

Nr.54

Polychlorierte Dibenzo-Dioxine
und -Furane in den Filter-
stäuben und Schlacken der
zwölf Hausmüllverbrennungs-

anlagen in Nordrhein-Westfalen
sowie einiger Sondermüllverbren-
nungsanlagen



Herausgeber:

Landesanstalt für Immissionsschutz
des Landes Nordrhein-Westfalen
Wallneyer Str. 6

D-4300 Essen 1

1985

ISSN 0720-8499

Polychlorierte Dibenz-Dioxine und -Furane in den
Filterstäuben und Schlacken der zwölf Hausmüll-
verbrennungsanlagen in Nordrhein-Westfalen sowie
einiger Sondermüllverbrennungsanlagen

G. Bröker und H. Gliwa

I n h a l t s v e r z e i c h n i s

	Zusammenfassung
	Summary
1.	Einführung in die Problematik
1.1	Allgemeines
1.2	Wirkungsbetrachtung
1.3	Physikalische Daten
1.4	Vorkommen der Dioxine
1.5	Veranlassung
2.	Probenahme
2.1	Untersuchte Massenströme
2.2	Schlackeproben
2.3	Filterstaubproben
2.4	Reingasstaubproben
3.	Analysenergebnisse
3.1	Beschreibung der Aufbereitung, Extraktion und Analyse
3.1.1	Schlackeproben
3.1.2	Filterstaubproben
3.1.3	Reingasstaubproben
3.1.4	Kondensat, Absorptionsflüssigkeiten, Flüssig-Feststoff-Gemische
3.2	Beschreibung der Nachweisgrenzen
3.3	Ergebnisse
4.	Wertung der Ergebnisse
4.1	Ausbringung von Dioxinen und Furane mit den verschiedenen Stoffströmen
4.2	Zuordnung der Dioxinemissionen zu verschiedenen Feuerungs- bzw. Brennstoffparametern
5.	Sonderabfallverbrennungsanlagen
5.1	Firma Schering
5.1.1	Anlagenbeschreibung
5.1.2	Beschreibung der Messung, Festlegung des Betriebszustandes
5.1.3	Meßergebnisse
5.2	RMV-Duisburg
5.2.1	Anlagenbeschreibung
5.2.2	Beschreibung der Messung, Festlegung des Betriebszustandes
5.2.3	Meßergebnisse
5.3	Klärschlammverbrennungsanlage Bochum-Ölbachtal
5.4	Sondermüllverbrennung Bayer Leverkusen
5.4.1	Anlagenbeschreibung
5.4.2	Beschreibung der Probenahmestellen und des Meßablaufes
5.4.3	Meßergebnisse
	Schrifttum
	Tabellen- und Bildanhang
	Textanhang: Stellungnahmen des Medizinischen Institutes für Umwelthygiene, Düsseldorf

POLYCHLORIERTE DIBENZO-DIOXINE UND -FURANE IN DEN FILTERSTÄUBEN UND SCHLACKEN DER ZWÖLF HAUSMÜLLVERBRENNUNGSANLAGEN IN NORDRHEIN-WESTFALEN SOWIE EINIGER SONDERMÜLLVERBRENNUNGSANLAGEN

G. Bröker und H. Gliwa

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

Ausgelöst durch die Ende der siebziger Jahre begonnene Diskussion der Einbringung von Dioxinen und Furanen in die Umwelt durch Müllverbrennungsanlagen wurden auch in der Bundesrepublik Deutschland 1979 erstmals von der Landesanstalt für Immissionsschutz Messungen an allen damals in Nordrhein-Westfalen betriebenen Hausmüllverbrennungsanlagen durchgeführt. Bei neun Anlagen war im Reingasstaub kein TCDD nachweisbar. Lediglich bei einer Anlage (Iserlohn) wurden TCDD-Konzentrationen weit oberhalb der Nachweisgrenze festgestellt.

Ein 1984 vom Umweltbundesamt in Berlin herausgegebener Bericht über weitere Untersuchungen an Hausmüllverbrennungsanlagen enthielt einige Werte von 2,3,7,8-TCDD-Konzentrationen in Elektrofilterstäuben. Mit max. 52 ppb lagen diese Werte so hoch, daß von den Ministern für Arbeit, Gesundheit und Soziales und für Ernährung, Landwirtschaft und Forsten des Landes Nordrhein Westfalen erneute Messungen an allen Hausmüllverbrennungsanlagen Nordrhein-Westfalens angeordnet wurden. Hauptziel waren diesmal Untersuchungen der Schlacke und der Flugstäube. Außerdem wurden bei drei Hausmüll- und bei drei Sondermüllverbrennungsanlagen Reingasstaubproben entnommen.

Bei den meisten Anlagen konnte auch innerhalb des neuen Untersuchungsprogrammes weder in der Schlacke noch im Elektrofilterstaub 2,3,7,8-TCDD nachgewiesen werden. Andere PCDD- bzw. PCDF-Isomere wurden dagegen bei allen Anlagen in wechselnder Zusammensetzung des Isomerenspektrums und Konzentration festgestellt.

Der 1979 in Iserlohn gemessene Wert von 14,3 ng TCDD/m_n³ im Reingasstaub wurde diesmal weit unterschritten. Im Elektrofilterstaub lag ein Maximalwert von 0,075 ppb 2,3,7,8-TCDD und in dem Schlacke-Filterstaub-Gemisch derselben Anlage ein solcher von 0,013 ppb 2,3,7,8-TCDD vor. Es ist erkennbar, daß normalerweise keine nennenswerten 2,3,7,8-TCDD Mengen mit der Schlacke in die Umwelt eingebracht werden.

Ergebnisse von Untersuchungen bei vier Sonderabfallverbrennungsanlagen sind in dem Bericht ebenfalls dargestellt. Wesentlich ist hier der Nachweis, daß beim Verbrennen von PCB-haltigen Brennstoffen bei zwei Anlagen (Sonderabfallverbrennung Bayer-Leverkusen, RMV Duisburg) im Reingasstaub kein 2,3,7,8-TCDD nachgewiesen werden konnte.

S u m m a r y

At the end of the nineteenseventies the discussion arose concerning the release of dioxin and furan into the environment from operating municipal incinerators. In 1979/80, arising from this discussion, the Landesanstalt für Immissionsschutz (LIS) conducted surveys in all existing municipal solid-waste incinerators in Northrhine Westphalia. These were the first to be carried out in the Federal Republic of Germany. In nine of the plants tested, no T4CDD was detected in the solid particulates of the flue gas. Only in Iserlohn the TCDD concentration was found to be far higher than the detection limit.

A report carried out in 1984 by the Umweltbundesamt in Berlin resulted in a few high recordings 52 ppb for 2,3,7,8-TCDD in the fly ash which led the Government of Northrhine Westphalia to order further tests. The main aim of these was the analysis of slag and fly ash samples.

