

1
Aufnahme von 8. Juni 2006 in Amsterdam: Die Chlorakne im Gesicht Juschtschenkos ist auch knapp zwei Jahre nach seiner Vergiftung noch gut sichtbar. (Bildquelle: Muumi)

2
Aufnahme vom 15. Mai 2009 an der Universität Zürich: Dank der Behandlung am Universitätsspital Genf sind die Zeichen der Dioxinvergiftung aus dem Gesicht Viktor Juschtschenkos verschwunden. (Bildquelle: Jürg Vollmer / maiak.info)



Tagebuch einer Dioxinvergiftung

2004 erlitt der heutige Präsident der Ukraine, Viktor Juschtschenko, eine schwere Dioxinvergiftung. Empa-Forscher analysierten über einen längeren Zeitraum mehr als 100 Proben aus dem Körper des Politikers, unter anderem um erstmals die Entgiftungsmechanismen des menschlichen Körpers für das hochgiftige Dioxin zu entschlüsseln. Sie identifizierten dabei verschiedene Abbauprodukte. Ihre Resultate stellten sie kürzlich in der renommierten Fachzeitschrift «The Lancet» vor.

TEXT: Beatrice Huber

Viktor Juschtschenko ist seit bald fünf Jahren Präsident der Ukraine. Doch es hätte auch anders kommen können. Auf dem Höhepunkt des Wahlkampfes fiel der Politiker wegen einer mysteriösen Erkrankung aus. Die Ärzte tappten lange im Dunkeln. Spekulationen liefen heiss, Verschwörungstheorien und politische Intrigen hatten Hochkonjunktur. Schlussendlich wurde die Substanz identifiziert und eine Vergiftung bestätigt: Es handelte sich um reines TCDD, auch bekannt als Seveso-Dioxin (s. Kasten, S. 9). Die Konzentration im Blut Juschtschenkos lag über 50000-mal höher als im Bevölkerungsdurchschnitt. Auf die richtige Spur geführt hatte die berüchtigte Chlorakne, die sich nach einigen Wochen im Gesicht manifestierte. Wäre Juschtschenko kurz nach der Vergiftung gestorben, hätten

die Gerichtsmediziner die Ursache der «Erkrankung» vermutlich nie gefunden; auf Dioxin werden ungeklärte Todesfälle normalerweise nicht untersucht, zu exotisch ist die Substanz.

Empa-Experten gefragt

Nach seinem Zusammenbruch und ersten Untersuchungen in Wien (s. Chronologie, Seite 8) begab sich Juschtschenko ab Dezember 2004 in die Obhut der Genfer Universitätsklinik, wo er vom Dermatologen Jean-Hilaire Saurat und dessen Team betreut wurde. Juschtschenko stimmte ausserdem einer wissenschaftlichen Begleitung seiner Therapie zu. Daraufhin suchten die Genfer Ärzte Fachleute, die Dioxin zuverlässig analysieren konnten. «So kamen wir ins Spiel, wohl aufgrund unserer

langjährigen Erfahrung mit Dioxinen», erklärt Markus Zennegg das Engagement der Empa. Zennegg arbeitet in der Abteilung «Analytische Chemie» der Empa und führte den grössten Teil der Analysen durch.

Über drei Jahre entnahmen Ärzte in Genf und in der Ukraine Juschtschenko mehr als 100 Proben von Blut, Urin, Stuhl, Schweiß, Haut, Hautzysten und Fettgewebe. Die ersten Ergebnisse der Analysen zeigten überraschenderweise, dass nur rund 60 Prozent der aus dem Körper total eliminierten Menge TCDD sich mit Ausscheidungen über Stuhl, Urin oder Schweiß erklären liess. Wo war der Rest geblieben? Antwort: Er wird im Körper von Stoffwechsellzymen um- und abgebaut. «Wir konnten beim Menschen erstmals Dioxinabbauprodukte identifizieren und diese auch quantifizieren», fasst

Chronologie der Ereignisse

Im Herbst / Winter 2004 ist das ukrainische Volk zur Wahl eines neuen Präsidenten aufgerufen. Der bisherige Präsident Leonid Kutschma schlägt seinen Premierminister Viktor Janukowytsch als Kandidaten vor. Dieser gilt als pro-russisch. Aussichtsreichster Gegenkandidat ist Viktor Juschtschenko, Vorsitzender des pro-westlichen Oppositionsblocks «Unsere Ukraine». Der Wahlkampf wird von der «Erkrankung» Juschtschenkos überschattet. Die Chronologie der Ereignisse:

