

Polychlordibenzodioxine und Polychlordibenzofurane in Zigarettenrauch *

von

M. Ball, O. Pöpke und A. Lis

ERGO Forschungsgesellschaft mbH Hamburg

ZUSAMMENFASSUNG

Es wird eine Methode zur Bestimmung der Polychlordibenzodioxine und -furane in Zigarettenrauch beschrieben, die sowohl die partikelgebundenen als auch die gasförmigen Anteile dieser Substanzklasse erfasst. Mit dieser Methode wurden die Konzentrationen aller relevanten Polychlordibenzodioxine und -furane im Rauch der 10 umsatzstärksten deutschen Zigaretten bestimmt. Das Isomerenprofil der Tetra- bis Octachlorverbindungen entspricht dem üblichen Verbrennungsmuster — das 2,3,7,8-Tetrachlordibenzodioxin konnte bei keiner der untersuchten Zigaretten nachgewiesen werden. Die Summenwerte — ausgedrückt in TCDD-Äquivalenten — liegen mit 0,05 bis 0,17 pg/Zigarette auf niedrigem Niveau und werden kritisch mit den bisher vorliegenden Literaturdaten verglichen. Der Zigarettenrauch ist relativ zu Nahrungsmitteln nur als Minorquelle für die Aufnahme von Polychlordibenzodioxinen und -furanen anzusehen.

SUMMARY

The paper describes a method for the determination of polychlorinated dibenzodioxins and -furans both in gas phase and in particulate matter of cigarette smoke. This method was used for analyzing the concentrations of all relevant polychlorinated dibenzofurans in the smoke of the ten best-selling German cigarette brands. The distribution of the various tetra-octa-chlordibenzodioxin isomers was similar to that obtained after combustion. None of the cigarettes investigated was found to contain 2,3,7,8-tetrachlordibenzodioxin. The total values expressed as TCDD toxic equivalent values are low, ranging from 0,05 to 0,17 pg/cig. These results are

compared with the data reported in the literature to date. Regarding uptake of polychlorinated dibenzodioxins and -furans, cigarette smoke is only a source of minor importance as compared to nutrition.

RÉSUMÉ

Cette étude décrit une méthode de dosage des produits de la famille polychlorodibenzodioxine et polychlorodibenzofurane contenus dans la fumée de cigarette et ce, aussi bien lorsque ces substances sont liées à des particules que lorsqu'elles se trouvent sous forme gazeuse. Le procédé a ainsi permis de déterminer la concentration de tous les PCDD et PCDF significatifs dans la fumée des dix marques de cigarettes allemandes les plus vendues. Le profil des isomères des composés tétrachlorés à octachlorés correspond au modèle de combustion habituel; la tétrachloro-2,3,7,8 dibenzodioxine n'a pu être mise en évidence dans aucune des cigarettes examinées. Les sommes des concentrations obtenues, exprimées en équivalents TCDD, varient de 0,05 à 0,17 pg/cigarette, ce qui est faible. Les auteurs ont comparé ces valeurs à celles dont on disposait jusqu'alors. Il apparaît que, comparativement aux produits alimentaires, la fumée de cigarette peut être considérée comme une source mineure de PCDD et PCDF dans le corps.

EINFÜHRUNG

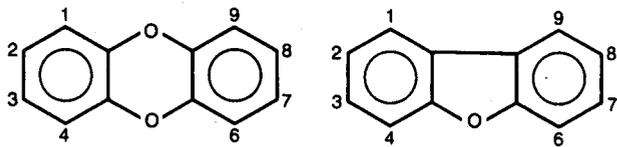
Polychlordibenzodioxine [PCDD] und Polychlordibenzofurane [PCDF] — auch kurz „Dioxine“ genannt — sind tricyclische, außerordentlich stabile, toxische Verbindungen, die vorwiegend anthropogenen Ursprungs sind.

* Eingegangen am 11. April 1990 — angenommen am 18. April 1990.

Die Gruppen der PCDD und PCDF umfassen insgesamt 210 Verbindungen mit 1 bis maximal 8 Chloratomen im Molekül (s. Abb. 1):

Abbildung 1.

Polychlorierte Dibenzodioxine Polychlorierte Dibenzofurane



	PCDD (75)	PCDF (135)
Tetrachlor:	TCDF (22)	TCDF (38)
Pentachlor:	PeCDD (14)	PeCDF (28)
Hexachlor:	HxCDD (10)	HxCDF (16)
Heptachlor:	HpCDD (2)	HpCDF (4)
Octachlor:	OCDD (1)	OCDF (1)

Erläuterung der verwendeten Abkürzungen, in Klammern: Zahl der möglichen Isomeren.

Von besonderer Bedeutung sind die PCDD und PCDF mit Chlorsubstituenten in den Positionen 2, 3, 7 und 8. Hiervon ist das 2,3,7,8-TCDD als extrem toxische Substanz unter der Bezeichnung „Seveso-Dioxin“ in der Öffentlichkeit bekannt geworden.

Die Bildung der PCDD und PCDF erfolgt — immer als unerwünschtes Nebenprodukt — bei der Herstellung und Verarbeitung chlororganischer Verbindungen sowie bei der Verbrennung chlorhaltiger Materialien. Bekannte Beispiele für Bildung und Verbreitung von PCDD/PCDF sind:

MVA (Abgas, Flugasche)

Auto (verbleites Benzin, Scavenger)

Brände (z. B. in Anwesenheit von PVC)

Herstellung von PCB, PCP, Lindan etc.

Chlorbleiche (Zellstoffindustrie)

Metallverarbeitung, Kabelabbrand

Aufgrund ihres persistenten Charakters sind PCDD/PCDF inzwischen als ubiquitär verteilt anzusehen.

Wegen ihrer guten Fettlöslichkeit werden sie in tierischem und menschlichem Fettgewebe akkumuliert. Eine Reihe von Arbeiten an Humanproben konnte die Anwesenheit dieser Verbindungen in Muttermilch (1–3), Fettgewebe (4–9) und im Blut (10–12) nachweisen. Die Aufnahme der PCDD/PCDF erfolgt beim Menschen vorwiegend durch die Nahrung (13–15).

Über die Gegenwart von PCDD/PCDF in Zigarettenrauch ist erstmalig von CRUMMETT 1980 (16) berichtet worden. MUTO und TAKIZAWA (17) berichteten 1989 von ungleich höheren Konzentrationen von Dioxinen im Tabakrauch.