2,3,7,8-TCDD could not be detected in either the slag or the fly ash in the majority of the plants. However, other PCDD or PCDF were determined in all plants. The maximum recording in the fly ash was found to be 0.075 ppb of 2,3,7,8-TCDD and in the slag 0.013 ppb of 2,3,7,8-TCDD. It can be assumed, that no nominal amount of 2,3,7,8-TCDD is released with the slag into the environment.

Results of measurements of four hazardous-waste incinerators are reported too. The incineration of fuel, containing PCB, yields that 2,3,7,8-TCDD in the solid particulates of the flue gas, in the slag and in the outlet of precipitator or scrubber could not be detected.

1. Einführung in die Problematik

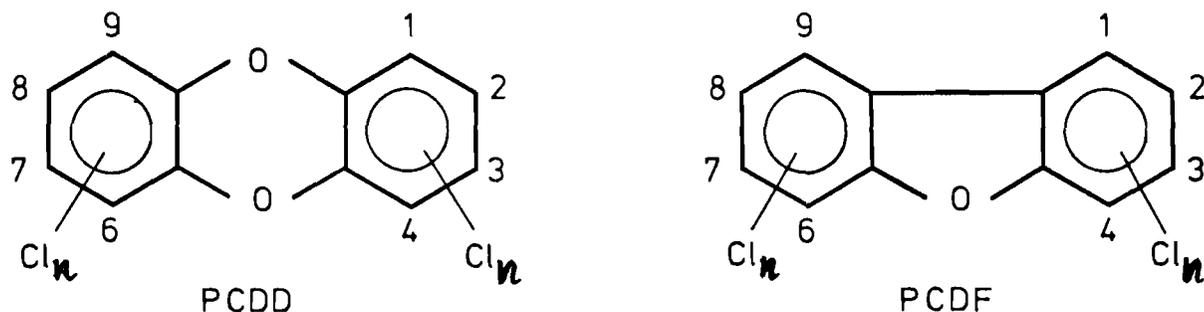
1.1. Allgemeines

Polychlorierte Dioxine - die genaue Bezeichnung ist polychlorierte Dibenzop-dioxine - bestehen aus zwei Benzolringen, die über zwei Sauerstoffatome miteinander verbunden sind und mit maximal acht Chloratomen substituiert sein können.

Die Anzahl der Chloratome wird durch das Präfix Mono bis Okta gekennzeichnet, die Positionen der Chloratome durch die vorgesetzte Bezifferung.

Insgesamt sind 75 chlorierte Dioxine möglich (Chlorhomologe und Isomere), die unterschiedliche physikalische, chemische und toxikologische Eigenschaften haben.

Verwandt mit den polychlorierten Dibenzop-dioxinen (PCDD) sind die polychlorierten Dibenzofurane (PCDF). Die Moleküle sind von ähnlicher Struktur wie die PCDD; insgesamt sind 135 PCDF-Isomere möglich.



Der unpräzise aber in der Presse häufig verwendete Begriff "Dioxin" bezeichnet in der Regel das sogenannte "Seveso-Dioxin", das hochtoxische 2,3,7,8-Tetrachlor-dibenzo-p-dioxin (2,3,7,8-TCDD) eines der 75 PCDD-Isomere, seltener aber auch die Summe aller PCDD's und PCDF's, also aller 210 Isomere. Insbesondere beim Vergleich von Zahlenwerten, wie z.B. Konzentrationen oder Massenströme, kommt es dann oft zu Mißverständnissen. Eine auf 2,3,7,8-TCDD bezogene Angabe in "Dioxin-Äquivalenten" stiftet häufig noch mehr Verwirrung; hier wird z.B. die Summe der Konzentrationen einzelner TCDD-Isomere gebildet, wobei die Einzelkonzentrationen mit einem Faktor relativ zur akuten Toxizität des 2,3,7,8-TCDD-Isomers gewichtet werden.

Es ist so z.B. eine Angabe in "Dioxin-Äquivalenten" möglich, obwohl in der zu beurteilenden Probe kein 2,3,7,8-TCDD nachgewiesen wurde. Abgesehen davon, daß an dem Zahlenwert einer derartigen Angabe nicht erkennbar ist, welche Isomere berücksichtigt wurden und welche toxikologische Bewertung zugrundegelegt wurde, wird die Angabe in Dioxin-Äquivalenten von Toxikologen strikt abgelehnt und als reine Spekulation bezeichnet [1].

1.2. Wirkungsbetrachtung

Die 210 Dioxine und Furane sind hinsichtlich ihrer Toxizität sehr unterschiedlich. KOCIBA [2] schätzt, daß ein Vergleich der Toxizität oder der biologischen Aktivität der verschiedenen Dioxine und Furane relativ zum 2,3,7,8-TCDD einen Bereich von ca. 10^{-1} bis $<10^{-6}$ umfaßt.

Die niedrig und sehr hoch chlorierten Isomere weisen z.B. eine vergleichsweise geringe Toxizität auf. Die Dioxine, bei denen die Positionen 2,3,7 und 8 besetzt sind, mit vier, fünf oder sechs Chloratomen, gehören andererseits zu den synthetisch hergestellten Substanzen mit der höchsten akuten Toxizität; Bakterientoxine, wie Botulinus-, Tetanus- und Diphtherie-Toxine sind allerdings um Größenordnungen toxischer als 2,3,7,8-TCDD (vergl. Tabelle 1.-1).

Tabelle 1.-1:

Akute Toxizität verschiedener PCDD-Isomere für die Tierart Meerschweinchen (REGGIANI 1980) [3].

Isomere	LD ₅₀ oral in $\mu\text{g}/\text{kg}$ Körpergew.
2,3,7,8 - T4CDD	0,6 - 2,1
1,2,3,7,8 - P5CDD	3
1,2,3,4,7,8 - H6CDD	73
1,2,3,6,7,8 - H6CDD	70 - 100
1,2,3,7,8.9 - H6CDD	60 - 100
1,2,3,4,6,7,8 - H7CDD	600
1,2,4,7,8 - P5CDD	1100
2,3,7 - T3CDD	30000
Botulinus-Toxin A	0,00003
Tetanus-Toxin	0,0001
Diphtherie-Toxin	0,3

Die akute Toxizität variiert in Abhängigkeit von der Tierart sehr stark. Die empfindlichste Tierart ist bekanntlich das Meerschweinchen; Hund oder Hamster sind um den Faktor 100 bzw. 1000 weniger empfindlich.

Tabelle 1.-2:

Akute Toxizität von 2,3,7,8-TCDD für verschiedene Tierarten (oral, Einzeldosis) [3]

Tierart	LD ₅₀ in $\mu\text{g}/\text{kg}$ Körpergewicht
Meerschweinchen	0,6 - 2,0
Ratte	22 - 60
Affe	ca. 70
Kaninchen	115
Hund	200 - 300
Hamster	3000 - 5000

Dieses Phänomen ist zu berücksichtigen, wenn ausgehend von Tierversuchen auf den Menschen geschlossen werden soll.

