

Dioxine als Umweltproblem

Prof. Dr. Karlheinz Ballschmiter (Ulm)

Einleitung

Selten hat eine Gruppe organischer Verbindungen als Umweltchemikalien solch eine wissenschaftspolitische und darüber hinaus wirtschaftliche Eigendynamik entfaltet wie die der „Dioxine“, zu denen man die 135 polychlorierten Dibenzofurane (PCDF) und 75 polychlorierten Dibenzo-p-dioxine (PCDD) allgemein zusammenfasst. Weitreichende Regelungen als Ergebnisse der nationalen und internationalen Umweltpolitik sind mit diesen beiden Stoffgruppen verbunden.

Es ist als ein Phänomen anzusehen, dass nach 25 Jahren intensiver wissenschaftlicher Arbeit und Diskussion die „Dioxine“ zwar von den Medien in Deutschland weitgehend als „alte Nachricht“ behandelt werden, in Ländern wie den USA, Japan und vor allem auch den Schwellenländern Dioxine immer noch ein aktuelles Thema sind. Das öffentliche Interesse an Vorkommen, Quellen, Belastungspfaden und möglichen Gesundheitsschäden, die den „Dioxinen“ zuzuschreiben sind, ist aber auch in Deutschland immer noch sehr ausgeprägt. Vor allem Vorkommen in der Nahrungskette machen schnell Schlagzeilen.

Es stellt sich fast immer eine schon emotional zu nennende Komponente ein, wenn über Gehalte von Dioxinen in nahrungsnahen Produkten, und hierzu zählen unmittelbar die Tierfuttermittel, berichtet wird. Dioxine werden oft mit den Entlaubungsaktionen der US Armee im Vietnam Krieg in Verbindung gebracht und als Chemiewaffen verstanden. In Vietnam wurden für das Offenlegen von Dschungelgebieten Gemische von Chlor-phenoxy-carbonsäure-Herbiziden (Agent Orange), die das 2,3,7,8-TCDD als Verunreinigung enthielten, eingesetzt. Für die 2,4,5-Trichlor-phenoxy-carbonsäure (2,4,5-T) und ihre Derivate galt in Deutschland lange ein aus heutiger Sicht nicht akzeptabler Grenzwert für das 2,3,7,8-Tetrachlor-dibenzo-p-dioxin in diesem Wirkstoff von 10 mg/kg (10 ppm). Dieser Wert wurde laufend zurückgesetzt, bis dem Herbizid 2,4,5-T die Zulassung nicht erneuert wurde und es damit vom Markt genommen werden musste. Das Wort „Dioxin“ steht auch für chemische Schadstoffe ganz allgemein, wobei eine Gefährdung durch diese als sehr diffus und umgreifend empfunden wird und deshalb nach Meinung der Öffentlichkeit unter allen Umständen vermieden werden sollte.

Dioxine als Schadstoffe und Umweltchemikalien

Über Fälle von Chlorakne beim Menschen durch Produkte, die bei der Chlorierung von Dibenzo-p-dioxin (Phenylendioxid) gebildet werden, wurde bereits 1914 in einer Dissertation an der Universität Leipzig berichtet, ohne dass man die stoffliche Ursache direkt angeben konnte. Die Dioxine waren noch nicht entdeckt. Interessanterweise wurde das 2,3,7,8-Tetrabromdibenzofuran bereits 1941 als 2,3,6,7-Tetrabromdiphenylenoxid beschrieben. Arbeiten über chlorierte und bromierte Dibenzo-p-dioxine (Diphenylendioxide) standen in Japan im Zusammenhang mit Untersuchungen über die Trilobin-Typ Alkaloide, die die Dibenzo-p-dioxin-Struktur enthalten.