Gegenstand der vorliegenden Untersuchung ist die Bestimmung der PCDD/PCDF im Rauch der wichtigsten Zigaretten (top ten) des deutschen Marktes mit einer

Methode, die für die Dioxinanalytik in Pyrolyseprodukten erprobt ist.

EXPERIMENTELLES

Reagenzien

Alle Standardverbindungen, nativ wie auch ¹³C-UL markiert, wurden von Promochem (Wesel, BRD) bezogen. Die verwendeten Lösemittel waren von der Qualität „nanograde“ und wurden vor Verwendung chargenweise auf störende Verunreinigungen geprüft (HRGC/MS).

Die Adsorbentien — Silicagel, Aluminiumoxid, Natriumsulfat und Kohle PX 21 (Amoco) — wurden vor Verwendung mit hochreinen Lösemitteln gereinigt und konditioniert bzw. ausgeheizt.

Der Polyurethanschaum-Filter war vom Polyethertyp als offener Schaum mit einem Volumengewicht von 21 kg/m³. Er wurde ebenfalls vor Verwendung intensiv gereinigt (Methanol, Dichlormethan, Toluol).

Geräte

Zur Rauchgewinnung wurde eine Rauchmaschine RM 20 (Borgwaldt, Hamburg, BRD) verwendet. Als Rauchfalle diente eine gekühlte Flüssigkeitsfalle mit nachgeschaltetem Polyurethanschaum-Filter (s. Abb. 2).

Alle GC-MS-Analysen wurden mit einer Kombination Carlo Erba 4160 mit On-Column-Injektor direkt gekoppelt mit einem doppeltfokussierenden Massenspektrometer VG 7035 mit integriertem Datensystem durchgeführt.

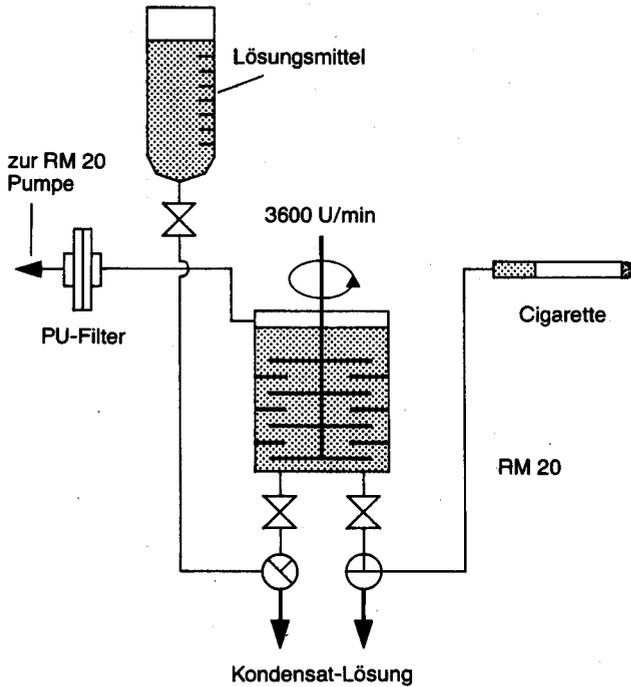
Zigaretten

Von den im 4. Quartal 1989 führenden Zigaretten des deutschen Marktes (Quelle: Verband der Zigarettenindustrie) wurden einzelne Packungen in verschiedenen Einzelhandelsgeschäften in Hamburg eingekauft. Die Zigaretten wurden vor dem Abrauchen entsprechend DIN 10 244 klimatisiert.

Gewinnung des Rauchkondensates

Auf einer Rauchmaschine RM 20 wurden nacheinander 3 × 20 Zigaretten entsprechend DIN 10 240 (35 ml Zugvolumen, 2 Sekunden Zugdauer, 58 Sekunden Zugpause) abgeraucht. Der Hauptstromrauch wurde dabei in einer auf –30 °C temperierten Rauchfalle mit einem Lösungsmittelgemisch Methylacetat/Methanol (8:2) unter intensivem Rühren (3600 Upm) aufgefangen. Dieser Falle ist zur Rückhaltung etwaiger nicht absorbierter Rauchinhaltsstoffe ein Polyurethanschaum-Filter nachgeschaltet worden (s. Abb. 2).

Abbildung 2.
Gewinnung von Rauchkondensat zur Bestimmung von PCDD/
PCDF in Tabakrauch



Nach Abschluß der 3 Rauchgänge wurde die stark braun gefärbte Tabakrauchkondensat-Lösung abgelassen und die Rauchfalle mit drei 50 ml-Portionen des Extraktionsmittels nachgespült. Der weiße PU-Schaum-Filter — der bei keinem der Rauchgänge optisch verändert war — ist bei der weiteren Aufbereitung bei jeder Probe einbezogen worden.

Vorbereitung zur Analytik

Vor der weiteren Bearbeitung wurde die Rauchkondensatlösung mit den nachfolgend aufgeführten ^{13}C -UL isotopenmarkierten internen Standardverbindungen versetzt:

2,3,7,8	— Tetra-CDF
2,3,7,8	— Tetra-CDD
1,2,3,7,8	— Penta-CDF
2,3,4,7,8	— Penta-CDD
1,2,3,7,8	— Penta-CDF
1,2,3,4,7,8	— Hexa-CDF
1,2,3,4,7,8	— Hexa-CDD
1,2,3,6,7,8	— Hexa-CDD
1,2,3,7,8,9	— Hexa-CDD
1,2,3,4,6,7,8	— Hepta-CDF
1,2,3,4,6,7,8	— Hepta-CDD
1,2,3,4,6,7,8,9	— Octa-CDD

Je Verbindung wurden dabei 500 pg bzw. beim Octa-CDD 5000 pg eingesetzt.

Extraktion der PU-Schaum-Filter

Hier erfolgte eine intensive Quetschextraktion mit 100 ml des Lösemittelgemisches Hexan/Toluol (9:1).

Reinigung und Anreicherung

Die Reinigung der kombinierten Extrakte des Rauches und der PU-Schaum-Filter erfolgte durch Zugabe von ca. 10 g Schwefelsäure auf Kieselgel (40%) unter häufigem Umschwenken während mehrerer Stunden. Die so erhaltene fast farblose Lösung wurde inkl. dem Kieselgel auf die erste Säule eines Multisäulensystems gebracht (s. Abb. 3) und mit Hexan eluiert. Dieses Reinigungsverfahren hat als „Herzstück“ die sog. „Kohlemethode“ von SMITH und STALLING (18). Das Prinzip dieses Verfahrens besteht in einer selektiven Adsorption von Substanzen mit annähernd planarem molekularem Aufbau an einer speziellen Aktivkohle. Zu solchen Verbindungen gehören neben den PCDD und PCDF u. a. noch polychlorierte Biphenyle (nicht ortho-substituiert) oder auch polycyclische Aromaten (PAH).