Trotz vieler ungeklärter Fragen schlagen die Toxikologen einen ADI-Wert (Acceptable Daily Intake) von

1 bis 10 pg pro kg Körpergewicht und Tag

vor.

Ganz knapp zusammengefaßt leitet sich dieser Wert wie folgt ab:

Die Dosis ohne Wirkung bei lebenslanger täglicher Verabreichung wurde in Tierversuchen bei Ratten mit 1 ng/kg Körpergewicht ermittelt. Dieser Wert wird mit einem Sicherheitsfaktor von 100 bis 1000 auf den Menschen übertragen und führt zu einer zulässigen Tagesdosis von 1 bis 10 pg/kg Körpergewicht.

In den Niederlanden, den USA und in Kanada wurden vergleichbare ADI-Werte vorgeschlagen.

Zu erheblichen Schwierigkeiten führt das Bemühen, eine Risiko-Abschätzung für andere PCDD's und PCDF's und insbesondere für ein Gemisch aus diesen Substanzen unter Berücksichtigung der Matrixeffekte durchzuführen. Der vielfach unternommene Versuch, die chronische Toxizität für ein Gemisch verschiedener Dioxin- und Furan-Isomere aus Daten über die akute Toxizität abzuschätzen, wird von den Toxikologen als Spekulation abgelehnt.

Es ist von erheblichem Interesse, diese Informationslücke zu schließen, so daß mit Hilfe der Daten aus isomerspezifischen Analysen eine realistische Risikoabschätzung möglich ist.

Die zur Zeit häufig ermittelten Summen-Werte sind für den Toxikologen nur insoweit von Interesse, wenn der Zahlenwert so niedrig liegt, daß eine Gefahr nicht angezeigt ist.

1.3. Physikalische Daten

Im folgenden sind einige physikalische Daten für 2,3,7,8-Dibenzo-p-dioxin zusammengestellt:

Molekulargewicht	321,97	
krit. Druck	23,42 atm	[4]
krit. Temperatur	934,5 K	[4]
krit. Volumen	763 cm ³ /g mol	[4]
Dampfdruck bei 25° C	1,49 · 10 ⁻⁹ mm Hg	[5]
Schmelztemperatur	305°C	[6]
Löslichkeit in: Wasser	0,0002 mg/l	[7]
Methanol	10 mg/l	
Chlorbenzol	720 mg/l	
Xylol	3580 mg/l	

1.4. Vorkommen der Dioxine

Polychlorierte Dibenzo-p-dioxine und -furane sind keine kommerziellen Produkte, sondern kommen als Spurenverunreinigungen in verschiedenen Stoffen, wie z.B. Chlorphenolen und dem Herbizid 2,4,5-T (d.h. Trichlorphenoxyessigsäure) vor oder werden unabsichtlich bei Verbrennungsprozessen erzeugt.

In Europa geriet 2,3,7,8-TCDD vor allem durch den Unfall in Seveso (1976), bei dem etwa 2 kg emittiert wurde, in den Blickpunkt der Öffentlichkeit.

Außerdem soll in dieser kurzen Übersicht auch auf andere Ereignisse und Unfälle, bei denen Dioxin eine verhängnisvolle Rolle spielte, hingewiesen werden, wie auf das Entlaubungsprogramm in Vietnam 1960, den Yushoöl-Unfall in Japan 1968, die Kontaminierung einer Pferderennbahn in Missouri 1971, die Sondermülldeponie Love Canal 1979, der Transformatorenbrand im Verwaltungsgebäude in Binghamton 1981 und die Straßenbefestigung mit TCDD-haltigem Altöl in Times Beach 1982.

Ende 1977 [8] und Anfang 1978 [9] gab es in der Literatur erste Hinweise, daß in den abgeschiedenen Filterstäuben von Hausmüllverbrennungsanlagen mit den damaligen analytischen Methoden Dioxine qualitativ und auch quantitativ identifiziert werden konnten.

Da zu erwarten ist, daß dann, wenn in den abgeschiedenen Flugaschen Dioxin nachweisbar ist, dieses erst recht im emittierten Flugstaub vorhanden sein muß, ergab sich die Frage, wieviel davon mit dem emittierten Reingasstaub in die Atmosphäre gelangt. Es wurden daher an allen Anlagen in NRW Reingasstaubmessungen durchgeführt.

Damals (1979/80) wurde an einer Anlage in Nordrhein-Westfalen eine Emission von 14,3 ng TCDD/m³, das entspricht 85,8 µg/t Müll abgeschätzt [10]. Analysen von Bohrkernen, die an den Großen Seen in Kanada gewonnen wurden, von Straßenstaub, Ruß von Auspufftöpfen etc. legen den Schluß nahe, daß nicht nur in den Flugaschen von Müllverbrennungsanlagen, im Sickeröl von Müllkippen, sondern in weiten Bereichen der Umwelt Dioxin in geringsten Konzentrationen gefunden werden wird, zumal dann, wenn die Nachweisgrenze der Analysenverfahren weiter abgesenkt wird (Tabelle 1.-3).

Untersuchungen des Fettgewebes von 66 nicht exponierten Personen in Kanada zeigten hohe Konzentrationen von höher chlorierten Dioxinen (H7CDD:0,05-0,2 ppb, OCCD:0,3-0,8 ppb) und geringere Mengen an höher chlorierten Furanen (H7CDF: 0,02-0,05 ppb, wenig oder kein OCDF). Die T4CDD-Konzentrationen lagen in einem Bereich von 5 bis 9 ppt [11].

Tabelle 1.-3:

Vergleich der in "Umweltproben" gefundenen 2,3,7,8-TCDD (bzw. Summe T4CDD) Konzentrationen in ppt.

Probe	Konzentration
Zigarettenruß	<1 [19]
Muttermilch (T4CDD)	1,9 [12]
Ruß in Auspufftöpfen (Diesel LKW)	3 [19]
Straßenstaub in Washington	6,7 [19]
Fettgewebe (Mittelwert bei 66 Menschen in Kanada, T4CDD)	7 [11]
Schlacken aus der Müllverbrennung	10 d.A.
Bohrkernproben von den Großen Seen (Kanada)	25 [13]
Fisch aus den Großen Seen (Kanada)	47 [14]
Straßenstaub in St. Louis	47 [19]
Filterstaub aus der Müllverbrennung	75 d.A.
Filterstaub aus der Müllverbrennung (T4CDD)	1.290 d.A.
Reingasstaub einer Holzfeuerung (Holzabfälle, T4CDD)	5.000 [15]
Reingasstaub einer Müllverbrennungsanlage	7.000 [10]
Sickeröl, Deponie Georgswerder	50.000 [18]
Seveso, Zone A (T4CDD)	55.000 [20]
2,4,5-T (Grenzwert in Kanada)	100.000
Verwaltungsgebäude in Binghamton	600.000 [16]
Herbizid "Agent Orange" (T4CDD)	1.980.000 [17]
Pferderennbahn, 1971 Missouri	32.000.000 [20]

(d.A.: diese Arbeit)

Die Abfallverbrennung war und ist neben der Anwendung von Herbiziden und Fungiziden in Land- und Forstwirtschaft ein Weg, auf dem Dioxin in die Umwelt gelangt. Es gilt abzuschätzen, welche Dioxinmengen über die Abfallverbrennung aktuell verbreitet werden und technische Möglichkeiten zu finden, Abfallverbrennungsanlagen zukünftig so zu betreiben, daß Dioxin-Emissionen nicht nachweisbar sind bzw. auf ein Minimum vermindert werden.

