

L I S - B e r i c h t e

Nr. 17

**Dioxin-Emissionen aus
Müllverbrennungsanlagen**

Herausgeber:
Landesanstalt für Immissionsschutz des Landes
Nordrhein-Westfalen
Wallneyer Str. 6
D-4300 Essen 1

1982

ISSN 0720-8499

Untersuchungen zu den Dioxin-Emissionen
aus den kommunalen Hausmüllverbrennungsanlagen
in Nordrhein-Westfalen

G. Bröker und H. Gliwa

UNTERSUCHUNGEN ZU DEN DIOXIN-EMISSIONEN AUS DEN KOMMUNALEN HAUSMÜLLVERBRENNUNGSANLAGEN IN NORDRHEIN-WESTFALEN

G. Bröker und H. Gliwa

Z u s a m m e n f a s s u n g

Dem Rauchgas der zehn Müllverbrennungsanlagen in Nordrhein-Westfalen wurden jeweils über mehrere Tage Staubsammelproben entnommen. Die Staubproben wurden größtenteils in der LIS aufbereitet und extrahiert. Anschließend erfolgte die PCDD-Analyse mittels kombiniertem Gaschromatographen und Massenspektrometer bei zwei Schweizer Instituten. In dem bei der Messung abgeschiedenen Zyklonsondenstaub konnte kein TCDD nachgewiesen werden. Der Staub im nachgeschalteten Quarzwattfilter enthielt in einem Fall deutlich nachweisbare TCDD-Mengen. Die Einzelanalysen zeigen außerdem hinsichtlich der PCDD-Gehalte erhebliche Unterschiede der Anlagen zueinander. Für TCDD ergab sich eine Emissionskonzentration von $14,3 \text{ ng TCDD/m}^3_{\text{n}}$ Abgas. Mit den Analysenwerten erfolgte unter Berücksichtigung realistischer Ausbreitungsbedingungen eine erste Abschätzung von Immissionswerten. Als Maximalkonzentration für eine Bezugsfläche von $1 \times 1 \text{ km}^2$ treten für TCDD I1- und I2-Werte von $I1 = 5,11 \cdot 10^{-8} \text{ } \mu\text{g/m}^3$ und $I2 = 4,77 \cdot 10^{-7} \text{ } \mu\text{g/m}^3$ auf, wobei davon auszugehen ist, daß der Anteil des hochtoxischen Isomers 2,3,7,8-TCDD am gesamten nachgewiesenen TCDD nur etwa 5 % beträgt.

Eine überschlägige Untersuchung der Stäube auf Schwermetalle führte zu Ergebnissen, die mit bisherigen Untersuchungen z.B. der VGB vergleichbar sind.

S u m m a r y

During the course of several days dust samples were taken in ten municipal incinerators in Northrhine-Westphalia. These dust samples have been prepared in the LIS prior to the PCDD analysis by combined gaschromatography and mass spectrametry performed by two Swiss institutes. In the dust deposited during the sampling time by the cyclone probe, TCDD could not be detected.

The dust subsequently found in the quartz filter connected to the cyclone, proved to contain in one case, TCDD. Here the emission concentration of TCDD was found to be $14,3 \text{ ng TCDD/m}^3_n$ in the stack gas.

The single analysis of the different plants showed considerable different PCDD levels

Based on these results a first estimation of immission levels under consideration of realistic dispersion conditions was made. The maximal immission concentration of a 1 km^2 area, shows for TCDD I1 (mean value) and I2 (95 % cumulative frequency) levels of $I1 = 5,11 \cdot 10^{-8} \text{ ,ug/m}^3$ and $I2 = 4,77 \cdot 10^{-7} \text{ ,ug/m}^3$. It is estimate that the part of the high toxical isomer 2, 3, 7, 8 - TCDD is only 5 % of the whole proved quantity of TCDD.

A widespread analysis of trace elements in the dust samples showed results comparable to existing analysis of the VGB.

E i n l e i t u n g

Die Ereignisse in Seveso am 10. Juli 1976 haben eine Gruppe chemischer Verbindungen in den Blickwinkel der Öffentlichkeit gerückt, die bis dahin nur Chemikern bekannt waren.

Ein unkontrollierter exothermer Prozeß in einem Chemiewerk führte zu einer Emission von etwa 2 kg Tetrachlor-dibenzo-p-dioxin (TCDD), so daß weite Bereiche in der Umgebung des Betriebes unwohnbar wurden.

In dem betreffenden Reaktor wurde 2,4,5-Trichlorphenol produziert, ein Zwischenprodukt für die Herstellung einer ganzen Reihe anderer Stoffe, wie z.B. des Bakterizids Hexachlorophenol oder des Herbizids 2,4,5-Trichlorphenoxyessigsäure (2,4,5-T). Erst Jahre nach der ersten Synthese der 2,4,5-Trichlorphenoxyessigsäure wurde festgestellt, daß in Abhängigkeit vom Produktionsverfahren TCDD aus einer unerwünschten Nebenreaktion in geringen Mengen in dieser Substanz vorkommen kann.

Das in der Literatur häufig als Ultragift bezeichnete TCDD fand daher zusammen mit dem 2,4,5-T weite Verbreitung, wie z.B. durch die massive Anwendung des Entlaubungsmittels "Agent Orange" in Südvietsnam.

Auch Untersuchungen des in den Elektrofiltern von Müllverbrennungsanlagen abgeschiedenen Staubes hatten den Nachweis von TCDD zum Ergebnis [1,2].

Die Frage nach der Herkunft der Dioxin-Emissionen aus Müllverbrennungsanlagen ist bisher nicht abschließend zu beantworten. Grundsätzlich gibt es zwei Möglichkeiten; entweder werden diese Stoffe mit dem Hausmüll in die Verbrennungsanlagen eingebracht - TCDD ist z.B. mit weniger als 0,1 ppm als Verunreinigung im 2,4,5-Trichlorphenol enthalten, das als Zwischenprodukt bei der Herstellung von Farbstoffen, Holzschutz- und Desinfektionsmitteln und bei der Herstellung des Wuchsstoff-Herbizids 2,4,5-Trichlorphenoxyessigsäure erzeugt wird - oder sie werden im Feuerraum aus Zwischenprodukten synthetisiert. Da die Untersuchung einer repräsentativen Müllprobe auf Dioxine problematisch ist, wurde eine Müllkompostprobe

analysiert. Das Ergebnis war negativ [3]. Unter der Voraussetzung, daß ein biologischer Abbau von Dioxinen während der Kompostierung nicht stattfindet, muß daher davon ausgegangen werden, daß die im Staub aufgefundenen Quantitäten zum größten Teil während des Verbrennungsprozesses gebildet wurden. So kann angenommen werden, daß aufgrund einer statistischen Wahrscheinlichkeit für einen bestimmten Reaktionsablauf neben der Verbrennung eine Synthese dieser Stoffe nach einem unspezifischen Reaktionsmechanismus stattfindet.