Der von der 1. Säule erhaltene Extrakt wird über die Kohle-Säule gespült, und nach Beendigung dieses Vorganges wird mit Toluol in umgekehrter Richtung von der Kohle-Säule eluiert. Das eingeeengte Eluat wird dann zur Abtrennung der nicht ortho-substituierten PCB sowie des Hauptanteils der PAH über zwei kombinierte Säulen aus Cäsiumsilikat und Schwefelsäure/Kieselgel sowie Aluminiumoxid gegeben. Nach Elution eines Vorlaufes mit Dichlormethan/Hexan (2:98) werden die PCDD/PCDF mit Dichlormethan/Hexan (50:50) von der Aluminiumoxid-Säule gewaschen. Der Endextrakt lag in 25 μl Toluol vor und enthielt als Einspritzstandard zusätzlich ^{13}C -UL 1,2,3,4-Tetra-CDD.

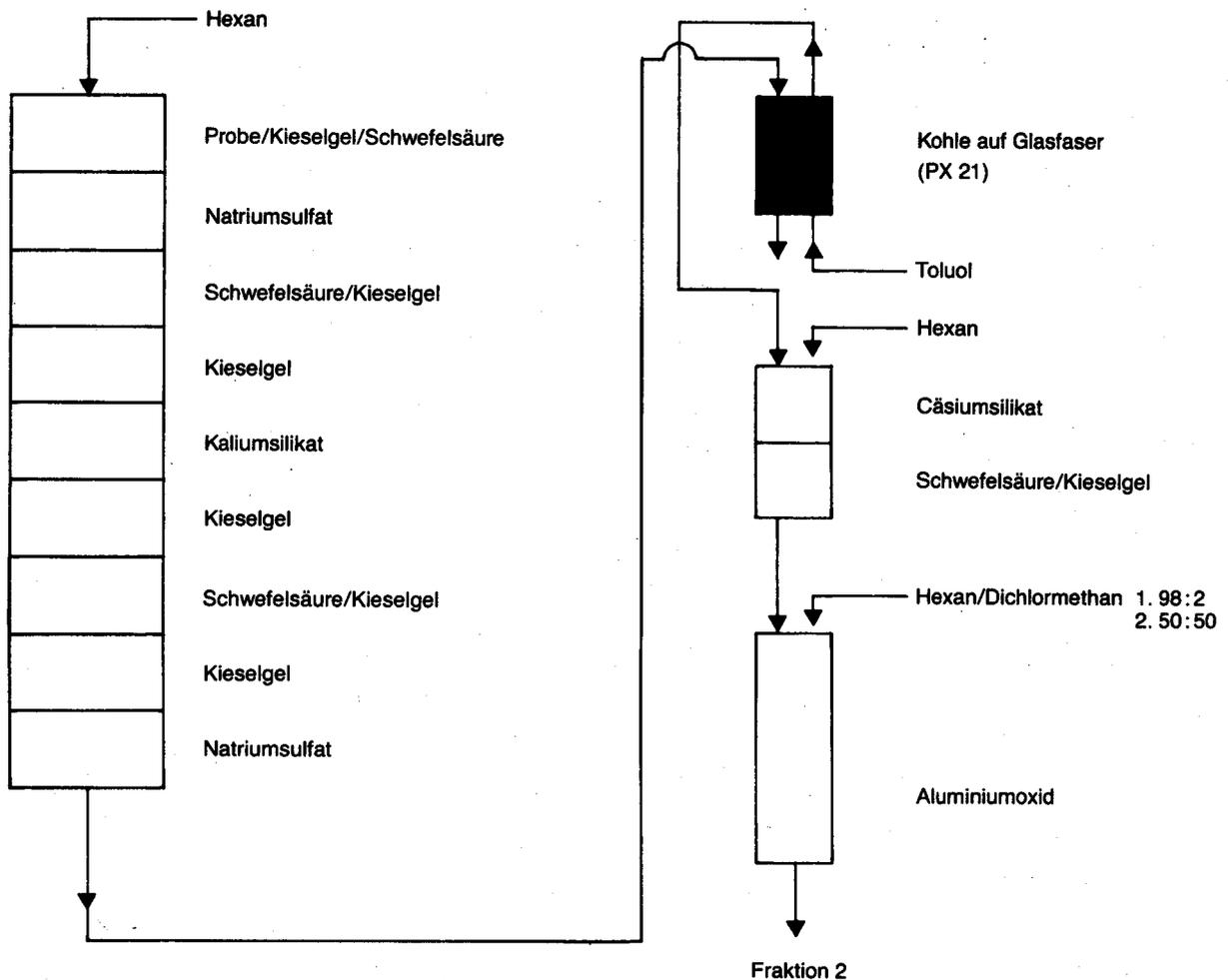
Messung

Die Messung und die Bestimmung der PCDD/PCDF erfolgte mittels einer Kopplung von hochauflösender Kapillarchromatographie mit einem hochempfindlichen Sektorfeldmassenspektrometer bei mittlerer Massenzahlauflösung nach der Selected-Ion-Recording-Technik (SIR).

Mit diesem Gerät sind Absolutempfindlichkeiten von 50–100 fg ($1 \text{ fg} \approx 10^{-15} \text{ g}$) je Injektion erreichbar. Massenspektrometer: VG 7035, doppelfokussierend mit modifizierter EI-only-Quelle und integriertem Datensystem

Ionisierung:	EI
Ionisierungsspannung:	30 eV
Quellentemperatur:	270 °C
Interfacetemperatur:	270 °C

Abbildung 3.
Reinigung/Anreicherung



Gaschromatograph: Carlo Erba 4160 mit On-Column-Einspritztechnik

Säule: Glaskapillare, belegt mit SP 2330, Länge = 60 m, ID = 0,25 mm, Schichtdicke = 0,15 μm

Trägergas: Helium

Injektionsvolumen: 2 μl

Injektionstemperatur: 150 $^{\circ}\text{C}$

Programmrate: 10 $^{\circ}/\text{min}$

Endtemperatur: 250 $^{\circ}\text{C}$

Die Identifizierung und Quantifizierung erfolgte einerseits durch Vergleich für die eingesetzte GC-Säule typischen Retentionszeiten (erhältlich aus einer Eichlösung mit allen 2,3,7,8-substituierten Isomeren sowie einer Vergleichslösung nahezu aller PCDD/PCDF mit $\text{CI} \geq 4$), andererseits über die charakteristischen Verhältnisse definierter Massenzahlen der Molekulargewichte der zu bestimmenden Verbindungen. Die

Gegenwart der vor der Analyse zugesetzten ^{13}C -UL internen Standardverbindung und die Berücksichtigung der Wiederfindungsraten dieser Verbindungen führt zu einer großen Verlässlichkeit des angewendeten Verfahrens, da alle etwaigen Verluste durch den analytischen Gang erkannt und berücksichtigt werden.