1.5. Veranlassung

Aufgrund im Ausland durchgeführter Untersuchungen wurde Ende der 70er Jahre die Frage aufgeworfen, in welchem Umfang polychlorierte Dibenzo-p-dioxine (PCDD), zu denen auch das hochgiftige 2,3,7,8-Tetrachlordibenzo-p-dioxin gehört, bei der Hausmüllverbrennung entstehen bzw. freigesetzt werden. Eine 1980/81 von der Landesanstalt für Immissionsschutz (LIS) bei allen damals in NRW betriebenen zehn Hausmüllverbrennungsanlagen durchgeführte Untersuchung ergab, daß bei neun Anlagen Tetrachlordibenzo-p-dioxin (TCDD) nicht nachgewiesen werden konnte [10].

Die Untersuchung erstreckte sich allerdings nur auf die Dioxin-Gehalte in Reingasstäuben. Dioxin-Gehalte in Rückständen der Müllverbrennung, d.h. in der Schlacke und im Filterstaub, wurden nicht bestimmt. Die von den Ministern der Landesregierung NRW FARTHMAN und MATTHIESEN im Januar 1984 eingesetzte Arbeitsgruppe schlug deshalb vor, die bisherigen Untersuchungen durch Schlacken- und Filterstaubanalysen zu ergänzen und abzusichern. Die Probenahme für dieses Meßprogramm begann im Februar 1984 und wurde - einschließlich Probenaufbereitung - im Juli 1984 abgeschlossen. Mit der Analyse der Proben beauftragte die LIS Prof. BALLSCHMITER von der Universität Ulm.

Das 1984 durchgeführte Meßprogramm konzentrierte sich auf Dioxin- und Furan-gehalte in Schlacken und Filterstäuben aus Hausmüllverbrennungsanlagen. Bei zwei neu in Betrieb gegangenen Hausmüllverbrennungsanlagen (MVA-Herten und -MVA-Bielefeld) wurden zusätzliche Reingasstaubanalysen durchgeführt. In die Untersuchungen einbezogen waren auch vier Sonderabfallverbrennungsanlagen sowie ein Verwertungsbetrieb für Schlacke aus der Müllverbrennung.

Schwerpunktmäßig wurden die Konzentrationen des 2,3,7,8-Tetrachlordibenzo-p-dioxin ("Seveso-Dioxin") bestimmt, weil dies das Isomer mit der höchsten bekannten Toxizität der 75 Dioxine ist. Zudem liegen für dieses Isomer die weitestgehenden Erkenntnisse über die Wirkungsrelevanz vor.

2. P r o b e n a h m e

2.1. Untersuchte Massenströme

Bei der Verbrennung von Abfall fallen außer den Rauchgasen vor allem Schlacken und Flugstäube an. Ein Teil der Flugstäube wird als "Filterstaub" in den Elektrofiltern; Zyklonen etc. abgeschieden, der weitaus geringere Teil verläßt als sog. "Reingasstaub" über den Schornstein die Anlage. Die Anteile für die beiden festen Komponenten sind für alle untersuchten Anlagen in Tabelle 2.-1 aufgelistet. Bezogen auf die eingebrachte Abfallmenge (Gew.) entstehen im Durchschnitt 4 % Filterstaub und 26 % Schlacke. In allen untersuchten Anlagen wird die Schlacke mit Wasser abgekühlt. Vorher wird normalerweise der noch heißen Schlacke der abgeschiedene Staub aus den Elektrofiltern und den Rauchgaszügen zuge-mischt. Lediglich bei drei der untersuchten Anlagen bleiben die Stoffströme für Filterstäube und Schlacken voneinander getrennt. Die oben beschriebene Verfahrensweise führt zu einem Wasseranteil von durchschnittlich 20 % in dem Filterstaub-Schlacken-Gemisch.

Bei allen Schlackeproben wurden die Glührückstände bestimmt - Tabelle 2.-2 -. Genauere Angaben zum durchschnittlichen Kornspektrum sind in Tabelle 2.-3 aufgeführt.

2.2. Schlackeproben

Charakteristische Werte für die Schlackebeschaffenheit sind:

Wasseranteil	-	17 bis 24 %
Schüttgewicht	-	1,4 bis 1,5 t/m ³
Metallanteil	-	5 bis 15 % (im Mittel 10 %)
Anteil > 50 mm	-	max. 15 % (im Mittel 10 %)

Die Schlackeproben wurden entweder direkt mit einer Schaufel vom Band oder mit einem Greifer vom frischen Bandabwurf entnommen. Jede halbe Stunde ergaben sich etwa 15-20 kg Schlacke, die stündlich gemischt und vor Ort bis zu einem Proben-volumen von ca. 1 Liter geteilt wurden. In Duisburg wurden an jedem Probenahme-tag fünf Proben genommen. Die Probenahmetage waren so verteilt, daß für jede Anlage nicht aufeinanderfolgend die Wochentage Montag bis Freitag berücksich-tigt wurden, so daß sich 5 x 5 Stundenmittelproben für jede Anlageneinheit erga-ben. Diese Einzelproben von je 1 Liter wurden in der Landesanstalt mehrmals mit einer Kegelmühle gemahlen und geteilt, bis sich letztlich eine Durchschnitts-probe für jede MVA von ca. 1 Liter ergab. Diese wurden dem Institut von Prof. BALLSCHMITER zur Extraktion und Analyse zugesandt. Bei neun Anlagen ist in die-sen Schlacken ca. 13 % (Gew.) Filterstaub enthalten.