Bei der thermischen Zerlegung von Polyvinylchlorid entstehen neben Kohlendioxid, Kohlenmonoxid und Chlorwasserstoff zu sehr geringen Anteilen auch aromatische und aliphatische Chlorverbindungen. Chlorierte Benzole werden unter den Verbrennungsbedingungen teilweise zu Chlorphenolen und polychlorierten Biphenylen umgesetzt, die dann weiter zu polychlorierten Dibenzop-dioxinen (PCDD) und -Dibenzofuranen (PCDF) reagieren können.

Den Fragen der Entstehung solcher Verbindungen hinsichtlich der spezifischen Bedingungen in den Verbrennungsanlagen, der notwendigen Stoffgruppen und Randbedingungen wird in einzelnen Forschungsvorhaben nachgegangen [4]. Ein Ziel dieser Untersuchungen ist es z.B., die Verbrennungsbedingungen so festzulegen, daß ein Minimum an Dioxinmissionen entsteht. Kurzfristig sind hierzu aber keine Ergebnisse zu erwarten.

Mit dem im folgenden dargestellten Meßprogramm wurden von der LIS die Dioxinmissionen aus Müllverbrennungsanlagen abgeschätzt. Die Analysen wurden von der Eidgenössischen Materialprüfungs- und Versuchsanstalt für Industrie, Bauwesen und Gewerbe in Dübendorf durchgeführt. An dieser Stelle möchten sich die Autoren bei den Herren Dr. BANHOLZER, Dr. MUTTER von der EMPA und Herrn Dr. BUSER für ihre Unterstützung und die wertvollen Anregungen bedanken.

1. P o l y c h l o r i e r t e D i b e n z o - p - d i o x i n e

Dioxine werden als sogenanntes "Ultra-Gift" bezeichnet, wobei die einzelnen Isomere unterschiedlich toxisch sind. So beträgt z.B. die LD₅₀ des giftigsten Isomers 2,3,7,8-TCDD für das Versuchstier

Ratte etwa 30 µg/kg und für das Versuchstier Kaninchen etwa 115 µg/kg.

Bei Menschen sind vier Wirkungen eindeutig auf TCDD zurückführbar

- Chlorakne (Perna-Krankheit, BASF 1953, Boeringer - Hamburg 1957)
- Lebervergrößerungen und Beeinträchtigung der Leberfunktion
- neuromuskuläre Symptome
- veränderte Porphyrinmetabolismen

Weiterhin wird eine cancerogene Wirkung beim TCDD befürchtet. Hierzu gibt es Berichte aus Schweden und mehrere Studien an Versuchstieren.

Epidemiologische Studien bei Personen, die mit TCDD-haltigen chlorierten Phenoxyessigsäuren arbeiteten oder die von Unfällen bei der Trichlorphenol-Herstellung betroffen waren; zeigten zum Teil ein erhöhtes Risiko für die Bildung von Gewebetumoren, von bösartigen Lymphdrüsenveränderungen und von Magenkrebs. Andere Studien konnten diese Feststellungen nicht bestätigen.

Bei den vorgekommenen Unfällen wurden im allgemeinen kleine Zahlen von Menschen belastet, die Untersuchungsbefunde sind zum Teil schwierig zu interpretieren, so daß man wenig Exaktes über die Toxikologie von TCDD's beim Menschen weiß [7,8].

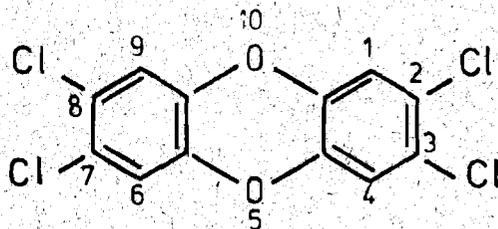
Polychlorierte Dibenzo-p-dioxine und polychlorierte Dibenzofurane sind Begleitstoffe in vielen technischen Chemikalien, die in unserer Umwelt regelmäßig in großen Mengen eingesetzt werden. Zu nennen wären auch die als Herbizide, Insektizide oder Fungizide verwendeten polychlorierten Phenole (PCP), aus ihnen hergestellte Produkte wie das Wuchsstoffherbizid 2,4,5-Trichlorphenoxyessigsäure oder die als Wärmeübertragungsöle, Hydrauliköle oder Weichmacher verwendeten polychlorierten Biphenyle (PCB).

Die Substanzgruppe der polychlorierten Dibenzo-p-dioxine und Dibenzofurane setzt sich aus 75 PCDD- und 135 PCDF-Isomeren zusammen, die sich in ihren physikalisch-chemischen und toxikologischen

Eigenschaften und demzufolge auch in ihrem Verhalten in der Umwelt wesentlich unterscheiden. Wegen der Vielzahl der Isomere und der extremen Toxizität einiger Substanzen ist eine äußerst empfindliche Nachweismethodik notwendig, wie sie in der hochauflösenden Kapillargaschromatographie, gekoppelt mit der Massenspektrometrie zur Verfügung steht.

Im Zusammenhang mit der Giftkatastrophe von Seveso gelangte diese Analytik zum Einsatz.

Besonders hervorzuheben ist das durch den Seveso-Unfall auch der breiten Öffentlichkeit bekannt gewordene extrem toxische 2,3,7,8-Tetrachlordibenzo-p-dioxin (2,3,7,8-TCDD):



Es ist im Spurenbereich Nebenprodukt der Trichlorphenolsynthese - dem Zwischenprodukt der 2,4,5-T-Produktion - und es findet sich infolgedessen auch in diesem Herbizid, von dem in der Bundesrepublik im Jahr rund 1800 t hergestellt wurden, wobei aber nur ein Viertel der Gesamtproduktion im Lande verblieb.

Die besondere Stabilität der PCDD und PCDF gegenüber chemischen und thermischen Einflüssen ist die Ursache dafür, daß diese Verbindungen über lange Zeiträume unverändert erhalten bleiben. Über mögliche Abbaumechanismen und Abbaugeschwindigkeiten ist bisher wenig bekannt. Sonneneinstrahlung (UV-Licht) führt unter Umgebungsbedingungen zu einer deutlich feststellbaren Umsetzung der Verbindungen, wobei naturgemäß nur die der direkten Lichteinwirkung ausgesetzten Moleküle angegriffen werden können. Ein mikrobieller Abbau konnte bisher nicht sicher nachgewiesen werden.

Durch die aus Pyrolyseexperimenten [5,6] gewonnenen Erkenntnisse über die Bildungsmechanismen von PCDD und PCDF lag die Vermutung nahe, daß diese Verbindungen nicht nur über den Einsatz der durch sie verunreinigten Chemikalien in die Umwelt gelangen, sondern daß sie vielmehr auch bei Verbrennungsprozessen gebildet und mit

dem Abgas verbreitet werden können. Es konnte nicht ausgeschlossen werden, daß etwa die Verbrennung chlorhaltiger Abfälle oder auch die Verbrennung PCP-imprägnierten Holzes zu PCDD- und PCDF-Emissionen führt.