ERGEBNISSE UND DISKUSSION

Mit der hier beschriebenen Methode sind 10 verschiedene Cigaretten auf ihren Gehalt an PCDD/PCDF im Hauptstromrauch untersucht worden. Die Ergebnisse dieser Untersuchungen sind in der Tabelle 1 dargestellt. Es zeigt sich, daß in keiner dieser Cigaretten das 2,3,7,8-TCDD (sog. Seveso-Dioxin) nachgewiesen werden konnte. Die Summenwerte der PCDD/PCDF liegen alle in einem sehr ähnlichen Bereich: der niedrigste Wert bei 7,74 pg, der höchste bei 14,24 pg/Cigarette.

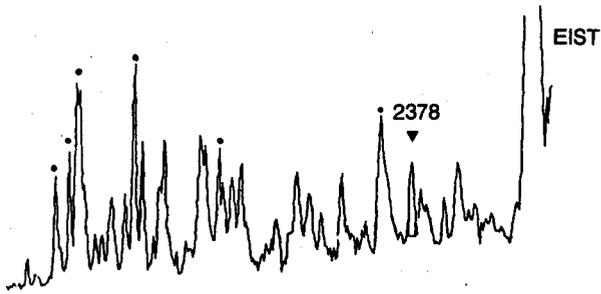
Tabelle 1.
PCDD/PCDF in Cigarettenrauch
Angaben in pg/Cigarette

Cigaretten-Nr.	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
2,3,7,8-Tetra-CDD	n.n. (0,03)									
Summe Tetra-CDD	0,27	0,24	0,45	0,45	0,39	0,65	0,39	1,38	0,64	0,21
1,2,3,7,8-Penta-CDD	n.n. (0,02)	< 0,03	n.n. (0,03)	n.n. (0,03)	< 0,03	< 0,03	n.n. (0,03)	0,03	< 0,03	< 0,03
Summe Penta-CDD	0,07	0,17	0,11	0,06	0,11	0,20	0,19	0,35	0,11	0,08
1,2,3,4,7,8-Hexa-CDD	0,08	n.n. (0,05)	< 0,10	0,10	0,08	0,07	< 0,04	0,02	0,09	0,10
1,2,3,6,7,8-Hexa-CDD	0,06	0,05	< 0,10	0,08	0,07	0,05	< 0,03	0,06	0,04	0,07
1,2,3,7,8,9-Hexa-CDD	0,03	< 0,04	n.n. (0,10)	0,04	0,06	0,06	< 0,05	0,02	0,04	0,04
Summe Hexa-CDD	0,59	0,36	0,57	0,58	0,53	0,55	0,35	0,71	0,47	0,57
1,2,3,4,6,7,9-Hepta-CDD	2,1	2,9	1,7	1,2	1,6	2,2	1,2	0,71	1,3	1,2
1,2,3,4,6,7,8-Hepta-CDD	1,5	1,3	2,1	1,4	1,1	1,5	0,8	0,98	1,0	1,2
Summe Hepta-CDD	3,6	4,2	3,8	2,6	2,7	3,7	2,0	1,7	2,3	2,4
Octa-CDD	4,3	3,2	5,4	3,5	2,9	3,9	1,5	4,2	2,0	3,3
2,3,7,8-Tetra-CDF	0,09	0,17	0,38 (M)	0,19	0,11	0,34	0,12	0,20	0,17	0,10
Summe Tetra-CDF	0,83	0,52	0,86	1,59	1,07	2,64	1,92	2,35	1,77	0,55
1,2,3,7,8/1,2,3,4,8-Penta-CDF	0,08	0,12	0,13	0,12	0,08	0,14	0,10	0,17	0,20	0,12
2,3,4,7,8-Penta-CDF	0,03	0,04	0,03	0,04	0,03	0,08	0,03	0,04	0,05	< 0,03
Summe Penta-CDF	0,58	0,64	0,72	0,96	0,49	1,08	1,03	1,39	0,99	0,39
1,2,3,4,7,8/1,2,3,4,7,9-Hexa-CDF	0,02	< 0,03	< 0,03	0,02	< 0,03	0,03	< 0,03	0,02	0,05	< 0,03
1,2,3,6,7,8-Hexa-CDF	0,03	0,04	< 0,03	0,06	< 0,03	0,07	< 0,03	0,01	0,07	< 0,03
1,2,3,7,8,9-Hexa-CDF	< 0,03	< 0,03	n.n. (0,03)	n.a.	n.a.	0,08	n.a.	< 0,01	< 0,03	< 0,03
2,3,4,6,7,8-Hexa-CDF	n.a.	n.a.	0,04	0,05	0,04	0,07	n.a.	0,03	0,05	0,05
Summe Hexa-CDF	0,41	0,19	0,26	0,42	0,23	0,77	0,17	0,27	0,64	0,14
1,2,3,4,6,7,8-Hepta-CDF	0,24	0,09	0,25	0,10	0,10	0,33	0,04	0,05	0,24	0,13
1,2,3,4,6,7,9-Hepta-CDF	0,03	0,05	n.n. (0,1)	n.n. (0,05)	n.n. (0,03)	0,04	< 0,04	0,01	0,05	n.n. (0,03)
Summe Hepta-CDF	0,40	0,20	0,37	0,15	0,17	0,56	0,10	0,11	0,45	0,16
Octa-CDF	0,18	0,18	0,18	< 0,08	n.n.	0,19	0,09	0,05	0,17	0,19
Summe PCDD	8,81	8,17	10,33	7,19	6,63	9,00	4,43	8,33	5,52	6,56
Summe PCDF	2,40	1,73	2,39	3,16	1,96	5,24	3,31	4,17	4,02	1,43
Summe PCDD/PCDF	11,21	9,90	12,72	10,35	8,59	14,24	7,74	12,50	9,54	7,99
TEQ (BGAV/UBA)*	0,09	0,09	0,13	0,12	0,09	0,17	0,08	0,13	0,13	0,09
TEQ (USEPA)**	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	0,09	0,04	0,08	0,07	0,05