Das 2,3,7,8-Tetrachlor-dibenzo-p-dioxin wurde 1957 erstmals in der chemischen Literatur beschrieben. SANDER-

MANN stieß bei seinen Arbeiten über Chlorphenol-Derivate als mögliche Holzschutzmittel unbeabsichtigt auf diese Verbindung. Bei dem Versuch, das durch Pyrolyse des Pentachlorphenols erhaltene Octachlordibenzo-p-dioxin durch Chlorierung des Dibenzo-p-dioxins auf einem unabhängigen Weg zu synthetisieren, blieb die Reaktion durch die Schwerlöslichkeit des 2,3,7,8-Tetrachlordibenzo-p-dioxins (TCDD) bei diesem Chlorierungsgrad stehen. Das TCDD fiel als Niederschlag aus. Die außergewöhnliche Giftigkeit dieser vorerst unbekanntes Verbindung wurde bei ihrem Umgang unmittelbar deutlich und durch die Arbeiten des Dermatologen SCHULZ schon 1957 in der Literatur vorgestellt. Aufgrund seiner für eine chlorierte Verbindung außergewöhnlich hohen Toxizität, die sich dazu noch in sehr unspezifischer und diffuser Weise äußert, hat das 2,3,7,8-Tetrachlordibenzodioxin (TCDD, Seveso-Dioxin, Dioxin) immer wieder Schlagzeilen gemacht. Zurzeit des Seveso-Unglücks im Jahre 1976 war die außergewöhnliche Giftigkeit bestimmter Dioxine in der Wissenschaft allgemein bekannt.

Von den zusammen 210 chlorierten Dibenzo-p-dioxinen (PCDD: 75) und Dibenzofuranen (PCDF: 135) sind neben dem 2,3,7,8-Tetrachlor-dibenzo-p-dioxin (Dioxin, Seveso-Gift) weitere 16 Komponenten mit Chlorsubstituenten in 2,3,7,8-Stellung, die sogenannte „2,3,7,8-Klasse“, unter toxikologischen Gesichtspunkten besonders herausragend. Ihre Gehalte in Luft, Boden oder Nahrungsmitteln werden in der Regel zu einem gewichteten Wert als sogenannte toxische Äquivalente (TEQ oder TE) zusammengefasst und damit einer entsprechenden Belastung durch das 2,3,7,8-Tetrachlor-dibenzo-p-dioxin allein gleichgestellt. Die Deutsche Forschungsgemeinschaft (DFG) wie auch die Internationale Agentur für Krebsforschung (IARC) stufen die kritischen Dioxin-Kongenerne als krebserregend für den Menschen ein.

Die trotz ihrer deutlich geringeren Toxizität auch zur 2,3,7,8-Klasse gerechneten jeweiligen Octachlorverbindungen, OCDD und OCDF, dienen wegen ihres relativ leichten und sicheren Nachweises bevorzugt als Leitverbindungen für das Auftreten von PCDD und PCDF überhaupt. Die mono- bis trichlorierten Dibenzo-p-dioxine und Dibenzofurane werden nach allgemeiner Übereinkunft in ihren Vorkommen toxikologisch nicht bewertet, obwohl z. B. für das 2,3,7-Trichlordibenzo-p-dioxin für die Maus eine vergleichbare LD₅₀ vorliegt wie für das 2,3,7,8-Tetrachlordibenzofuran, einem der relevanteren Vertreter der 2,3,7,8-Klasse der Dioxine. Im Tierversuch erwies sich auch ein Trichlordibenzofuran als außerordentlich toxisch.

Neben den chlorierten Dibenzo-p-dioxinen und Dibenzofuranen haben durch die Anwendung bromierter Flammmittel in vielen Bereichen des Einsatzes von Kunststoffen auch die bromierten und gemischt bromiert-chlorierten Verbindungen Bedeutung in der „Dioxin-Diskussion“ erlangt. Sie werden aber in der Regel nicht in das Vorliegen einer Dioxin-Belastung aufgenommen.

Komplexität der Bildungswege der Dioxine

Bei den Dioxinen - PXDD/PXDF (X = Brom, Chlor) - handelt es sich ganz allgemein um Substanzklassen, die keine praktische Verwendung finden und daher auch nicht ge-

zielt von der chemischen Industrie produziert wurden. Als Nebenprodukte, Begleitverbindungen bzw. Verunreinigungen im mg/kg-Bereich sind sie jedoch aufgrund ihrer hohen Bildungstendenz und Stabilität in zahlreichen brom- und chlorhaltigen organischen Chemikalien zu finden, vor allem dann, wenn Chlorphenole oder Chlorbenzole als Reaktionspartner eingesetzt wurden (Bildung als Teil der Chlorchemie). Alle Prozesse, bei denen eine Chlorbleiche stattfindet, führen potenziell im Spurenbereich zu Dioxinen.