So wurden z.B. vom Eidgenössischen Forschungsinstitut Wädenswil Ascheproben einer Müllverbrennungsanlage in Zürich-Hagenholz an verschiedenen Stellen (Feuerraum, Überhitzer, Economizer, Elektrofilter) entnommen. In einigen Proben konnte u.a. TCDD nachgewiesen werden, wobei über den Anteil des hochgiftigen Isomers 2,3,7,8-TCDD am gesamten nachgewiesenen TCDD keine Angaben gemacht wurden. H. R. BUSER schätzt, daß der Anteil von 2,3,7,8-TCDD ca. 5 % beträgt. Bei daran anschließenden Untersuchungen von Ascheproben anderer Müllverbrennungsanlagen konnte in ca. der Hälfte der untersuchten Anlagen TCDD gemessen werden. Ein Zusammenhang zwischen den betriebstechnischen, anlagentechnischen und vom Einsatzmaterial her bestimmten Parametern wurde bisher allerdings nicht gefunden.

Die in der Schweiz betriebenen Müllverbrennungsanlagen sind zur Rauchgasreinigung nur mit E-Filtern (Staubkonzentration $< 100 \text{ mg/m}^3$ im Reingas), nicht aber mit einer Rauchgaswäsche ausgestattet. Am Ende des Feuerraums muß, wie in Deutschland, eine Mindesttemperatur von 800°C eingehalten werden.

Bei den untersuchten Anlagen wurde im wesentlichen Hausmüll verbrannt, dessen Zusammensetzung mit dem hier zur Verbrennung gelangenden Hausmüll als vergleichbar angenommen werden kann.

2. Vorbereitung der Messung

Bei den bisherigen Messungen in Holland und der Schweiz [1,2,3] wurde der Probenahmetechnik, sowie der Beschreibung der Einsatzstoffe und Betriebszustände der Anlagen untergeordnete Bedeutung zugemessen. Das Hauptinteresse galt der Probenaufbereitung und der Analysetechnik. So wurden bisher im wesentlichen nur E-Filterstäube untersucht. Weltweit vermögen nur wenige Institute derartige Analysen mit hinreichender Genauigkeit durchzuführen.

Repräsentative Messungen an Müllverbrennungsanlagen sind außerdem

problematisch wegen der stark schwankenden Brennstoffzusammensetzung und der derzeit ungenügend bekannten Einflüsse auf die Bildung von Dioxinen wie Temperatur, Verweilzeit und andere Betriebsparameter.

Da der Analysenumfang begrenzt war, erschien es sinnvoll, nicht nur an einer Anlage detaillierte Messungen durchzuführen, vielmehr sollten alle Hausmüllverbrennungsanlagen Nordrhein-Westfalens erfaßt werden. Nur auf diese Weise schien das Ziel der Erfassung eines möglichst breiten Bandes der Einflußgrößen bei den gegebenen Möglichkeiten erreichbar.

3. Versuchsdurchführung

3.1. Untersuchte Anlagen

Anlagen, die vorwiegend Hausmüll verbrennen:

| | | | |
|----------------|--|---------------------------|-------------------------|
| MVA-Bonn | Stufenrost, Drehtrömmel | $29 \cdot 10^3$ t Müll/a | 2 Verbrennungseinheiten |
| MVA-Düsseldorf | Walzenrost | $360 \cdot 10^3$ t Müll/a | 6 Verbrennungseinheiten |
| MVA-Hagen | Walzenrost | $112 \cdot 10^3$ t Müll/a | 3 Verbrennungseinheiten |
| MVA-Iserlohn | 1 Vorschubrost 1 Wanderrost 1 Walzenrost | $157 \cdot 10^3$ t Müll/a | 3 Verbrennungseinheiten |
| MVA-Leverkusen | Vorschubrost | $130 \cdot 10^3$ t Müll/a | 2 Verbrennungseinheiten |
| MVA-Oberhausen | Walzenrost | $320 \cdot 10^3$ t Müll/a | 3 Verbrennungseinheiten |
| MVA-Solingen | Vorschubrost | $100 \cdot 10^3$ t Müll/a | 2 Verbrennungseinheiten |
| MVA-Wuppertal | Walzenrost | $250 \cdot 10^3$ t Müll/a | 4 Verbrennungseinheiten |

Anlagen, die Hausmüll gemeinsam mit Klärschlamm verbrennen:

| | | | |
|------------------|------------|---------------------------|-------------------------|
| MVA-Essen-Karnap | Wanderrost | $355 \cdot 10^3$ t Müll/a | 5 Verbrennungseinheiten |
|------------------|------------|---------------------------|-------------------------|

MVA-Krefeld

Walzenrost
und Schlamm-
einblasung

162 · 10³ t Müll/a

2 Verbrennungs-
einheiten

3.2. Probenahme

Der Meßgasstrom wurde über eine Zyklonsonde durch eine Quarzwattestopfung und ein nachgeschaltetes Glasfaserflachfilter geleitet. Diese Meßeinrichtung hat auch für Feinstaubfraktionen einen hohen Rückhaltegrad. Bei den Probenahmen handelte es sich nicht um Staubkonzentrationsmessungen gemäß VDI-Richtlinie 2066, vielmehr wurde bei jeder Anlage lediglich ein Meßpunkt im Gesamtquerschnitt der Abgasleitungen hinter dem Elektrofilter erfaßt. Da in der Zyklonsonde eine deutlich gröbere Kornfraktion abgeschieden wird als in der nachgeschalteten Quarzwatte, standen für die Analysen zwei unterschiedliche Staubfraktionen zur Verfügung.

Der abgesaugte Teilmengenstrom betrug bei allen Messungen ca. 4,5 m³_n/h. In 380 h Gesamtmeßzeit an insgesamt acht Anlagen wurden ca. 1700 m³_n Abgas abgesaugt. An zwei weiteren Anlagen mit Klärschlammeinsatz betrug die Gesamtabsaugzeit 120 h mit insgesamt 540 m³_n Gesamtabsaugvolumen.

3.3. Probenaufbereitung

Die Messungen ergaben 49 Staubproben in den Sammelröhrchen der Zyklonsonde sowie 33 beaufschlagte Quarzwattefilter.

Diese Proben wurden, bis auf eine, in der LIS aufbereitet, bei der EMPA analysiert und aus aktuellem Anlaß zusätzlich auf ihren Gehalt an Schwermetallen untersucht.

3.3.1. Probenaufbereitung der in der Zyklonsonde gewonnenen Stäube (Abb. 1)

Wegen der unterschiedlichen Staubgewichte wurde jeweils 20 % des aufgefangenen Staubes aus den einzelnen Proberöhrchen entnommen und zu einer anlagenbezogenen Probe gemischt. Die so erhaltenen 10 Anlagenmischproben wurden emissionspektroskopisch untersucht.