Tabelle 2.-1:

Zusammenstellung der durchschnittlichen Schlacke und Filterstaubmengen aus den Nordrhein Westfälischen Hausmüllverbrennungsanlagen

M V A	Abfall- durchsatz	Filter- staub		Schlacke		Entsorgung Schlacke/ Filter- staub		Schlacke+Filter- staub	
	t/a	t/a	Anteil Durch- satz %	t/a	Anteil Durch- satz %	zu- sam.	ge- tren.	t/a	Anteil Durch- satz %
Bielefeld	271.000	10.840	4	64.200	24	x		75.040	28
Bonn-Bad Godesberg	30.000	1.200	4	10.050	34	x		11.250	38
Düsseldorf	280.000	11.200	4	71.525	26		x	82.725	30
Essen-Karnap	Abfall Klärschlamm Braunkohle } 330.000	33.000	10	53.000	16		x	86.000	26
Hagen	113.000	4.520	4	26.980	24	x		31.500	28
Iserlohn	153.000	6.120	4	38.880	25	x		45.000	29
Krefeld	180.000	7.200	4	46.800	26	x		54.000	30
Leverkusen	138.000	5.520	4	34.980	25	x		40.500	29
Oberhausen	322.000	12.880	4	110.120	34		x	123.000	38
Solingen	102.000	4.080	4	29.670	29	x		33.750	33
Wuppertal	250.000	10.000	4	65.000	26	x		75.000	30
RZR-Herten	124.000	3.000	2	50.000	40	x		53.000	45

Tabelle 2.-2: Glührückstände in den Schlackemischproben

Anlage	Glührückstand %	Mittelwert
Oberhausen	94,77	95,1 %
	95,36	
	95,12	
Hagen	91,7	92,0 %
	92,3	
Wuppertal	94,0	96,2 %
	97,2	
	97,3	
Bonn	89,2	90,1 %
	92,1	
	89,1	
Düsseldorf	98,6	96,5 %
	93,8	
	96,9	
	96,7	
Krefeld	90,3	91,3 %
	92,3	
Solingen	94,5	93,2 %
	91,7	
	93,2	
	93,3	
Leverkusen	91,2	92,1 %
	92,9	
Essen	90,8	91,0 %
	91,1	
RZR-Herten	94,8	95,1 %
	95,4	
	95,1	
Bielefeld	96,9	97,6 %
	98,2	
Iserlohn	91,5	91,6 %
	91,7	

Tabelle 2.-3: Durchschnittliche Korngrößenverteilung von Müllschlacken
(vermischt mit abgeschiedenem Flugstaub) - Fraktionen
> 45 mm bleiben unberücksichtigt

Bereich [mm]	Anteil [%]
0,06	4,4
0,06 - 0,12	2,3
0,12 - 0,25	2,6
0,25 - 0,5	3,4
0,5 - 1,0	2,1
1,0 - 2,0	1,9
2,0 - 4,0	2,7
4,0 - 8,0	7,6
8,0 -16,0	45,0
16,0 -32,0	26,4
32,0 -45,0	1,6

2.3. Filterstaubproben

Im Gegensatz zu den Schlackeproben konnten die Filterstaubproben bei allen Anlagen unvermischt mit anderem Gut und für jeden Kessel separat gezogen werden. Die Probenahme erfolgte im laufenden Betrieb halbstündlich mit ca. 100-200 ml.

Allen Einzelproben wurden Teilmengen entnommen und zu Tagesmittelproben zusammengeführt. Diese wurden wiederum geteilt und in eine Gesamtmischprobe von ca. 1 Liter Material überführt.

2.4. Reingasstaubproben

Bei drei Hausmüllverbrennungsanlagen (Bielefeld, Iserlohn, RZR-Herten) wurden zeitverschoben zu den oben beschriebenen Filterstaub- und Schlackenprobenahmen Reingasstaubsammelproben in Anlehnung an die VDI-Richtlinie 2066 entnommen. Bei den Anlagen wurden reine Staubsammelproben mittels eines im Rauchgas (Temp. <70°C nach Wäsche) liegenden Filterkopfes durchgeführt. Als Filtermedien dienten gestopfte Quarzwattefilter. In Bielefeld erfolgte eine erweiterte Probenahme gemäß Abb. 2.-1, die auch die im Kondensat bzw. in organischen Lösemitteln abgeschiedenen PCDD- bzw. PCDF-Anteile berücksichtigen soll. Angaben zum jeweiligen Probenahmenvolumen sind Tabelle 2.-4 zu entnehmen.

Parallel zu der Entnahme der Staubsammelproben wurden kontinuierlich registrierend die Temperatur an der Probenahmestelle, sowie die CO-, O₂- und CO₂-Konzentration der Rauchgase ermittelt.

Tabelle 2.-4 : Angaben zu den Reingasstaubentnahmen bei den Anlagen
Iserlohn, RZR-Herten und Bielefeld

Anlage	Datum		beprobte Einheit	abgesaugte Teilstrom- menge-Staubmessung [m _n ³ /Messung]	abgesaugte Teilstrom- menge-Gasmessung [m _n ³ /Messung]
	von	bis			
Iserlohn	07.05.84	10.05.84	3	145,31	-
	10.05.84	11.05.84	2	16,74	-
Herten	14.05.84	18.05.84	1	240,29	-
Bielefeld	13.06.84	14.06.84	1	114,12	15,1
	18.06.84	26.06.84	2	215,89	
	03.07.84	13.07.84	2	394,76	

3. A n a l y s e n e r g e b n i s s e

3.1. Beschreibung der Aufbereitung, Extraktion und Analyse

Folgende Probetypen wurden, teilweise aufbereitet, zum Institut von Prof. BALL-SCHMITER gesandt.

- vorgemahlene Schlackeproben
- ungesiebte Filterstaubproben
- Reingasstaub in Quarzwatte-Matrix
- Kondensat
- Absorptionsflüssigkeit (Ethylenglykolmonomethyläther)
- Feststoff-Flüssig-Gemische aus Wäschern
- Salz aus Eindampfung

3.1.1. Schlackeproben

Wie Untersuchungen zeigten, hat das kalte Mahlen von Schlackeproben keine Auswirkungen auf die Analysenergebnisse. Da andererseits repräsentative Proben feinkörniger Materialien mit weniger Aufwand herzustellen sind als bei grobkörnigen, wurden alle Schlackeeinzelproben (Stundenproben) gemahlen [21].

Nach Rückflußextraktion mit Toluol, Methoxyethanol und konzentrierter Salzsäure bei Extraktionszeiten von 20 h und Aufbereitung mittels Adsorptionschromatograph werden die Dioxine und Furane durch hochauflösende Kapillar-Gas-

chromatographie aufgetrennt und mit einem Elektroneneinfangdetektor bzw. einem Massenspektrometrischen Detektor nachgewiesen.

Zur Abtrennung von Störkomponenten wird der Adsorptionschromatographie ein weiterer Trennschritt, eine Umkehrphasen-Flüssigchromatographie, nachgeschaltet. Weitere Hinweise zur Aufbereitung und Analyse finden sich in den verschiedenen Publikationen von BALLSCHMITER [21].

3.1.2. Filterstaubproben

Die Filterstaubproben werden weitgehend so bearbeitet wie die Schlackeproben.

3.1.3. Reingasstaubproben

Die staubbeladene Quarzwatte wurde insgesamt zerkleinert und in einem 250-ml-Kolben extrahiert und mittels der oben angedeuteten Trennstufe und Nachweismethoden analysiert.