Ein weiterer großer Bereich der Bildung steht in Verbindung mit vielen thermischen Prozessen (Metallrecycling, Metallgewinnung) unter Einsatz von Chlor und Kohlenstoff als Reaktionspartner sowie chlorierten Verbindungen ganz allgemein ($T > 200$ bis 500 °C, Pyrosynthese).

Zur Pyrosynthese, d. h. thermischen Bildung, ist die Bildung der Dioxine bei der Rückgewinnung von Metallen (Eisen, Kupfer) aus organisch belasteten Sekundärrohstoffen zu rechnen. Ein Sonderfall stellt das historische Röstreduktionsverfahren zur Kupfergewinnung dar, bei dem Koks als Zuschlag den sulfidischen Erzen zugesetzt wurde. Die angefallene Schlacke wurde lange unter der Bezeichnung „Kieselrot“ als Tennisbelag eingesetzt. Sie enthält neben anderen hochchlorierten Verbindungen (z. B. Hexachlorbenzol und höher chlorierte Biphenyle (PCB)) auch ein typisches Dioxin-Muster vor allem an hochchlorierten Dibenzofuranen, die aus den gleichfalls vorliegenden PCB gebildet wurden.

Bei der Aluminiumherstellung und speziell bei der Schrottverwertung in der Stahlindustrie wie auch beim Recycling von kupferhaltigen Kabelabfällen gelangen Kunststoffe wie PVC oder chlorhaltige Schneidöle u. ä. in die Schmelzmasse. Durch die hohen Temperaturen wird neben einem komplexen Muster chlorierter aromatischer Verbindungen auch die Bildung der PCDD/PCDF beobachtet. Dieser Bildungsweg der PCDD/PCDF erweist sich vor allem im Hinblick auf die Belastung der Arbeitskräfte und die nähere Umgebung als ein Problem, da die Verarbeitung der Rohstoffe teilweise offen erfolgt und dabei leicht Staub- und Dampfemissionen entstehen. Bei der Rückgewinnung von Metallen aus „Computerschrott“ ist gleichfalls die Bildung von PXDD/PXDF zu beachten.

Der dritte Bereich der Bildung von Dioxinen ist Teil der komplexen Chemie der unvollständigen Verbrennung bei Anwesenheit der Elemente Chlor bzw. Brom (de-novo-Synthese). 1978 wurde von Chemikern der Firma DOW Chemicals erstmals auf die bis dahin nicht bekannte Bildung von Dioxinen bei Verbrennungsprozessen aufmerksam gemacht: **„Dioxins have been present since the advent of fire, says DOW“**. Es stimmt, dass bereits der normale Hausbrand unter Verwendung von Holz und Kohle im Rauch zu einer Bildung und damit Emission von Dioxinen führt. Alle thermischen Prozesse unter Einsatz kohlenstoffhaltiger, d. h. organischer Materialien sind auf ihre potenzielle Dioxinbildung zu hinterfragen. Die sehr unterschiedlichen Bildungswege führen zu unterschiedlichen PCDD/PCDF Mustern, die zum Teil eine eindeutige Quellenzuordnung in Proben möglich machen.

Vorkommen und Wichtung des Vorkommens der Dioxine

Immer wieder ist das Vorkommen der Dioxine nach dem Chemieunfall in Seveso in der Öffentlichkeit intensiv diskutiert worden. Der Bericht eines Untersuchungsaus-

schusses des Landtags von Baden-Württemberg vom 25.1.1991 - „Gefahren durch Dioxine in Baden-Württemberg“ - geht auf die dort bekannt gewordenen Fälle im Bereich einer Metallrecycling-Anlage und auf langjährige Emissionen aus der Chlorchemie detailliert ein [Landtag Baden Württemberg 1991]. Das Umweltbundesamt Wien hat gleichfalls in einem ausführlichen Bericht die Belastungen in der Umgebung einer Kupferschrottschmelze durch chlorierte Dioxine und Furane dokumentiert.