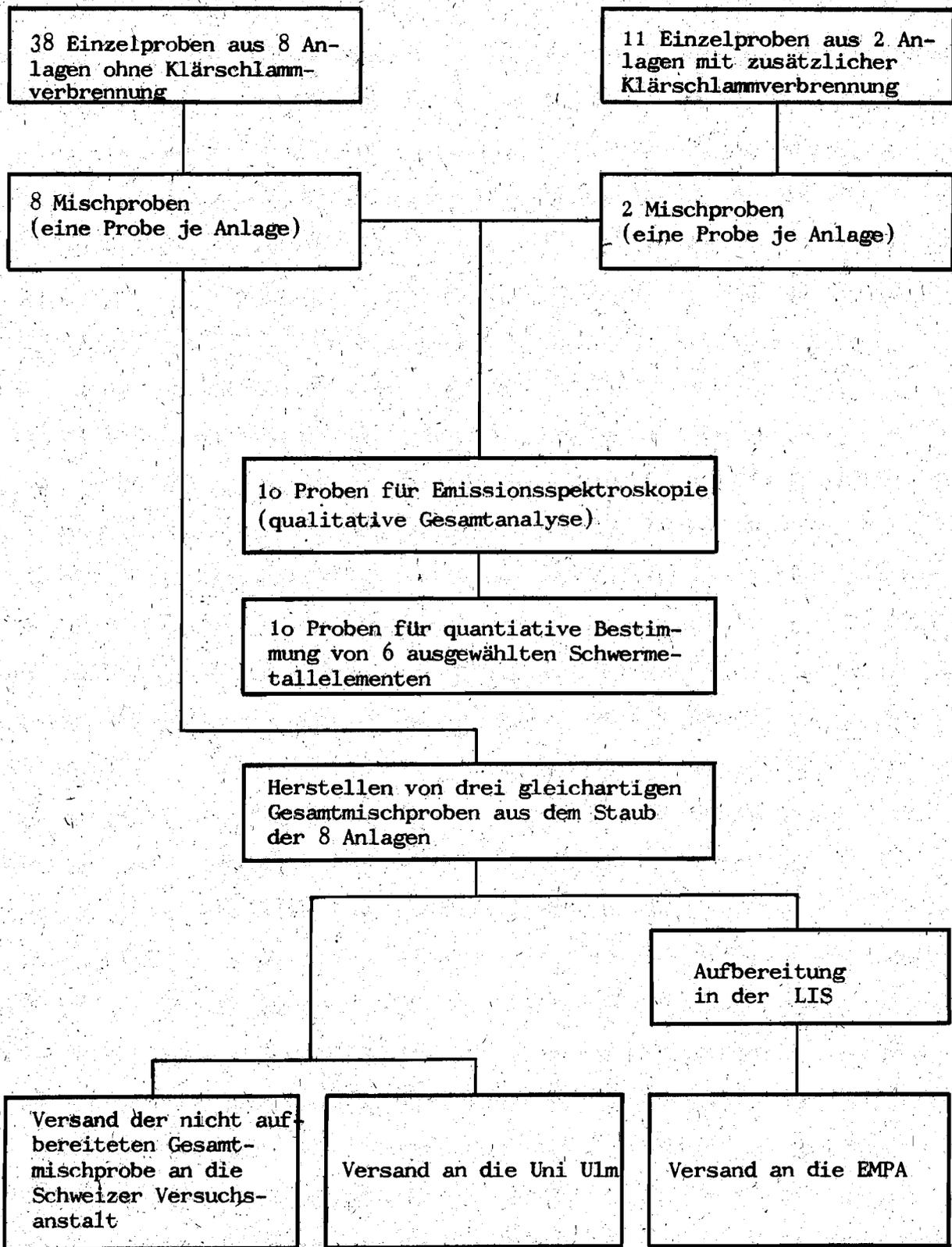


Abb. 1: Weitere Behandlung der Zyklonsondenstaubes

Danach erfolgte die Zusammenfassung der Anlagenmischproben zu zwei Gesamtmischproben für die Anlagen mit Klärschlammverbrennung und für solche ohne Klärschlammverbrennung.

Die Mischprobe der Anlagen ohne Klärschlammverbrennung wurde ein weiteres Mal geteilt. Ein Teil dieses Staubes wurde an Dr. BUSER von der Eidgenössischen Forschungsanstalt für Obst-, Wein- und Gartenbau gesandt, der andere Teil wurde in der LIS extrahiert und der Extrakt zur Analyse an die Schweizer EMPA gesandt.

Damit konnte die in der LIS durchgeführte Aufbereitung kontrolliert werden.

3.3.2. Aufbereitung des in der Glaswatte niedergeschlagenen Staubes

Die 33 beaufschlagten Quarzwattefilter wurden so zusammengeführt, daß 10 anlagenbezogene Mischproben entstanden, die ebenfalls in der LIS extrahiert wurden. Insgesamt lagen nach Abschluß 12 Extrakte vor, nämlich 10 Anlagenmischproben sowie eine Gesamtmischprobe, die alle Anlagen ohne Klärschlammverbrennung umfaßte und eine weitere Gesamtmischprobe für die beiden Anlagen mit Klärschlammverbrennung. Die beiden Gesamtmischprobenextrakte wurden als erste an die EMPA gesandt - Abb. 2.

4. M e ß e r g e b n i s s e

4.1. Spurenelemente im Zyklonsondenstaub

Unterschiedliche Betriebsweisen und staubmorphologische Abweichungen bei den einzelnen Anlagen während der Messungen führten zu sehr unterschiedlichen Staubausbeuten in der Zyklonsonde. Im Durchschnitt für alle Anlagen ergibt sich eine mittlere Staubkonzentration von 128 mg/m^3 . Bei der Ermittlung dieses Wertes wurde lediglich der in der Zyklonsonde erfaßte Hauptanteil des Staubes berücksichtigt. Bei vergleichbaren Absaugzeiten wurde in der Zyklon-