3.1.4. Kondensat, Absorptionsflüssigkeiten, Flüssig-Feststoff-Gemische

Kondensate wurden extraktiv angereichert und bei 1 Liter Probevolumen entsprechend der Vorgehensweise bei den Feststoffen angereichert und detektiert. Absorptionsflüssigkeiten wurden mittels homogener Extraktion bei Wasser- und KCl-Zugabe angereichert. Mit den Extrakten wurde wie mit den Feststoffen verfahren.

3.2. Beschreibung der Nachweisgrenzen

Für 2,3,7,8-TCDD wurden folgende Nachweisgrenzen erreicht

- Reingasmessungen von $0,001 \text{ ng/m}^3_n$ bis $0,02 \text{ ng/m}^3_n$ bei 100 m^3 Probegasvolumen
- Filterstaub 0,01 ppb (25 g Einwaage)
- Schlacke 0,01 ppb (25 g Einwaage)
- Wasser 1 ppt

3.3. Ergebnisse

Gegenstand der Untersuchung war vor allem das Isomer 2,3,7,8-TCDD. Für diese Komponente wurden bei den Hausmüll-Verbrennungsanlagen Iserlohn und Bielefeld und bei der Sondermüll-Verbrennung in Bergkamen nachweisbare Konzentrationen festgestellt. Die Ergebnisse sind im einzelnen in den Tabellen 3.-1 bis 3.-8 (s. Anhang) aufgelistet. Die während der Probenahme gemessene Temperatur und der Sauerstoffgehalt des Rauchgases sind in Tabelle 3.-9 (s. Anhang) zusammengefaßt dargestellt.

4. Wertung der Ergebnisse

4.1. Ausbringung von Dioxinen und Furanen mit den verschiedenen Stoffströmen

In Abb. 4.-1 (s. Anhang) sind charakteristisch alle relevanten Stoffströme dargestellt, wobei in Abhängigkeit von der Anlagenkonzeption normalerweise nur ein Teil der aufgezeichneten Möglichkeiten realisiert ist.

In Iserlohn z.B. wurden folgende Proben entnommen:

EGR-Staub

Schlacke einschließlich Rostdurchfall und abgeschiedener

Flugstaub aus den Filtern und Zügen

Reingasstaub

Salz aus Eindampfung.

Während im Salz aus der Eindampfanlage lediglich 0,08 ppb OCDD festgestellt wurde, alle anderen Isomere lagen unterhalb der Nachweisgrenze, enthielten die anderen Proben nachweisbare Dioxin- bzw. Furanmengen. Mittels der in Tabelle 2.-1 ausgewiesenen Jahresmengen und den in den Tab. 3.-1 bis 3.-8 aufgeführten Analyseergebnisse können in erster Näherung Jahresemissionswerte abgeschätzt werden. Für die MVA Iserlohn ergeben sich z.B. folgende Emissionswerte:

	I Reingasstaub	II Schlacke + Filterstaub	I+II
2,3,7,8-TCDD	0,01 g/a	0,52 g/a	0,53 g/a
T4CDD	0,85 g/a	38,9 g/a	39,8 g/a
P3-7CDD	47,82 g/a	210,0 g/a	257,8 g/a
OCDD	150,12 g/a	62,2 g/a	212 g/a
2,3,7,8-TCDF	0,17 g/a	1,17 g/a	1,34 g/a
T4CDF	15,92 g/a	54,4 g/a	70,3 g/a
P3-7CDF	142,16 g/a	136,1 g/a	278,3 g/a
OCDF	34,30 g/a	19,4 g/a	53,7 g/a

Ähnliche Werte ergeben sich bei gleicher Vorgehensweise auch in Bielefeld. Dort wurden im Reingas außer dem Staub mittels einer nachgeschalteten Gasabsorption auch die s.g. Gasphase der Dioxine berücksichtigt vergl. Abb. 4.-2 im Anhang. Die ermittelten Konzentrationen lagen jedoch sowohl für den Reingasstaub als auch für die "Gasphase" bei zwei Messungen unterhalb der Nachweisgrenze.

Mit "Gasphase" sei hier der Anteil bezeichnet, der nicht im Staubfilter abgeschieden wird. Die im Kondensat bzw. in der Absorptionslösung gefundenen Dioxinmengen können auch an feinsten Staubpartikeln adsorbiert sein. Die Messungen anderer Institutionen ergaben teilweise Anteile der "Gasphase" von bis zu 90 % der insgesamt im Reingas gefundenen Dioxinmenge.

Hierzu sei kritisch bemerkt, daß eine standardisierte Meßmethode zur Erfassung der Dioxin-Emissionen mit dem Reingas nicht vorliegt. Bisherige, mit unterschiedlichen Methoden gewonnene Meßergebnisse können nur eingeschränkt miteinander verglichen werden, da schon bei einzelnen Meßreihen mit derselben Absorptionsmeßstrecke erhebliche Unterschiede im Verhältnis der im Staub und in der Gasphase nachgewiesenen Dioxin- bzw. Furankonzentrationen bestehen. In Abb. 4.-2 ist schematisch dargestellt welche Fehlerquellen qualitativ bei der Reingasprobenahme gesehen werden. In der Darstellung sind außerdem einige Meßwerte für die verschiedenen Abscheideaggregate für Staub, Kondensat und gasförmige Bestandteile eingetragen [21, 22].

4.2. Zuordnung der Dioxinmissionen zu verschiedenen Feuerungs- bzw. Brennstoffparametern

Es war nicht das Ziel dieser Untersuchung, einen Zusammenhang zwischen verschiedenen Betriebs- bzw. Brennstoffparametern herzustellen. Vor Beginn der Probenahmen wurde mit allen Betreibern vereinbart, daß während der Probenahmen die Anlagen "normal" gefahren werden sollten. Da die Entnahme der Staub- und Schlackeproben unangemeldet erfolgte, bestand ohnehin bei gefülltem Rost bzw. Einfülltrichter praktisch keine Einflußnahme seitens der Betriebsführung hinsichtlich des Brennstoffeinsatzes. Die Registrierung der Kesselleistung, des O_2 -Gehaltes sowie der Rauchgastemperatur diente vor allem der Überwachung des jeweiligen Betriebszustandes.

Der Versuch, die Analysenwerte der einzelnen Stoffströme in Relation zu entsprechenden Betriebsdaten zu setzen, ist für diese Untersuchung nur eingeschränkt möglich, da:

1. Eine Zeitverschiebung zwischen der Entnahme der Betriebsproben und den Betriebsdaten zur Entnahmezeit besteht, die besonders beim EGR-Staub ohne zusätzliche Untersuchungen nicht abgeschätzt werden kann.
2. Die betriebseigenen Meßgeräte unmittelbar vor den Probenahmen nicht kalibriert worden sind.
3. Umfangreiche Messungen der Temperaturprofile in verschiedenen Kesseln gezeigt haben, daß die installierten Geräte die tatsächlichen Temperaturverhältnisse unvollständig wiedergeben. Die Meßwerte sind häufig nur als Relativwerte verwendbar.
4. Die Position der Meßfühler ist sehr unterschiedlich, so daß ein Schluß von der gemessenen Temperatur auf die Temperaturverhältnisse in der Verbrennungszone nicht möglich ist.