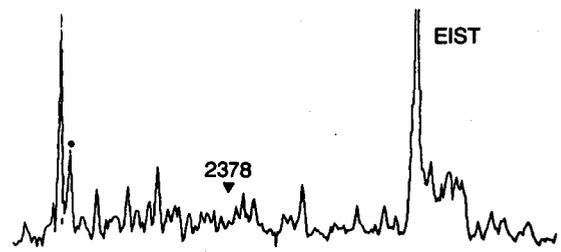
n.n. = nicht nachweisbar; Nachweisgrenze in (). Werte mit < werden mit 50 % berücksichtigt. Summenwerte beinhalten auch die toxischen Isomere (M) = Maximalwert, enthält evtl. Anteil von Störkomponente
n.a. = nicht auswertbar
* Quelle: Umweltbundesamt, Sachstand Dioxine 5/85, Seite 264
** Quelle: James R. Olson et al., Chemosphere, 1989, 18, 371

Abbildung 4.
Massenfragmentogramme der PCDD/PCDF

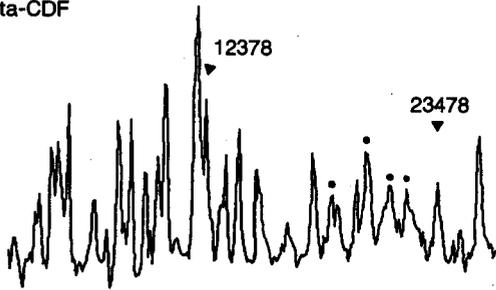
Tetra-CDF



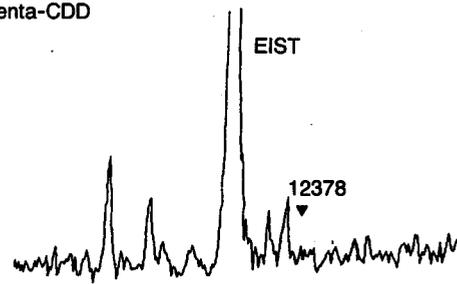
Tetra-CDD



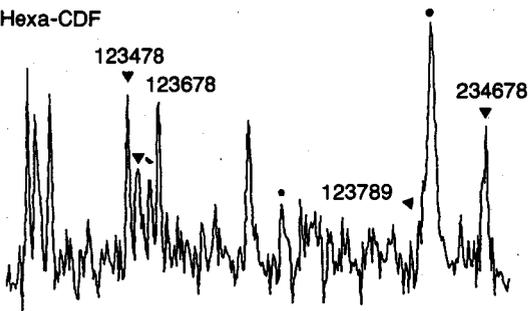
Penta-CDF



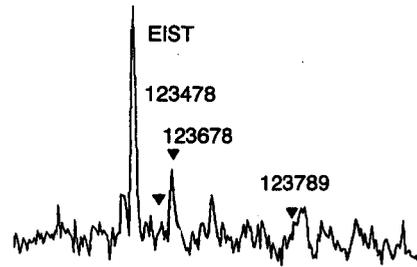
Penta-CDD



Hexa-CDF



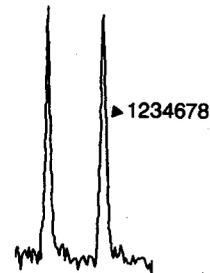
Hexa-CDD



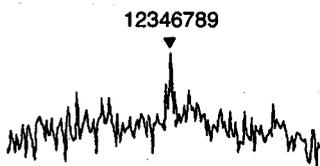
Hepta-CDF



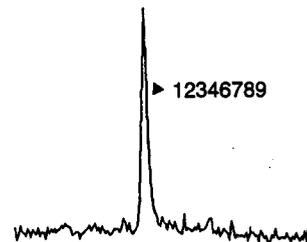
Hepta-CDD



Octa-CDF



Octa-CDD



Die toxischen Isomere sind mit einem Pfeil und der jeweiligen Bezeichnung versehen.

EIST = Echo von internem Standard

● = Störkomponente, es handelt sich hier nicht um ein PCDD/PCDF

In der Abbildung 4 haben wir die Massenfragmentogramme einer typischen Aufnahme von Zigarettenrauch dargestellt. Die dargestellten Bilder sind — aufgrund von 60 abgerauchten Zigaretten, des Endextraktvolumens von 25 µl und des Injektionsvolumens von 2 µl — direkt äquivalent von 5 verrauchten Zigaretten. Eine einfache Methode, Proben nach allgemeinen Kriterien einzuschätzen, besteht im Vergleich der Summenwerte der unterschiedlichen Halogenierungsgrade der Dioxine und Furane. Wir haben in der Abbildung 5 die Summenwerte der PCDD/PCDF-Gruppen der hier