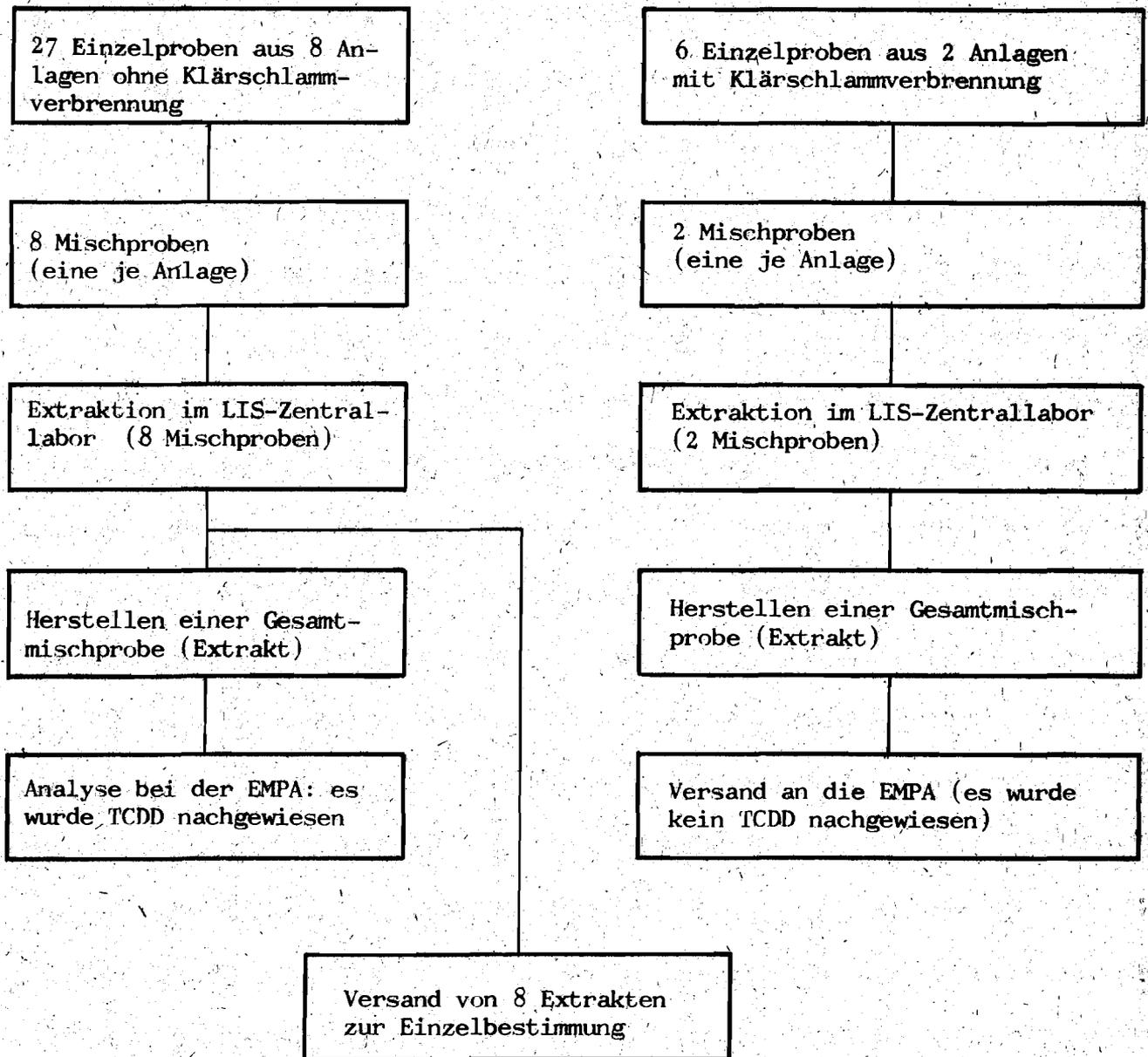


Abb 2: Weitere Behandlung der Quarzwattefilter

sonde zwischen 8,5 g und 43 g Staub abgeschieden. Die kleinen Werte deuten u.a. auf einen höheren Feinstaubanteil im Probegasvolumenstrom hin. Diese Überlegung wird durch die Ergebnisse der quantitativen Bestimmung von 6 ausgewählten Spurenelementen bestätigt. Spurenelemente, von denen bekannt ist, daß sie sich in feinen Staubfraktionen anreichern, treten in höherer Konzentration in denjenigen Staubproben auf, die nur zu geringen Staubgewichten in der Zyklonsonde führten. Die Quarzwattefilter konnten aus meßtechnischen Gründen nicht auf ihren Spurenelementgehalt untersucht werden.

Als Durchschnittswerte, und nur diese können mit hinreichender Genauigkeit angegeben werden, sind die in Tabelle 1 aufgeführten Werte anzusehen. Sie stimmen gut mit den von der VGB 1974 an sieben Müllverbrennungsanlagen ermittelten Werten überein. Bemerkenswert ist, daß entgegen der Erwartung signifikante Änderungen in den 6 Jahren nicht erkennbar sind. Die Werte sind Langzeitmittelwerte über Meßzeiten von jeweils ca. 48 h. Kurzfristig können große Schwankungen des Spurenelementgehaltes auftreten. Der Einfluß von Rauchgaswäschen konnte nicht untersucht werden.

Tabelle 1: Durchschnittswerte des Spurenelementgehaltes (gröbere Fraktion, die in der Zyklonsonde abgeschieden wurde) bei 10 Hausmüllverbrennungsanlagen in NW

| Element | Gehalt [ppm] |
|---------|--------------|
| Pb | 16500 |
| Cd | 810 |
| Zn | 36600 |
| As | 78 |
| Cr | 790 |
| Ni | 330 |

4.2. Untersuchungsergebnisse für polychlorierte Dibenzo-p-dioxine

Abgesehen von mehreren Blindproben (Kontrollproben) wurden die folgenden Staubproben bzw. Extrakte an das Schweizer Forschungsinstitut in Wädenswil bzw. an die EMPA gesandt (eine weitere Mischprobe des Zyklonsondenstaubes ging an das Institut von Prof. BALLSCHMITER der Universität Ulm):

Tabelle 2: Übersicht über die Proben, die hinsichtlich PCDD und PCDF untersucht wurden.

| Probe-Nr. | Untersuchungsinstitut | Benennung der Probe |
|-----------|------------------------------|---|
| 1 | Forschungsinstitut Wädenswil | Mischprobe der in der Zyklonsonde zurückgehaltenen Stäube von 8 Anlagen ohne Klärschlammzusatz; in Wädenswil aufbereitet und analysiert |
| 2 | EMPA | Extrakt wie Probe 1, aber in der LIS aufbereitet |
| 3 | EMPA | Mischprobe der in der Quarzwatte zurückgehaltenen Stäube von 8 Anlagen ohne Klärschlammverbrennung - in der LIS aufbereitet |
| 4 | EMPA | Mischprobe wie 3 - jedoch für die beiden Anlagen mit Klärschlammverbrennung |
| 5-11 | EMPA | Übersendung von 7 Einzelproben zur separaten Analyse - Anlagen ohne Klärschlammverbrennung |

Die Ergebnisse der Untersuchungen sind in den Tabellen 3 und 4 zusammengefaßt dargestellt.

Tabelle 3: Analysenergebnisse für verschiedene PCDD- und PCDF-Isomere der Proben 1 bis 4

| Probe Nr. | Komponente | Untersuchungsergebnis | Nachweisgrenze | |
|-----------|------------|---|--|--|
| 1 | Tetra-CDD | negativ | 0,2 ng/g | |
| | Penta-CDD | " | - | |
| | Hexa-CDD | " | - | |
| | Hepta-CDD | 10 ng/g | 2,0 ng/g nach zusätzlicher Extraktion u. Massenspektrometrie | |
| | Octa-CDD | 50 ng/g | | |
| 2 | Tetra-CDD | negativ | 0,2 ng/g | |
| | Penta-CDD | " | 0,6 ng/g | |
| | Hexa-CDD | " | 1,0 ng/g | |
| | Hepta-CDD | " | 2,0 ng/g | |
| | Octa-CDD | " | 2,0 ng/g | |
| | Tetra-CDF | " | 0,2 ng/g | |
| | Penta-CDF | " | 0,6 ng/g | |
| | Hexa-CDF | " | 1,0 ng/g | |
| | Hepta-CDF | " | 2,0 ng/g | |
| | Octa-CDF | " | 2,0 ng/g | |
| | 3 | hier kann keine Angabe zu den Probegewichten gemacht werden, die Werte müssen auf die jeweiligen Absaugvolumina bezogen werden. | | |
| | | Tetra-CDD | 19,8 ng/Probe | |
| | | Penta-CDD | 97,4 ng/Probe | |
| Hexa-CDD | | 571 ng/Probe | | |
| Hepta-CDD | | 1875 ng/Probe | | |
| Octa-CDD | | 6125 ng/Probe | | |