Für die Schlackeproben der Hausmüllverbrennungsanlagen wurden die Glührückstände bestimmt. Hierzu wurden den gemahlten Mischproben für fünf Tage zwei bis vier Einzelproben von 5 bis 8 g entnommen. Diese Proben wurden bei 105 °C im

Trockenschrank bis zur Gewichtskonstanz getrocknet und anschließend bei 800 °C geblüht. Die Ergebnisse sind in Tabelle 2.-2 dargestellt.

Ein signifikanter Zusammenhang zwischen dem Glührückstand, als Maß für den Ausbrand des Abfalls, und den Dioxin-Analyseergebnissen ist nicht erkennbar.

Ebensowenig läßt sich eine Korrelation zwischen der registrierten Temperatur im Nachverbrennungsbereich bzw. dem Sauerstoffgehalt und den Dioxinkonzentrationen zeigen; dies war auch nicht zu erwarten, da die Temperatur- und Sauerstoffmessung jeweils sehr unterschiedlich ist und zu wenig vergleichbaren Werten führt. Die registrierte Temperatur hat für den Betrieb der einzelnen Anlage häufig nur eine Relativwert-Bedeutung. Es wäre auch zu simpel, das Dioxin-Problem durch Variieren eines Betriebsparameters, der "Nachverbrennungstemperatur", lösen zu wollen. Die komplexen Zusammenhänge zwischen Strömungs- und Temperaturfeldern, der lokalen Brennstoffzusammensetzung und Luftzahl sind nicht auf eine willkürlich an einer Stelle gemessene Temperatur zu reduzieren.

Auch die von einigen Wissenschaftlern geäußerte Vermutung eines Gleichgangs zwischen OCDD und T4CDD kann so allgemein durch diese Untersuchung nicht bestätigt werden. Dies gilt auch für OCDD und der Summe der polychlorierten Dibenzo-p-dioxine mit 3 bis 7 Chloratomen.

Ein anderes Bild ergibt sich bei einer Gegenüberstellung der Analysenergebnisse für OCDD und OCDF sowie der Summen der polychlorierten Dioxine und Furane; diese korrelieren mit einem Regressionsgrad von 0,91 bzw. 0,98.

Erwartungsgemäß ist auch eine positive Korrelation zwischen der Summe der Tetrachlordibenzo-p-dioxine und der polychlorierten Dibenzo-p-dioxine mit 3 bis 7 Chloratomen bzw. den entsprechenden Furanen festzustellen.

Diese Ergebnisse lassen nicht einmal schemenhaft Möglichkeiten zur Problemlösung erkennen, wobei aber betont werden muß, daß dieses auch nicht Ziel des Untersuchungsprogramms war. Andererseits sind Unplausibilitäten nicht erkennbar.

Den Ursachen der Dioxinbildung bei der Müllverbrennung muß in einem besonderen Untersuchungsprogramm nachgegangen werden, mit dem Ziel, herauszufinden, wie Anlagen konzipiert und betrieben werden müssen, damit nur ein Minimum an Dioxinen gebildet wird.

Die vorliegenden Ergebnisse zeigen, daß einige Anlagen nur sehr geringe Dioxin- und Furanemissionen aufweisen, so daß zu erwarten ist, daß die oben erhobene Forderung nach einer Minimierung dieser Emissionen erfüllbar ist.

Da die Betreiber der Anlagen Bielefeld und Iserlohn unmittelbar Verbesserungen vornehmen wollten, wurden z.B. in Iserlohn umfangreiche Umbaumaßnahmen im Bereich der Feuerungen und der Nachverbrennung in Angriff genommen und bereits zum Teil abgeschlossen.

An dieser Anlage wurde 1979/80 eine Konzentration von 14,3 ng T4CDD/m³ gemessen; das 2,3,7,8-TCDD Isomer wurde mit 0,7 ng/m³ abgeschätzt (5 % von T4CDD) [10]. Bei der in diesem Bericht beschriebenen Messung wurde bereits eine geringere Konzentration 2,3,7,8-TCDD mit 0,01 ng/m³ und T4CDD mit 1 ng/m³ im Reingasstaub gemessen. Der Effekt dieser Maßnahmen soll durch eine bereits laufende Untersuchung verifiziert werden.

Im übrigen liegen die 1984 gemessenen Emissionskonzentrationen weit unter den Werten, die einer 1984 von Prof. SCHLIPKÖTER angefertigten Wirkungsbeurteilung zugrunde lagen, so daß danach eine Gesundheitsgefahr nicht erkennbar ist.

Bei der Müllverbrennungsanlage Bielefeld konnte bei zwei, in mehrwöchigem Abstand durchgeführten Messungen nach den Wäschern weder Dioxin im Reingasstaub, noch sog. "gasförmiges" Dioxin im Kondensat oder in der Absorptionslösung festgestellt werden.

Die Analyse des Filterstaubes zeigte aber relativ hohe Dioxin- und Furankonzentrationen. Es lag der Verdacht nahe, daß durch den Einsatz von Klärschlamm die Verbrennungsbedingungen verschlechtert werden, so daß die Bildung von Dioxinen und Furanen eventuell diesen besonderen Betriebszuständen zugeordnet werden können. Dieser Verdacht konnte durch die nachträgliche Analyse der Tagesmischproben nicht erhärtet werden. Hier sind für den Einsatz von Klärschlamm keine signifikant höheren Konzentrationen erkennbar. Allerdings zeigen sich zeitabhängig sehr unterschiedlich belastete Filteraschen. So beinhaltet die Tagesmischprobe mit den höchsten Dioxin- und Furanwerten zwei An- und Abfahrzustände. Dies kann die Situation zwar hinsichtlich der Dioxinmissionen nicht hinreichend erklären, sollte aber ein weiterer Hinweis sein, den Anfahrzuständen besondere Aufmerksamkeit zu schenken.

5. S o n d e r a b f a l l v e r b r e n n u n g

Neben den Untersuchungen an allen in Nordrhein-Westfalen betriebenen Hausmüllverbrennungsanlagen wurden Probenahmen an vier Feuerungsanlagen, die der Entsorgung besonderer Abfälle dienen, vorgenommen.

Bei allen vier Anlagen wurden unterschiedliche Brennstoffe in Drehrohröfen bzw. einer Wirbelschichtfeuerung verbrannt. Während bei der Anlage der Firma Schering neben Chemie-Rückständen vor allem Krankenhausmüll eingesetzt wird, wurde bei der Sonderabfallverbrennung der Firma Bayer-Leverkusen auch während der Messung u.a. PCB verbrannt. Bei der Verbrennung von Säureteer aus der Altölviederaufbereitung wurde PCB als unerwünschte Verunreinigung eingebracht. Da Klärschlamm in der Regel nach einem prinzipiell anderen Verfahren verbrannt wird, erschien die Untersuchung einer repräsentativen Probe des Filterstaubes einer Klärschlamm-Wirbelschichtfeuerung sinnvoll.