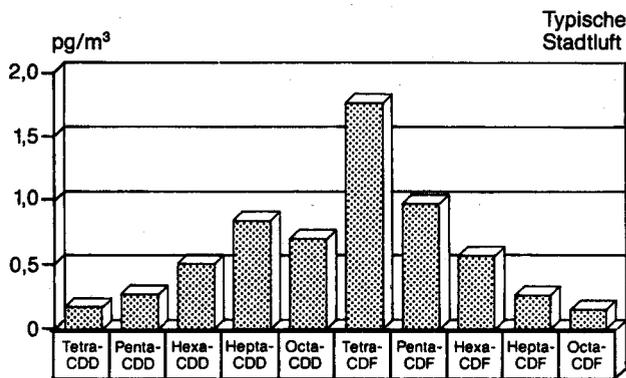
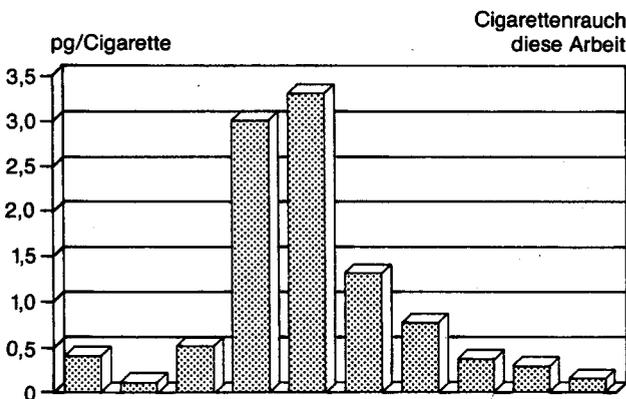
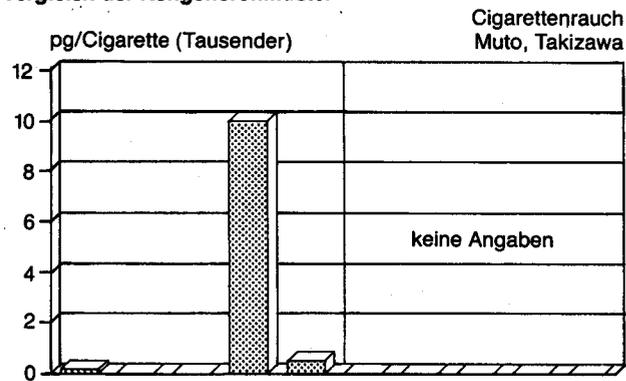
aufgefundenen Werte (Mittelwert aller Untersuchungen) den Werten und dem Muster von MUTO und TAKIZAWA sowie dem Muster einer städtischen Außenluft als Beispiel für ein typisches Verbrennungsmuster aus gemischten Quellen gegenübergestellt. Hier wird deutlich, daß die von uns aufgefundenen Werte für Zigaretten eine auffallende Ähnlichkeit mit dem Kongenerenmuster von Verbrennungsvorgängen haben, d. h. für die PCDD ein Anstieg der Meßwerte von den TCDD-Isomeren zu den höher halogenierten Dioxinen, für die PCDF vice versa.

Für das völlig atypische Kongenerenmuster der von MUTO und TAKIZAWA berichteten Werte gibt es keine befriedigende Erklärung. Über ein solches Muster ist unseres Wissens weder im Zusammenhang mit Verbrennungsvorgängen noch in Verbindung mit der Untersuchung von Chemieprodukten bisher berichtet worden. Auch die unüblichen Abrauchbedingungen (Dauerzug über die gesamte Zigarettenlänge) können für den überraschenden Befund, daß fast 80% der gesamten Dioxinfraktion aus einem einzigen Hepta-CDD-Isomeren besteht, keine hinreichende Erklärung liefern. In diesem Zusammenhang ist anzumerken, daß die Autoren bei der Analyse der Zigarette selbst genau das andere der beiden Hepta-Isomere als Hauptkongener finden. Es liegt daher der Schluß nahe, daß entweder sehr spezifische Kontaminationen vorlagen oder Fehlinterpretationen bei der komplizierten Auswertung auftraten.

Die Betrachtung der Summenwerte allein hat sich jedoch für die Bewertung der Wirkung von PCDD/PCDF auf den Menschen als ungenügend erwiesen, da aus toxikologischer Sicht einzelnen Isomeren der verschiedenen Kongenerengruppen eine besondere Bedeutung zukommt, während andere — insbesondere die höherchlorierten Verbindungen — bei einer einfachen Addition überschätzt werden. Es wurden daher Äquivalenzfaktoren (19, 20) eingeführt, die diesem Umstand Rechnung tragen sollen. Diese Äquivalenzfaktoren (TEF) wurden tierexperimentell bezüglich der Enzyminduktion, Carcinogenität, Rezeptorbindungsaffinität sowie der akuten Toxizität abgeschätzt und werden jeweils in Relation zum 2,3,7,8-TCDD angegeben. Die einzelnen Faktoren liegen zwischen 1 für das 2,3,7,8-TCDD (stärkste Wirkung) und 0,001 (geringste Wirkung) im Modell des Bundesgesundheitsamtes (BGA) und Umweltbundesamtes (UBA). In der Einschätzung der Wirkung einzelner Isomere und Kongenerengruppen gibt es international unterschiedliche Auffassungen, so daß z. B. in Deutschland und den USA voneinander abweichende Berechnungsmodelle verwendet werden (s. Tab. 2). Aus der Summe aller mit ihrem jeweiligen Äquivalenzfaktor multiplizierten analytisch bestimmten Konzentrationen in einer Probe ergibt sich ein Vergleichswert für die geschätzte Wirkung auf den Menschen. Dieser gewichtete Wert wird als Summe der TCDD-Äquivalente (TEQ) bezeichnet.

Die Anwendung des TEQ-Modells auf die in dieser Untersuchung ermittelten PCDD/PCDF-Konzentra-

Abbildung 5. Vergleich der Kongenerenmuster



■ Summenwerte PCDD/PCDF

tionen im Cigarettenrauch führt zu Summenwerten zwischen 0,08 pg TEQ und 0,17 pg TEQ je Cigarette nach BGA/UBA bzw. zwischen 0,04 pg TEQ und 0,09 pg TEQ je Cigarette nach der USEPA-Berechnungsmethode. Die graphische Darstellung in Abbildung 6 macht deutlich, daß alle Cigaretten auf einem recht ähnlichen Niveau liegen.

Ein Vergleich dieser Werte mit den bisher in der Literatur berichteten Daten ist bezüglich ihrer Größenordnung möglich, obwohl sowohl CRUMMETT (16) als auch MUTO und TAKIZAWA (17) ausschließlich die Gruppe der Dioxine bestimmt haben und dadurch zu prinzipiell geringeren TEQ-Werten kommen mußten. Bei diesem Vergleich (s. Tab. 3) fallen die Daten der japanischen Arbeitsgruppe ähnlich wie bei dem weiter oben aufgeführten Vergleich der Kongenerenmuster völlig aus dem Rahmen.

