen der EU

Auf der Grundlage dieser übereinstimmenden toxikologischen Neubewertungen entwickelte die Kommission eine **Strategie zur Reduktion der Dioxingehalte in der Nahrungskette** (vorgestellt im Amtsblatt der Europäischen Gemeinschaften vom 17.11.2001, C322). Die Europäische Kommission begründete die Notwendigkeit unter anderem damit, dass die toxischen Eigenschaften unterschätzt worden zu sein scheinen. Ein weiterer Punkt der Begründung war ferner die Erkenntnis, dass Maßnahmen zur Begrenzung von Dioxinfreisetzungen zwar zu einer beträchtlichen Verringerung der Aufnahme dieser Verbindungen geführt haben, diese Tendenz aber seit 1995 nachließ und danach sogar leicht ansteigende Werte beobachtet wurden.

Zur Verringerung des Vorkommens von Dioxinen und PCB in Lebensmitteln und Futtermitteln verfolgte die Kommission eine Strategie, die sich bei **legislativen Maßnahmen auf zwei Säulen** stützt:

- die Festlegung von Höchstmengen für Lebensmittel (VO (EG) Nr. 1881/2006 der Kommission vom 19. Dezember 2006) und Futtermittel (Richtlinie 2002/32/EG des Europäischen Parlaments und des Rates vom 7. Mai 2002) auf einem niedrigen, aber praktikablen Niveau;
- die Festlegung von Werten, die bei höheren als den erwünschten Dioxinwerten in Lebens- und Futtermitteln "Frühwarnungen" auslösen (Empfehlung 2011/516/EU der Kommission vom 23. August 2011, Richtlinie 2002/32/EG des Europäischen Parlaments und des Rates vom 7. Mai 2002).

Die Höchstgehalte wurden somit auf einem Niveau festgelegt, dass der weitaus größte Teil der Lebensmittel und Futtermittel, der die übliche Hintergrundbelastung aufweist, verkehrsfähig ist, aber deutlich erhöhte Belastungen aus speziellen Kontaminationen verfolgt werden können. Ausschließlich auf der Festsetzung von Höchstgehalten basierende Maßnahmen würden die Dioxinexposition nicht ausreichend reduzieren. Daher sind die zwei Säulen der legislativen Maßnahmen nur im Verbund und zusammen mit Maßnahmen zur Emissionssenkung geeignet, die Exposition zu verringern.

Im Januar 2012 wurden EU-weit neue Höchstgehalte für Dioxine und die Summe aus Dioxinen und dl-PCB (Gesamt-TEQ) in verschiedenen Lebensmitteln eingeführt. Diese Höchstgehalte wurden unter Zugrundelegung neuer Vorkommensdaten und unter Verwendung der Toxizitätsäquivalenzfaktoren (TEF) aus 2005 festgesetzt.

In Ergänzung zu den Höchstgehalten wurden ebenfalls neue Auslösewerte für Dioxine und für dioxinähnliche PCB für bestimmte Lebensmittelgruppen festgelegt. Bei der Überschreitung von Auslösewerten soll gemäß der EU-Empfehlung die Kontaminationsquelle ermittelt und sollen Maßnahmen zur Eindämmung oder Beseitigung der Kontamination ergriffen werden.

Erstmalig wurden auch Höchstgehalte für die Summe von sechs Indikator-PCB (PCB 28, 52, 101, 138, 153 und 180) für verschiedene Lebensmittel eingeführt. Diese Summe wird als geeigneter Indikator für das Vorkommen von ndl-PCB und die Exposition des Menschen mit PCB betrachtet.

### **Maßeinheiten:**

$$1 \text{ pg} = 10^{-12} \text{ g}$$

$$1 \text{ ng} = 1000 \text{ pg} = 10^{-9} \text{ g}$$

$$1 \text{ pg/kg} = 1 \text{ ppq}$$

$$1 \text{ ng/kg} = 1 \text{ pg/g} = 1 \text{ ppt}$$