- 05.09.2004** Dinner von Viktor Juschtschenko mit dem ukrainischen Inlandsgeheimdienst in Kiew; in der Nacht erste Symptome (Bauch- und Kopfschmerzen, Erbrechen, ...).
- 06.09.2004** Verschlimmerung der Symptome, Einlieferung ins Spital.
- 10.09.2004** 1. Spitalaufenthalt im Wiener Rudolfinerhaus.
- 01.10.2004** Chlorakne im Gesicht;
2. Spitalaufenthalt im Wiener Rudolfinerhaus.
- 31.10.2004** 1. Wahlgang für das Präsidentenamt:
Juschtschenko 39,87 Prozent,
Janukowytsch 39,32 Prozent;
eine Stichwahl wird nötig.
- 21.11.2004** 1. Stichwahl: Opposition und internationale Wahlbeobachter sprechen von Unregelmässigkeiten;
Start von wochenlangen Massenprotesten.
- 23.11.2004** Erster Verdacht auf Dioxinvergiftung
(John Henry, St. Mary's Hospital, London).
- 24.11.2004** Offizielles Ergebnis der Stichwahl:
Janukowytsch 49,42 Prozent,
Juschtschenko 46,69 Prozent;
ukrainische Opposition, EU und USA anerkennen
das Ergebnis nicht, Russland dagegen schon.
- 03.12.2004** Oberstes Gericht der Ukraine erklärt 1. Stichwahl für ungültig und ordnet eine weitere Stichwahl an.
- 10.12.2004** Hohe Dioxinkonzentrationen im Blut nachgewiesen (Abraham Brouwer, BioDetection Systems, Amsterdam).
- 17.12.2004** Bestätigung durch zwei unabhängige Labors; nur reines TCDD gefunden.
- 26.12.2004** 2. Stichwahl: Juschtschenko 51,99 Prozent.
- 23.01.2005** Viktor Juschtschenko als neuer Präsident der Ukraine vereidigt.

>>

Zennegg die Resultate der Analysen zusammen, die das Empa-Team zusammen mit ihren Genfer Kollegen Anfang August in der Fachzeitschrift «The Lancet» veröffentlichten.

Konkret fanden die Empa-Experten zwei TCDD-Abbauprodukte. Diese waren dadurch entstanden, dass die Stoffwechsellenzyme an zwei unterschiedlichen Stellen des ursprünglichen TCDD-Moleküls eine so genannte Hydroxygruppe anbringen konnten. Durch diese Modifikation wird das Molekül wasserlöslich und kann deshalb wesentlich schneller als das unveränderte TCDD ausgeschieden werden. Als Hauptausscheidungsweg ermittelten die Forscher den Verdauungstrakt, was sich mit Erkenntnissen aus Tierversuchen

deckt. Im Weiteren fanden sie eine deutlich verkürzte Halbwertszeit des Gifts im menschlichen Körper von knapp 16 Monaten statt der bislang bekannten fünf bis zehn Jahre. Die extrem hohe Dosis hatte den Körper offenbar veranlasst, die Produktion der für den Dioxinabbau verantwortlichen Enzyme zu erhöhen.

Nachweis des Therapieerfolgs

Dass der «Fall Juschtschenko» es erstmals ermöglichte, den Dioxinabbau im menschlichen Körper über längere Zeit zu beobachten, erwies sich als regelrechter Glücksfall – sowohl für Analytiker und Mediziner als auch für Viktor Juschtschenko. «Mit Hilfe unserer Analysen konnten die Ärzte in Genf die Wirksamkeit ihrer Therapie



An der Empa wurden die Proben aufbereitet und mit Gaschromatografie und hochauflösender Massenspektrometrie analysiert. (Foto: Ruedi Keller)

Video-Podcast



Schauen Sie den Video-Podcast zur Analyse der Dioxinvergiftung unter www.empa.ch/EmpaTV-Dioxin

überprüfen», erwähnt Peter Schmid, der ebenfalls seitens der Empa an den Analysen beteiligt war. Und die Therapie war überaus erfolgreich. «Heute habe ich gemäss den Erkenntnissen der Klinik nur noch fünf Prozent der ursprünglichen Dosis Dioxin in meinem Organismus. Zu Beginn der Behandlung hatte man nicht damit gerechnet, dass es möglich sein würde, einen derart grossen Teil des Giftes zu extrahieren», zeigte sich Juschtschenko in einem Interview mit der «NZZ» entsprechend zufrieden.¹ //

¹ Interview mit Viktor Juschtschenko in der «NZZ» vom 16. Mai 2009: http://www.nzz.ch/nachrichten/international/ein_beitritt_zur_eu_oder_zur_nato_wird_durch_referendum_entschieden_1.2564467.html