Solche lokal stark erhöhten Vorkommen der PCDD/PCDF haben nach intensiven Diskussionen in der Öffentlichkeit zu allgemeinen behördlichen Maßnahmen im Rahmen von Handlungswerten geführt. Diese beinhalten im Sinne einer Vorsorge Produktionseinschränkungen oder auch Stilllegungen von Betrieben sowie Anbaubeschränkungen oder Bodenaustausch beim Überschreiten bestimmter Gehalte ausgedrückt in Toxischen Äquivalenten (TEQ).

Die Bestimmung von Toxischen Äquivalenten als gewichtete Summe der 17 Komponenten der 2,3,7,8 Klasse wird dem Vorliegen von 2,3,7,8-Cl4DD dabei gleichgestellt. Die Wichtungsfaktoren zur Umrechnung der Konzentrationen der einzelnen Kongenere eines komplexen Vorkommens der PCDD/PCDF in einen einzigen Belastungswert als sogenannte TCDD Äquivalente, d. h. „2,3,7,8-TCDD“ Äquivalente (toxic equivalents, TEQ/TE) haben sich in den letzten Jahren geändert bzw. wurden zur gleichen Zeit verschieden gehandhabt. Seit 1993 werden fast ausschließlich nur noch die internationalen Toxizitätsäquivalentfaktoren (I-TEF) verwendet. Beim Vergleich von Gehalten, die in TCDD-Äquivalente (TEQ/TE) als Nanogramm/kg angegeben sind, ist die mögliche unterschiedliche Wichtung der addierten Konzentrationen zu beachten und gegebenenfalls auf das I-TEF System umzurechnen. Das I-TEF System wurde kürzlich leicht modifiziert.

Die Zusammenfassung der Gehalte einer Vielstoffbelastung in einen Wirkungswert ist wissenschaftlich nicht unumstritten, wird aber akzeptiert und ist auch eher als pragmatische Beschreibung einer komplexen Belastung durch nur eine Maßzahl zu verstehen. In der öffentlichen Diskussion werden toxische Äquivalente jedoch häufig allein mit dem Vorkommen des 2,3,7,8-Tetrachlordibenzo-p-dioxins gleichgestellt, was aber nicht gerechtfertigt ist.

Das Verfahren, eine komplexe Vielstoff-Belastung durch Äquivalentfaktoren addierbar zu machen, ist auch auf die in ihrer Struktur und Wirkung den Dioxinen vergleichbaren, in 2,6-Stellung nicht substituierten, mono- und di-substituierten sogenannten co-planaren polychlorierten Biphenyle (PCB) übertragen worden. Das PCB Kongener 126 (3,3',4,4',5 Pentachlorbiphenyl) hat dabei mit 0,1 den höchsten Wert erhalten und entspricht damit mit seinem Wert des I-TEF dem 2,3,7,8-Tetrachlordibenzofuran. Das System der erweiterten TCDD-Äquivalente bekommt dadurch einen Stellenwert, der sich von seiner ursprünglichen Zuordnung zur Gruppe der Dioxine fast löst.

Eintragungspfade der Dioxine

Für Bereiche, in denen eine Dioxinbildung bekannt geworden ist, gilt das Minimierungsgebot nach dem Stand der Technik. Die Gefahrstoff-Verordnung vom 26. August 1986 gab darüber hinaus für Produkte, die in den Verkehr gebracht werden Grenzkonzentrationen für acht „Dioxine“ (5 PCDD und 3 PCDF) vor. Die Chemikalienverbots-Verordnung in der Fassung vom 15.07.1994 erweiterte die

Zahl der regulierten Kongenere auf 25, wovon erstmals 8 bromierte Dioxine sind, die restlichen 17 Kongenere sind die chlorierten Dioxine der 2,3,7,8-Klasse. Die Verordnung setzte auch neue, differenzierte Grenzkonzentrationen für Produkte fest. Die Festsetzung einer Reihe weiterer erlaubter Grenzkonzentrationen folgte.

Bei den Müllverbrennungsanlagen wurde durch den Grenzwert von 0,1 ng I-TEQ/Nm³ als Emission im Reingas eine Erniedrigung um den Faktor 50 bis 100 des Eintrages über die Luft gegenüber den Emissionen in den achtziger Jahren erreicht. Ebenso hat das Verbot von verbleitem Benzin in der Bundesrepublik ab 1991 eine drastische Reduzierung des Eintrags durch den Kraftfahrzeugverkehr zur Folge gehabt.