| Probe-Nr. | Komponente | Untersuchungsergebnis | Nachweisgrenze |
|-----------|------------|-----------------------|----------------|
| 4 | Tetra-CDD | negativ | 3,6 ng/Probe |
| | Penta-CDD | " | 8,7 ng/Probe |
| | Hexa-CDD | " | 14,0 ng/Probe |
| | Hepta-CDD | " | 19,0 ng/Probe |
| | Octa-CDD | " | 24,0 ng/Probe |

Tabelle 4: Analysenergebnisse für verschiedene PCDD- und PCDF-Isomere der Proben 5 - 11

| Probe Nr. | Tetra [ng/Probe] | Penta-CDD [ng/Probe] | Hexa-CDD [ng/Probe] | Hepta-CDD [ng/Probe] | Octa-CDD [ng/Probe] |
|-----------|------------------|----------------------|---------------------|----------------------|---------------------|
| 5 | < 0,12 | < 0,3 | < 0,4 | < 1 | < 4 |
| 6 | < 0,12 | < 0,3 | < 0,4 | < 1 | 5,7 |
| 7 | < 0,12 | < 0,3 | 8,0 | 22,3 | 114 |
| 8 | < 0,12 | 9,7 | 99 | 301 | 379 |
| 9 | 200 | 491 | 3995 | 5330 | 2963 |
| 10 | < 0,12 | < 0,3 | 44 | 84 | 366 |
| 11 | < 0,12 | 3,5 | 88 | 132 | 91 |

5. Exemplarische Abschätzung der maximalen Immissionskonzentration

Im folgenden soll eine Immissionskonzentration für Dioxine in einem Beurteilungsgebiet von 4 x 4 km² einer willkürlich vorgegebenen Müllverbrennungsanlage pessimal abgeschätzt werden.

Dieser Abschätzung liegen folgende Voraussetzungen zugrunde:

- a) Zur Probenaufbereitung wurde in der LIS das von BUSER publizierte Verfahren angewandt.
In der Zwischenzeit wurde das Aufbereitungsverfahren von BALLSCHMITER, Uni Ulm, verbessert. Prof. BALLSCHMITER teilte mit, daß nach dem Aufbereitungsverfahren von BUSER

nur 10 % der Dioxine wiedergefunden werden, so daß die Emissionskonzentrationen für diese Abschätzung mit dem Faktor 10 multipliziert wurden.

- b) In der gröberen Fraktion, Probe Nr. 1 bzw. 2 konnte kein TCDD nachgewiesen werden. Als Emission wurde daher der mit 10 multiplizierte Wert der Nachweisgrenze angenommen. Trotzdem ergaben sich so geringe Werte, daß diese gegenüber den hohen Werten der Probe 9 vernachlässigbar sind.
- c) TCDD konnte für die feineren Kornfraktionen nur in Probe 9 nachgewiesen werden. Hierbei handelt es sich um den in der Glaswatte niedergeschlagenen Staub.

Als Gesamtemission wurde der Wert aus Probe 9 übernommen.

- d) Die spezifische Rauchgasmenge wurde mit $6000 \text{ m}^3_{\text{n}}/\text{t}$ Müll angenommen.

- e) Schornsteinhöhe 70 m
Mündungsquerschnitt 2 m^2
Austritts-
temperatur 150°C
Abgasmenge $92.000 \text{ m}^3_{\text{n}}/\text{h}$

Unter den Voraussetzungen a bis d ergeben sich folgende spezifische Emissionsfaktoren, die in die Ausbreitungsrechnung einfließen:

| | | | | |
|-----------|----------------------|----------------------------------|----------------------------|--------------------------|
| Tetra-CDD | $1,43 \cdot 10^{-8}$ | $\text{g}/\text{m}^3_{\text{n}}$ | $\cong 8,58 \cdot 10^{-5}$ | g/t Müll |
| Penta-CDD | $3,5 \cdot 10^{-8}$ | $\text{g}/\text{m}^3_{\text{n}}$ | $\cong 2,10 \cdot 10^{-4}$ | g/t Müll |
| Hexa-CDD | $28,5 \cdot 10^{-8}$ | $\text{g}/\text{m}^3_{\text{n}}$ | $\cong 1,71 \cdot 10^{-3}$ | g/t Müll |
| Hepta-CDD | $38,1 \cdot 10^{-8}$ | $\text{g}/\text{m}^3_{\text{n}}$ | $\cong 2,28 \cdot 10^{-3}$ | g/t Müll |
| Octa-CDD | $21,2 \cdot 10^{-8}$ | $\text{g}/\text{m}^3_{\text{n}}$ | $\cong 1,27 \cdot 10^{-3}$ | g/t Müll |

In Tabelle 5 sind die im Beurteilungsgebiet auftretenden Maximalkonzentrationen für eine Bezugsfläche von $1 \times 1 \text{ km}^2$ aufgelistet.

Tabelle 5: Berechnete Immissionskonzentrationen bei Berücksichtigung der Maximalwerte einer Teilprobe (Probe 9)

| | I 1 [g/m ³] | I 2 [g/m ³] |
|-------------|----------------------------|----------------------------|
| Tetra - CDD | $5,11 \cdot 10^{-14}$ | $4,77 \cdot 10^{-13}$ |
| Penta - CDD | $1,25 \cdot 10^{-13}$ | $1,17 \cdot 10^{-12}$ |
| Hexa - CDD | $1,02 \cdot 10^{-12}$ | $9,50 \cdot 10^{-12}$ |
| Hepta - CDD | $1,36 \cdot 10^{-12}$ | $1,27 \cdot 10^{-11}$ |
| Octa - CDD | $7,57 \cdot 10^{-13}$ | $7,07 \cdot 10^{-12}$ |

Es muß darauf hingewiesen werden, daß der Anteil des hochtoxischen Isomers 2,3,7,8-TCDD am gesamten nachgewiesenen TCDD nach übereinstimmender Aussage verschiedener Autoren weniger als 5 % beträgt.

6. Überlegungen zur Relevanz der TCDD-Emissionen

Die Relevanz der von einer Quelle emittierten Schadstoffe ist abhängig vom Emissionsmassenstrom und von einem Maßstab, der die einzelnen Substanzen hinsichtlich ihrer Wirkung ordnet.