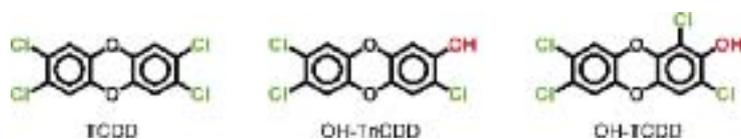


Dioxin – Berüchtigter Vertreter vom «dreckigen Dutzend»

Dioxine gelten als extrem giftige Umweltschadstoffe, die nur sehr langsam abgebaut werden. Sie entstehen als unerwünschte Nebenprodukte bei Verbrennungsprozessen, beispielsweise in der Kehrlichtverbrennung. Bewusst hergestellt werden Dioxine nur in Labors, die diese als Referenzsubstanzen für chemische Analysen benötigen. Die Dioxine bilden eine ganze Substanzgruppe; 2,3,7,8-Tetrachlordibenzo-p-dioxin (kurz TCDD) ist der giftigste Vertreter. Dioxine gehören zum «dreckigen Dutzend», einer Gruppe langlebiger organischer Schadstoffe wie etwa Pestizide, deren Herstellung und Verwendung 2001 durch ein internationales Abkommen, die Stockholmer Konvention, verboten wurden. Im Blut von Viktor Juschtschenko wurde lediglich reines TCDD nachgewiesen, was eine absichtliche Vergiftung mit synthetisch hergestelltem Dioxin nahe legt.

Chemieunfall von Seveso und Agent Orange

Die Hintergründe und die extrem hohe Dosis machen den Fall Juschtschenko einzigartig. Der Politiker ist jedoch keineswegs das erste beziehungsweise einzige Dioxinopfer. Die Weltgesundheitsorganisation WHO kennt einige Vorfälle mit verunreinigten Lebensmitteln. Ursachen dafür waren meist Pflanzenschutzmittel mit Spuren von Dioxin oder verseuchte Böden. Zudem sind Dioxinvergiftungen nach Produktionsunfällen bekannt wie derjenige in einer Chemiefabrik im norditalienischen Seveso im Jahr 1976. Dabei verseuchte eine Chemikalienwolke, die grosse Mengen an TCDD enthielt, ein Gebiet von 15 Quadratkilometern, in dem rund 37 000 Menschen lebten. TCDD ist seither umgangssprachlich auch als Sevesogift bekannt. Die Sanierung und Aufarbeitung des Unfalls waren aufwändig und dauerten Jahre. Der Inhalt des Reaktorkessels, der beim Unfall explodiert war, wurde erst 1985 in Basel verbrannt. In Tests hatten Experten – auch der Empa – zuerst nachweisen müssen, dass beim Verbrennen kein Dioxin durch die Abluft entweichen konnte. Eine grossflächige Kontamination mit Dioxinen erfolgte ausserdem im Vietnamkrieg, als die US-Luftwaffe das stark mit Dioxin verunreinigte Entlaubungsmittel «Agent Orange» grossflächig einsetzte.



TCDD und seine beiden Abbauprodukte im menschlichen Körper: Stoffwechsellenzymen gelingt es, eine Hydroxygruppe (-OH) ans TCDD-Molekül anzubringen. Dadurch wird dieses wasserlöslich und kann so besser ausgeschieden werden.

Empa-Geige übertrifft Stradivari

Einen sensationellen Erfolg hat Empa-Forscher Francis Schwarze zu verzeichnen. Wie bereits angekündigt (siehe EmpaNews Nummer 24) trat die von ihm mitentwickelte pilzbehandelte Geige nun zum ersten Blindtest an und bestand diesen mit Bravour. Der britische Starviolinist Matthew Trusler spielte hinter einem Vorhang auf insgesamt fünf verschiedenen Geigen: seiner Stradivari aus dem Jahr 1711 sowie vier Instrumenten des Schweizer Geigenbaumeisters Michael Rhonheimer, zwei aus pilzbehandeltem Holz, zwei aus unbehandeltem. Eine Fachjury und das Publikum beurteilten anschliessend die Klangqualität der Geigen. Das Resultat war klar: 90 von 181 Stimmen aus dem Publikum wie auch die Fachjury setzen die pilzbehandelte Geige «Opus 58» auf Platz 1. Deren Bodenplatte war während neun Monaten mit dem Holz zersetzenden Pilz der Gattung *Xylaria longipes* behandelt worden. Die Stradivari erhielt nur 39 Stimmen. Gar 113 Personen aus dem Publikum (unter ihnen auch Francis Schwarze selber) hielten das pilzbehandelte Modell für die Stradivari.



Der Starviolinist Matthew Trusler beim Blindversuch
(Foto: Egmont Seiler)

Audio-Podcast



Hören Sie den Audio-Podcast zum Blindtest mit der pilzbehandelten Geige unter www.empa.ch/EmpaAudio-Stradivari