Insgesamt spielt für die tägliche unmittelbare Aufnahme der Dioxine der Luftpfad ehemals eine untergeordnete Rolle, wie schon 1987 eine Marktkorbanalyse des Bundesgesundheitsamtes Berlin aufzeigte. Über 95 % der Dioxine werden vom Menschen über die Nahrung aufgenommen. Die Aufnahme durch die Nahrung betrug 1987 1,3 pg TEQ(BGA)/kg Körpergewicht und Tag bei Annahme eines mittleren Körpergewichts von 75 kg. Der Wert ist für das Jahr 2000 auf ca. 0,5 pg I-TEQ/kg Körpergewicht und Tag zurückgegangen (Tab. 1). Als akzeptierbarer TDI Wert (total daily intake) für Dioxine gilt für Erwachsene in Deutschland zurzeit ein Wert von 1 pg I-TEQ/kg Körpergewicht und Tag. In immer stärkerem Maße werden aber Dioxine und Dioxin-analoge Verbindungen (Dioxin-ähnliche PCBs) zu einem TDI Wert zusammengefasst. Nach WHO Empfehlungen aus dem Jahr 1998 soll dieser Wert 1 bis 4 pg/kg Körpergewicht/Tag in WHO-TEQ nicht überschreiten.

Tabelle 1: Aufnahme polychlorierter Dibenzodioxine und Dibenzofurane über die Nahrung in Deutschland in den Jahren 1992 bis 2000 in pg I-TEQ/Tag

Lebensmittelgruppe	Zeitraum				
	bis 1992	1993/1995	1997	1998	1999/2000
Milch & Milch-erzeugnisse	41,7	22,1	24,0	20,0	20,0
Fleisch & Fleisch-waren	39,0	38,3	14,3	14,3	14,3
Fisch & Fisch-erzeugnisse	33,9	10,1	21,2	6,2	5,8
Eier	-	6,4	0,9	0,9	0,9
Pflanzliche Lebensmittel	11,8	2,8	2,8	2,8	2,8
Gesamt pg I-TEQ/Tag (gerundet)	127	80	63	44	44
pg I-TEQ/kg Körpergewicht (Erwachsener, 70 kg)	1,8	1,1	0,9	0,6	0,6

(Quelle: Forschungsreport Verbraucherministerium)

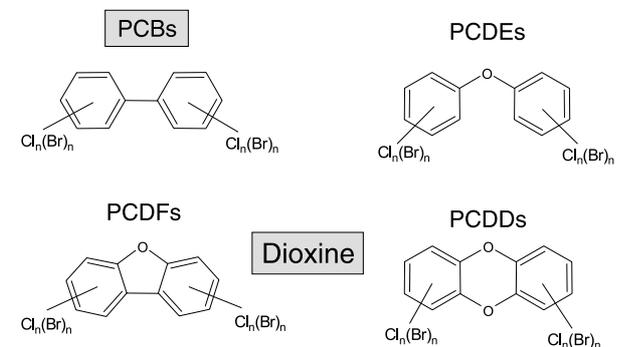
Unabhängig von der unvermeidbaren täglichen Aufnahme durch die Nahrung bleibt das grundsätzliche Problem, aus welchen Quellen und auf welchem Wege die unmittelbare oder erweiterte Belastung mit Dioxin-Äquivalenten in die Nahrung bzw. in die Nahrungsvorstufen wie Futtermittel gelangt ist oder noch immer gelangt. Der Fall der

Citrustrester aus Brasilien - hier wurde zur Neutralisation dioxinbelastetes Ca(OH)₂ eingesetzt - oder der Fall belasteter Futterfette aus Belgien - hier gelangten dioxinbelastete technische „Fette“ in den Futtermittelkreislauf - zeigen unbeabsichtigte oder fast schon kriminelle Eintragswege auf. Eine nicht vorhersehbare geogene (als geogene Prozesse werden alle diejenigen Prozesse bezeichnet, die nicht durch Lebewesen beeinflusst werden) Quelle war und ist PCDD belastete Tonerde (Kaolin), die als Fließhilfsstoff und Bindemittel (Antiklumpmittel) bei der Herstellung von Futterzusatzstoffen bzw. Futter zum Einsatz kommen. 1999 wurde festgestellt, dass Kaolin aus einer Lagerstätte in Rheinland-Pfalz eindeutig geogen bedingt mit PCDD belastet ist. 1997 war bereits ein ähnlicher Fall in den USA festgestellt worden.