Die hauptsächliche Aufnahme von PCDD/PCDF durch den Menschen erfolgt üblicherweise mit der täglichen Nahrung (13–15). Unter Berücksichtigung der Verzehrgeohnheiten in der Bundesrepublik Deutschland (21) wurden von BECK et al. (13) sowie von FÜRST et al. (14) umfangreiche Messungen an verschiedenen Lebensmitteln durchgeführt. Beide Arbeitsgruppen kamen dabei unabhängig voneinander zu recht gut übereinstimmenden Werten für die tägliche PCDD/PCDF-Aufnahme (s. Tab. 4). Von ROTARD (22) wurden kürzlich Daten zu Außen- und Innenraumluft sowie Staub berichtet, die auf der Basis einer „worst case“-

Tabelle 2.
Äquivalenzfaktoren

2,3,7,8-Isomere	BGA/UBA*	USEPA**
2,3,7,8-TCDD	1	1
1,2,3,7,8-PeCDD	0,1	0,5
1,2,3,4,7,8-HxCDD	0,1	0,04
1,2,3,6,7,8-HxCDD	0,1	0,04
1,2,3,7,8,9-HxCDD	0,1	0,04
1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	0,01	0,001
OCDD	0,001	0
2,3,7,8-TCDF	0,1	0,1
1,2,3,7,8-PeCDF	0,1	0,1
2,3,4,7,8-PeCDF	0,1	0,1
1,2,3,4,7,8-HxCDF	0,1	0,01
1,2,3,6,7,8-HxCDF	0,1	0,01
1,2,3,7,8,9-HxCDF	0,1	0,01
2,3,4,6,7,8-HxCDF	0,1	0,01
1,2,3,4,6,7,8-HpCDF	0,01	0,001
1,2,3,4,7,8,9-HpCDF	0,01	0,001
OCDF	0,001	0
Nicht-2,3,7,8-Isomere		
Summe TCDD	0,01	0,01
Summe PeCDD	0,01	0,005
Summe HxCDD	0,01	0,0004
Summe HpCDD	0,001	0,00001
Summe TCDF	0,01	0,001
Summe PeCDF	0,01	0,001
Summe HxCDF	0,01	0,0001
Summe HpCDF	0,001	0,00001

* Quelle: Umweltbundesamt, Sachstand Dioxine 5/85, Seite 264

** Quelle: James R. Olson et al., Chemosphere, 1989, 18, 371

Abbildung 6.
PCDD/PCDF in Rauchkondensat

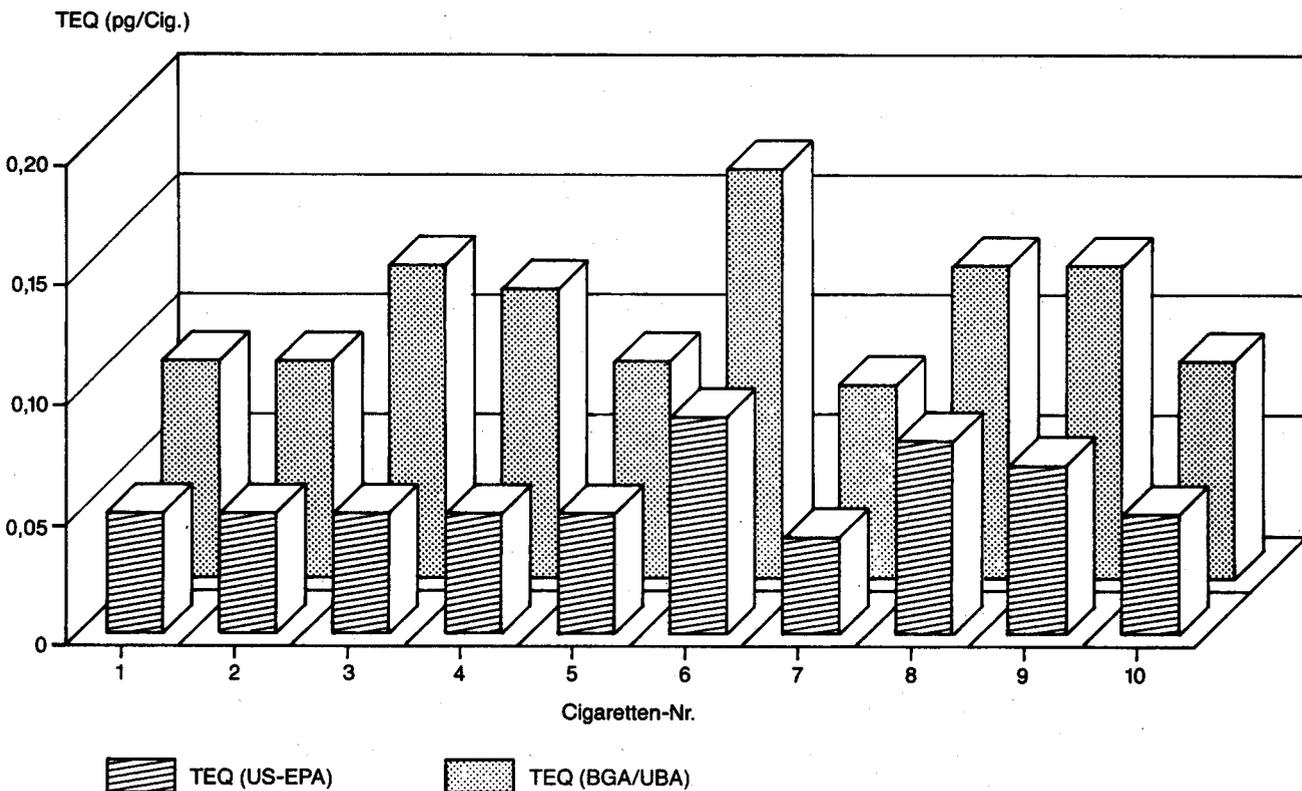


Tabelle 3.
Vergleichswerte in TEQ (USEPA)

Literatur	n	TEQ (pg/Cig.)
Crummett	2	< 0,1
Muto et al.	1	3,65
diese Arbeit	10	0,06

Betrachtung mit 10 pg TEQ/Tag eher Maximalwerte darstellen. In die Tabelle 4 haben wir daher typische Stadt- und Landluftwerte von verschiedenen Autoren aufgenommen.

Ein Vergleich der im Rauch von 20 Zigaretten enthaltenen PCDD/PCDF (2,2 pg TEQ) mit den durch Nahrung und Umgebungsluft aufgenommenen Mengen (90–95 pg TEQ) macht deutlich, daß der Zigarettenrauch eher als Minorquelle für die Aufnahme von PCDD/PCDF anzusehen ist.