So kann die Relevanz durch eine Zahl r_n charakterisiert werden, die sich nach folgender Beziehung errechnet:

$$r_n = K_n / W_n$$

mit $(r_n)_s$ = Relevanz auf Basis der S-Werte der TA-Luft

$(r_n)_{MAK}$ = Relevanz auf Basis der MAK-Werte

K_n : Konzentration der Komponente n

W_n : Wirkungsparameter für die Komponente n (z.B. MAK)

Um die Relevanz der Emissionen aus Müllverbrennungsanlagen abschätzen zu können, wurden die MAK-Werte vom 29.8.80 als Wirkungsparameter zugrunde gelegt.

Wichtig ist nicht der absolute Zahlenwert r_n , sondern die durch den Zahlenwert bestimmte Rangfolge der emittierten Schadstoffe. Synergistische Effekte sind dabei nicht berücksichtigt.

Unterschiede in der Reihenfolge der Zahlen $(r_n)_S$ und $(r_n)_{MAK}$ können dadurch bedingt sein, daß die MAK-Werte die Wirkung auf den Menschen während einer begrenzten Expositionszeit von täglich 8 Stunden berücksichtigen, während die S-Werte langdauernde Einwirkungen auch auf Pflanzen und ökologische Aspekte beinhalten.

Im folgenden wird der Versuch unternommen, eine Relevanzreihe für die wesentlichen, im Abgas von MVA's auftretenden Schadstoffe zu bilden.

Die angenommenen Emissionsmassenströme der verschiedenen Stoffkomponenten entsprechen bei SO_2 , HCl, HF, NO_2 und Staub denjenigen einer Anlage mit Rauchgaswäsche. Für die anderen Komponenten wurden bei der Berechnung Mittelwerte aus der verfügbaren Literatur, Werte aus Genehmigungsunterlagen sowie eigene Meßwerte verwendet. Diese Meßwerte wurden im wesentlichen bei Anlagen ohne Rauchgaswäsche ermittelt. Für TCDD wurde die in Kap. 6 abgeschätzte Emissionskonzentration von $1,43 \cdot 10^{-8}$ TCDD/ m^3 übernommen. Ein MAK-Wert bzw. S-Wert für TCDD ist nicht bekannt. Um dennoch die TCDD-Emissionen vorläufig in eine Relevanzreihe einordnen zu können, wurde die pessimale Annahme getroffen, daß der MAK-Wert für 2,4,5-Trichlorphenoxyessigsäure von $10 \text{ ng}/m^3$ ausschließlich auf die toxische Wirkung des darin als Verunreinigung enthaltenen TCDD zurückzuführen ist. Eine mögliche Potenzierungswirkung von 2,4,5-T und TCDD, wie sie bei Versuchen mit Mäusen beobachtet wurde, bleibt bei dieser Betrachtung unberücksichtigt.

Von der FAO (Welternährungsrat) wird eine Konzentration von 1 ppm TCDD in 2,4,5-T als unbedenklich angesehen. Damit ergibt sich ein abgeleiteter "MAK"-Wert von 10^{-5} mg TCDD/ m^3 . Der $(r_n \text{ TCDD})_{MAK}$ ergibt für TCDD ca. 1,4 gegenüber $(r_n)_{MAK}$ für SO_2 von 433 im nicht

entschwefelten Abgas einer Müllverbrennungsanlage. Die einzelnen Werte sind in Tabelle 6 aufgelistet.

Tabelle 6: Relevanzliste von Schadstoffen aus Müllverbrennungsanlagen

| Komponente* n | \dot{Q}_n [g/h] | $(W_n)_{MAK}$ [mg/m ³] | $(r_n)_{MAK}$ | Rangfolge |
|-----------------------------------|------------------------|---------------------------------------|---------------|-----------|
| SO ₂ | 199 · 10 ³ | 5 | 433 | 1 |
| NO | 52 · 10 ³ | 9 | 63 | 2 |
| Pb | 150 | 0,1 | 15 | 3 |
| HCl | 9,2 · 10 ³ | 7 | 14 | 4 |
| Zn | 387 | 2 | 2,1 | 5 |
| TCDD | 1,3 · 10 ⁻³ | 10 ⁻⁵ | 1,4 | 6 |
| Se | 11,5 | 0,1 | 1,3 | 7 |
| P(P ₂ O ₅) | 100 | 1 | 1,1 | (8) |
| Cd | 4 | 0,05 | 0,88 | 9 |
| HF | 120 | 2 | 0,65 | 10 |
| Ag | 0,54 | 0,01 | 0,64 | 11 |
| Ba | 17 | 0,5 | 0,37 | 12 |
| V | 1,3 | 0,1 | 0,14 | 13 |
| Fe | 1,2 | 0,1 | 0,13 | 14 |

*Für weitere Komponenten ergaben sich $(r_n)_{MAK}$ -Werte < 0,1. Quecksilber wurde nicht berücksichtigt, da nur die Anteile im Reingasstaub bekannt sind. Der gasförmige Anteil müßte ebenfalls berücksichtigt werden.

6.1. Schlußbemerkung

Es soll an dieser Stelle noch einmal darauf hingewiesen werden, daß es sich bei der Angabe der Immissionskonzentration sowie der Rangfolge um eine erste Abschätzung handelt, denn

- es wurden von 10 untersuchten Anlagen nur bei einer Müllverbrennungsanlage TCDD-Emissionen festgestellt,
- das Zeitverhalten der Emission ist unbekannt,
- es ist nicht auszuschließen, daß mit anderen noch zu entwickelnden Extraktionsverfahren ein größerer Anteil des im Staub tatsächlich enthaltenen Dioxins nachweisbar ist.

S c h r i f t t u m

- [1] OLIE, K., P.L. Vermeulen, O. Hutzinger:
Chlorodibenzo-p-dioxins and dibenzofurans are trace components of fly ash and flue gas of some municipal incinerators in the netherlands.
Chemosphere, 8 (1977), S. 455 - 459.
- [2] BUSER, H.R., H.P. Bosshard, Ch. Rappe:
Identification of polychlorinated dibenzo-p-dioxins isomers found in fly ash.
Chemosphere, 2 (1978), S. 165 - 172.
- [3] LUSTENHOUWER, J.W.A., K. Olie, O. Hutzinger:
Chlorinated dibenzo-p-dioxins and related compounds in incinerator effluents.
Chemosphere, 9 (1980), S. 501 - 522.
- [4] Forschungs- u. Entwicklungsvorhaben des Umweltbundesamtes.
(Ufoplan Nr. 10403317)
- [5] BUSER, H.R., H.P. Bosshardt, C. Rappe:
Formation of polychlorinated dibenzofurans (PCDFs) from the pyrolysis of PCBs.
Chemosphere, 7 (1978), S. 109 - 119.
- [6] BUSER, H.R.:
Polychlorinated Dibenzo-p-Dioxins:
J. of Chromatography, 114 (1975), S. 95 - 108.
- [7] SCHWETZ, B.A., J.M. Norris, G.L. Sparschu,
V.K. Rowe, P.J. Gehring, J.L. Emerson, C.G. Gerbig:
Toxicology of Chlorinated Dibenzo-p-dioxins.
Advances in chemistry, series 120 (1973).