Die EU Kommission hat 2001 Dioxin Höchstwerte für ein ganzes Spektrum von Futtermitteln und Futtermittel-Ausgangserzeugnissen festgelegt. Sie liegen im Bereich von 0,75 bis 2,25 Nanogramm WHO-PCDD/F-TEQ/kg. Allein für Fischöl gilt ein Wert von 6 Nanogramm WHO-PCDD/F-TEQ/kg. Es ist geplant vor Ende 2004 diese Höchstwerte mit dem Ziel einer Absenkung zu überprüfen.

Jede neue Quelle eines Dioxineintrags erregt zu Recht das öffentliche Interesse und ist mit allen notwendigen Maßnahmen zu schließen. Als schwerabbaubare Verbindungen, die dazu aufgrund ihrer Fettlöslichkeit auch ein hohes Bioakkumulationspotenzial für Tier und Mensch besitzen, ist für die Dioxine eine Umwälzung und damit ein Verbleib in Nahrungsketten für lange Zeit unvermeidbar. Jeder akute Eintrag hat langfristige Folgen. Die Halbwertszeit der Ausscheidung liegt beim Menschen bei rund 10 Jahren. Der Übergang in der Stillperiode ob beim Menschen oder bei anderen Säugern, insbesondere auch bei den Meeressäugern, wird für die Dioxine wie für alle persistenten Organochlor-Verbindungen (POPs, Abb. 1) ein wesentliches den Menschen einschließendes ökotoxikologisches Merkmal bleiben. In der internationalen Umweltpolitik werden Dioxine seit 2001 rechtlich der Gruppe der POPs, *persistent organic pollutants*, zugerechnet und unterliegen im steigenden Maße interstaatlichen Konventionen.

Abbildung 1: Struktur der „Persistent Organic Pollutants“ (POPs)



Ein Thema der Zukunft sind die dioxin-ähnlichen PCBs. Die Wichtigkeitsfaktoren sind bezogen auf die Dioxine relativ klein, die Gehalte dafür aber deutlich höher. Die Quellen der PCBs sind eindeutig (Produktion), aber ihre Fassbarkeit ist bedingt durch die Komplexität der Anwendung der PCB-Produkte noch diffuser als die der „Dioxine“.

Weiterführende Literatur

- JANDA I., A. GRUNERT, K. BALLSCHMITER: (2000): Bioakkumulation von persistenten Organochlorverbindungen und Schwermetallen in Menschen und in der Tierwelt Baden-Württembergs. Arbeitsbericht Nr. 166 der Akademie für Technikfolgenabschätzung in Baden-Württemberg, (TA-Akademie), Stuttgart, Dezember 2000 [ISBN 3-934629-11-3]
- BALLSCHMITER K. (1996): Persistent, Ecotoxic, and Bioaccumulative Compounds and Their Possible Environmental Effects. Pure & Applied Chemistry, 68, 1771-1780
- BACHER R., M. SWEREV, K. BALLSCHMITER (1992): Profile and Pattern of Monochloro- through Octachlorodibenzodioxins and -dibenzofurans in Chimney Deposits from Wood Burning. Environmental Science & Technology, 26, 1649-1655
- BALLSCHMITER K., R. BACHER (1996): Dioxine: Chemie, Analytik, Toxikologie und Vorkommen in der Umwelt der polychlorierten Dibenzop-dioxine und Dibenzofurane. VCH Verlag, Weinheim, - vergriffen: über Bibliotheken ausleihbar
- BLUTHGEN A., U. RUOFF, P. TEUFEL: Abschätzung und Steuerung des Risikos für den Verbraucher. <http://www.verbraucherministerium.de/forschungsreport/rep2-00/dioxin.htm>

Anschrift des Verfassers

Prof. Dr. Karlheinz Ballschmiter
Universität Ulm
Analytische Chemie und Umweltchemie
Albert-Einstein-Allee 11
89069 Ulm

E-Mail: secretariat.ancuc@chemie.uni-ulm.de