Tabelle 4.
Durchschnittliche tägliche Aufnahme von PCDD/PCDF
Angaben in TCDD-Äquivalenten (TEQ), pg/Tag, (BGA/UBA)

Nahrung	Beck et al. (13)	Fürst et al. (14)
Melereiprodukte	28,5	26,9
Kuhmilch		13,9
Käse		5,1
Butter		7,9
Fleisch-/produkte	23,5	26,8
Rind		16,9
Kalb		0,3
Schwein		5,6
Huhn		1,4
Dosenfleisch		2,6
Eier	4,2	—
Schmalz	—	0,7
Salatöl	0,3	2
Margarine	—	5,6
Gemüse	2,4	—
Früchte	1,3	—
Fisch-/produkte	33,3	27
Summe pg/Tag	93,5	89

Luft

Großstadt	2,0
ländl. Gebiet	0,3

Zigarettenrauch

20 Zigaretten	2,2
---------------	-----

LITERATUR

1. Rappe, C.: WHO consultation on organohalogen compounds in human milk and related hazards; Bilthoven, 1985.
2. Fürst, P., H.-A. Meemken und W. Groebel: Bericht über die Untersuchung von Frauenmilch auf polychlorierte Dibenzodioxine und -furane 1984/85; Chemisches Landesuntersuchungsamt NW, Münster 1986.
3. Fürst, P., Chr. Krüger, H.-A. Meemken und W. Groebel: Bericht über die Untersuchung von Frauenmilch auf polychlorierte Dibenzodioxine und -furane; Chemisches Landesuntersuchungsamt NW, Münster 1987.
4. Nygren, M., C. Rappe und G. Lindstrom: Identification of 2,3,7,8-substituted polychlorinated dioxins and dibenzofurans in environmental and human samples; in: Rappe, C., Choudhary, G., Keith, L. (eds): „Chlorinated Dioxins and Dibenzofurans in Perspective“. Chelsea, MI: Lewis Publishers (1986) 17–34.
5. Schecter, A., J. J. Ryan und G. Gitlitz: Chlorinated dioxin and dibenzofuran levels in human adipose tissues from exposed and control populations; in: Rappe C. G. Choudhary und L. H. Keith (eds): „Chlorinated Dioxins and Dibenzofurans in Perspective“. Chelsea, MI: Lewis Publishers (1986) 51–54.
6. Patterson, D. G. Jr., R. E. Hoffmann, L. L. Needham, D. W. Roberts, J. R. Bagby, J. L. Pirkle, H. Falk, E. J. Sampson und V. N. Houk: Levels of 2,3,7,8-tetrachlorodibenzo-p-dioxin in adipose tissue of exposed and control persons in Missouri — An interim report; JAMA 256 (1986) 2683–2686.
7. Beck, H., K. Eckart, W. Mathar und I. Wittkowski: Levels of PCDD in Adipose Tissue of Occupationally Exposed Workers; Chemosphere 18 (1989) 507–516.
8. Thoma, H., W. Mücke und E. Kretschmer: Untersuchung von Humanfettproben auf PCDD/F; VDI-Berichte Nr. 634 (1987) 383–387.
9. Rappe, C., M. Nygren, G. Lindström und M. Hansson: Dioxins and Dibenzofurans in Biological Samples of European Origin; Chemosphere 15 (1986) 1635–1639.

10. Nygren, M., M. Hansson, M. Sjöström, C. Rappe, P. Kahn, M. Gochfeld, H. Velez, T. Ghent-Guenter und W. P. Wilson: Development and Validation of a Method for Determination of PCDDs and PCDFs in Human Blood Plasma. A Multivariate Comparison of Blood and Adipose Tissue Levels Between Viet Nam Veterans and Matched Controls; *Chemosphere* 17 (1988) 1663—1692.
11. Patterson, D. G., J. S. Holler, C. R. Lapeza Jr., L. R. Alexander, D. F. Groce, R. C. O'Connor, S. J. Smith, J. A. Liddle und L. L. Needham: High-Resolution Gas Chromatographic/High Resolution Mass Spectrometric Analysis of Human Adipose Tissue for 2,3,7,8-Tetrachlordibenzo-p-dioxin; *Anal. Chem.* 58 (1986) 705—713.
12. Pöpke, O., M. Ball, Z. A. Lis und K. Scheunert: PCDD/PCDF in Whole Blood Samples of Unexposed Persons; *Chemosphere* 19 (1989) 941—948.
13. Beck, H., K. Eckart, W. Mathar und R. Wittkowski: PCDD and PCDF Body Burden from Food Intake in the Federal Republic of Germany; *Chemosphere* 18 (1989) 417—424.
14. Fürst, P., C. Fürst und W. Groebel: Levels of PCDD's and PCDF's in Food-Stuffs from the Federal Republic of Germany; vorgetragen auf Dioxin 1989, Toronto, Canada.
15. Ryan, J. J., L. G. Panopio und D. Lewis: Bleaching of Pulp and Paper as a Source of PCDD's and PCDF's in Foods; vorgetragen auf Dioxin 88, Umea, Schweden.
16. Crummett, W. B.: Environmental Chlorinated Dioxins from Combustion — The Trace Chemistries of Fire Hypothesis: Chlorinated Dioxins and Related Compounds; Pergamon Press (1982) 253—264.
17. Muto, H. und Y. Takizawa: Dioxins in Cigarette Smoke; *Archives of Envir. Health* 44 (1989) 171—174.
18. Smith, L. M., D. L. Stalling und J. L. Johnson: Determination of part-per-trillion levels of polychlorinated dibenzofurans and dioxins in environmental samples; *Anal. Chem.* 56 (1986) 1830—1843.
19. Umweltbundesamt, Sachstand Dioxine; *Berichte* 5/85; Erich Schmidt Verlag, Berlin 1985.
20. Olson, J. R., J. S. Bellin und D. G. Barnes: Reexamination of Data used for Establishing Toxicity Equivalence Factors (TEFs). For Chlorinated Dibenzo-p-Dioxins and Dibenzofurans (CDDS and CDFS); *Chemosphere* 18 (1989) 371—381.
21. Deutsche Gesellschaft für Ernährung e. V.: Material zum Ernährungsbericht 1984; Frankfurt 1985.
22. Rotard, W.: Risikobewertung von Dioxinen in Innenräumen; *Bundesgesundheitsblatt* 3 (1990) 104—107.
23. Bruckmann, P. und K.-H. Hackhe: Immissionsmessungen von PCDD's und PCDF's an Orten unterschiedlicher Luftqualität in Hamburg; *VDI Berichte* Nr. 634 (1987) 165—190.
24. Oehme, M., S. Mano, A. Mikalsen und P. Kirschmer: Quantitative Method for the Determination of Femtogram Amounts of Polychlorinated Dibenzo-p-dioxins and Dibenzofurans in Outdoor Air; *Chemosphere* 15 (1986) 607—616.
25. Pöpke, O., M. Ball, Z. A. Lis und K. Scheunert: PCDD and PCDF in Indoor Air of Kindergartens in Northern W. Germany; *Chemosphere* 18 (1989) 617—626.

Anschrift der Verfasser:
 ERGO Forschungsgesellschaft mbH,
 Luruper Chaussee 145,
 D-2000 Hamburg 50