[8] Workshop of the International Association of
Environmental Analytical Chemistry:
Impact of Chlorinated Dioxins and
Related Compounds of the Environment,
Rom, 22. bis 24.10.1980.

Die LIS-Berichte haben spezielle Themen aus den wissenschaftlichen Untersuchungen der LIS zum Gegenstand. Die in der Regel umfangreichen Texte sind nur in begrenzter Auflage vorrätig. Einzelexemplare werden Interessenten auf Anforderung kostenlos zur Verfügung gestellt.

Anforderungen sind zu richten an die

Landesanstalt für Immissionsschutz
des Landes Nordrhein-Westfalen
Wallneyer Str. 6
4300 E s s e n 1

- Bericht-Nr. 1: KRAUTSCHEID, S. und P. NEUTZ:
LIDAR zur Fernüberwachung von Staubemissionen.
- Nachweis der Kalibrierfähigkeit eines LIDAR-Systems -
Kurztitel: Fernüberwachung mit LIDAR
1978. 47 Seiten mit 11 Abbildungen, 6 Tabellen und 4 Literaturhinweisen.
vergriffen
- Bericht-Nr. 2: BUCK, M.:
Die Bedeutung unterschiedlicher Randbedingungen bei der Messung und Beurteilung der Luftqualität.
Kurztitel: Randbedingungen bei der Beurteilung der Luftqualität.
1978. 44 Seiten mit 8 Abbildungen, 10 Tabellen und 20 Literaturhinweisen.
- Bericht-Nr. 3: SCHEICH, G.:
Entwicklung und Anwendung von Ausbreitungsmodellen und Luftüberwachungsprogramme in den USA.
Kurztitel: Luftüberwachung und Ausbreitung - Ein USA-Reisebericht -
1979. 47 Seiten mit 17 Abbildungen und 74 Literaturhinweisen.
vergriffen
- Bericht-Nr. 4: SPLITTGERBER, H. und K.H. WIETLAKE:
Ermittlung der Luftschalldämmung von Bauelementen für Industriebauten am Bau.
Kurztitel: Luftschalldämmung von Bauelementen für Industriebauten.
1979. 133 Seiten mit 53 Abbildungen, 13 Tabellen und 6 Literaturhinweisen.
- Bericht-Nr. 5: SPLITTGERBER, H.:
Meßgrößen und Meßwerte bei Erschütterungsimmissionen.
Zur Problematik der Meßgrößen und Meßwerte bei Erschütterungsimmissionen.
Kurztitel: Meßgrößen und Meßwerte bei Erschütterungsimmissionen.
1979. 52 Seiten mit 13 Abbildungen, 2 Tabellen und 27 Literaturhinweisen.

- Bericht-Nr. 6:** STRAUCH, H.:
Ermittlung der Dämmwirkung von Dachentlüftern für Werkshallen im Einbauzustand unter Berücksichtigung der baulichen Nebenwege.
Kurtztitel: Dämmwirkung von Dachentlüftern.
1979. 33 Seiten mit 13 Abbildungen, 2 Tabellen und 7 Literaturhinweisen.
- Bericht-Nr. 7:** KRAUSE, G.M.H., B. PRINZ UND K. ADAMEK:
Untersuchungen zur Anwendbarkeit der Falschfarbenfotografie für die Aufdeckung und Dokumentation von Immissionswirkungen auf Pflanzen.
Kurtztitel: Falschfarbenfotografie - Ein Mittel zur Erkennung von Pflanzenschäden.
1980. 43 Seiten mit 9 Abbildungen, 2 Tabellen und 11 Karten.
- Bericht-Nr. 8:** WIETLAKE, K.H.:
Erschütterungsminderung durch "Direktabfederung" von Schabotte-Schmiedehämmern.
Kurtztitel: Erschütterungsminderung durch "Direktabfederung" von Schmiedehämmern.
1980. 59 Seiten mit 15 Abbildungen, 5 Tabellen und 7 Literaturhinweisen.
- Bericht-Nr. 9:** STRAUCH, H.:
Methoden zur Aufstellung von Lärminderungsplänen.
Kurtztitel: Konzept für Lärminderungspläne.
1980. 49 Seiten mit 11 Abbildungen und 18 Literaturhinweisen.
- Bericht-Nr. 10:** HILLEN, R.:
Untersuchung zur flächenbezogenen Geräuschbelastungs-Kennzeichnung
-Ziele, Methodik, Ergebnisse-
Kurtztitel: Flächenbezogene Geräusch-Immissionen.
1980. 75 Seiten mit 18 Abbildungen, 7 Tabellen und 12 Literaturhinweisen.
- Bericht-Nr. 11:** MANNS, H., H. GIES und W. STRAMPLAT:
Erprobung des Staub-Immissionsmeßgerätes FH62I für die kontinuierliche Bestimmung der Schwebstoffkonzentration in Luft.
Kurtztitel: Schwebstaubmeßgerät FH62I für die automatische Immissionsmessung.
1980. 26 Seiten mit 10 Abbildungen und 2 Literaturhinweisen.
- Bericht-Nr. 12:** GIEBEL, J.:
Verhalten und Eigenschaften atmosphärischer Sperrschichten.
Kurtztitel: Verhalten atmosphärischer Sperrschichten.
1981. 39 Seiten mit 12 Abbildungen, 3 Tabellen und 4 Literaturhinweisen.
- Bericht-Nr. 13:** BRÖKER, G., H. GLIWA und E. MEURISCH:
Abscheidegrade von biologisch- und chemisch-aktiven Aggregaten zur Desodorierung osmogener Abluft von Tierkörperbeseitigungsanlagen.
1981. 44 Seiten mit 7 Abbildungen, 13 Tabellen und 14 Literaturhinweisen.

- Bericht-Nr. 14:** BRANDT, C.J.:
Untersuchungen über Wirkungen von Fluorwasserstoff auf *Lolium Multiflorum* und andere Nutzpflanzen.
Kurztitel: Wirkungen von Fluorwasserstoff auf *Lolium Multiflorum*.
1981. 140 Seiten mit 37 Abbildungen, 22 Tabellen und 149 Literaturhinweisen.
(Abdruck der Dr. agr.-Dissertation vom 13. August 1979, Rheinische-Friedrich-Wilhelms-Universität, Landwirtschaftliche Fakultät, Bonn)
- Bericht-Nr. 15:** WELZEL, K. und H.D. WINKLER:
Emission und interner Kreislauf von Thallium bei einem Drehrohrofen mit Schwebegaswärmeaustauscher zur Herstellung von Portlandzementklinker unter Einsatz von Purpurerz als Eisenträger. - 1. Bericht -
Kurztitel: Thallium-Emissionen bei der Herstellung von Portlandzement-Klinker.
1981. 67 Seiten mit 29 Abbildungen und 16 Tabellen.
- Bericht-Nr. 16:** PRINZ, B.:
Umweltpolitik in der VR China und technologische Entwicklung.
(In Vorbereitung).