5.1. Firma Schering

5.1.1 Anlagenbeschreibung

Die Firma Schering AG betreibt zum Verbrennen von festen, pastösen und flüssigen Abfällen eine Drehrohrofenanlage mit einer Feuerungswärmeleistung von 25,2 GJ/h. Die festen Abfälle (Werksmüll, Reststoffe in kleinen Gebinden und Krankenhausabfälle) werden aus einem Bunker mit Hilfe eines Greifers über eine Stöselaufgabe diskontinuierlich in den Drehrohrofen gefördert. Pastöse Abfälle können dem Ofen mittels Kolbenpumpe zugeführt werden.

Die flüssigen Abfälle (chlorierte Abfalllösungsmittel, Aluminiumalkylrückstände und wässrige Abfallstoffe) werden im Drehrohrofen und zum Teil in der Nachverbrennungskammer verbrannt.

Zur Verbrennung der Abfallstoffe wird eine Temperatur von 1000°C vorgegeben. Beim Unterschreiten von 900°C wird die Aufgabe von pastösen und festen Stoffen blockiert und die Brenner schalten automatisch von Lösungsmitteln auf Heizöl um.

Die festen Verbrennungsrückstände werden von einem Naßentschlacker ausgetragen. In den ca. 19.000 m_n³/h Rauchgas sind vor der Abgasreinigung etwa 228 kg Staub und 285 kg HCl enthalten.

In einer zweistufigen Rauchgaswäsche werden die Rauchgase von etwa 1000°C auf 80°C abgekühlt und in einem Ringspalt-Venturiwäscher entstaubt (s. Abb. 5.-1 im Anhang). Als Waschmedien dienen Kalkmilch in der ersten Stufe und Natronlauge in der zweiten Stufe.

5.1.2. Beschreibung der Messung, Festlegung des Betriebszustandes

In der Zeit vom 28.05. bis zum 04.06.1984 wurden während der Tagschicht, das Wochenende ausgenommen, Staubsammelproben im Reingas (Abb. 5.-1, Punkt A), Waschflüssigkeitsproben (Abb. 5.-1, Punkt B u. C) und Schlackeproben (Abb. 5.-1, Punkt D) gezogen.

Insgesamt wurden 31 m_n³ Abgas durch einen im Rauchgasstrom befindlichen Quarzwattfilter geleitet. Auch hier wurde die repräsentative Staubsammelprobe in Anlehnung an die Vorschläge in der Richtlinie VDI 2066 durchgeführt. Zur PCDD- bzw. PCDF-Analyse wurden folgende Proben abgesandt

- ca. 1 Liter Waschflüssigkeit mit Feststoffen, Wäscherstufe I und II
- ca. 1 Liter Schlacke einschließlich Löschwasser
- ca. 1 Liter Kondensat von der Staubsammelprobe
- ca. 14 g Reingasstaub

Eine genaue Übersicht der Zusammensetzung der Abfallstoffe, die während der Messung verbrannt wurden, liegt hier nicht vor. Eine überschlägige Aufschlüsselung zeigt, daß jeweils ca. 200 l/h Alkyle, 200 kg/h Krankenhausmüll, Hausmüll und Chemiemüll - bei einem erheblichen Anteil an Krankenhausmüll, sowie

zwischen 0,2 bis 1,1 m³ Cl-haltige Abfalllösungsmittel, außerdem zeitweise Ester, Nitroverdünnung, Ameisensäure und Di-n-Butylethen verbrannt wurden. An zwei Positionen der Nachbrennkammer sind Temperaturmeßfühler angebracht. Die angezeigten Werte werden in der Warte kontinuierlich registriert. Die Temperaturen lagen alle über 960°C und nahmen zeitweise Werte über 1200°C an, bei Durchschnittswerten von 1100°C. Während der Messung wurde die Anlage zwischen O₂-Werten von 14,5 und 9,5 Vol% gefahren.

5.1.3. Meßergebnisse

Die bisher vorliegenden Ergebnisse sind in den Tabellen 3.-1 bis 3.-8 aufgelistet.

5.2. RMV-Duisburg

5.2.1. Anlagenbeschreibung

Bei der Wiederaufbereitung von Altöl fallen neben den verwendbaren Raffinaten (75-77 %), neben verölter Bleicherde (13 %) auch Säureharze (25-27 %) an. Die Prozentzahlen beziehen sich auf das in die Anlagen eingebrachte Altöl.

Bei der Fa. RMV (Rheinische Motoröl Verwertung) in Duisburg wird das Säureharz in einem Drehrohrofen verbrannt, wobei die gewonnene Wärmeenergie in einer Kesselanlage genutzt wird.

Die Zusammensetzung der Säureharze kann nur für einige Komponenten angegeben werden

Ölgehalt	13,5 - 50 %
freie Schwefelsäure	38 - 45 %
Schwefel	7,5 - 17 %
Blei	700 - 10800 ppm
Chrom	72 ppm
Nickel	60 ppm
Cadmium	6 ppm
Heizwert	17 - 23 MJ/kg

Diese Werte wurden nicht für die nachfolgend beschriebene Messung bei der RMV ermittelt, sondern stellen Mittelwerte für bisher untersuchte Säureharze dar. Neben den oben genannten Komponenten kann das Säureharz auch problematische organische Verunreinigungen, z.B. PCB enthalten.

In der Duisburger Anlage werden stündlich ca. 0,5 bis 1 Tonnen Säureharz verbrannt. Dabei entstehen täglich 2-3 t Schlacke, die aus dem Drehrohr abgezogen wird und 0,5 m³ Asche aus den Zyklonen.

Die Feuerungsführung wird vom Betriebspersonal u.a. mittels einer Temperaturanzeige kontrolliert. Der Meßfühler hierfür befindet sich vor dem Kessel in einer Umkehrkammer.

5.2.2. Beschreibung der Messung, Festlegung des Betriebszustandes

Am 14.03.1984 in der Zeit von 10.19 bis 15.10 Uhr und am 15.03.1984 in der Zeit von 9.05 bis 14.10 Uhr wurden in einem horizontalen Rauchgaskanal vor Eintritt der Rauchgase in den Kamin Staubsammelproben in Anlehnung an die Vorschriften der VDI-Richtlinie 2066 durchgeführt. Parallel zu den Messungen wurden Schlackeprouben, Proben des abgeschiedenen Filterstaubes und Säureharzproben direkt aus dem Zulauf in der Drehtrommel entnommen.

Insgesamt wurden ca. 25 m³ Probegas durch ein innen liegendes Quarzfilter geleitet.

Folgende Sammelproben wurden zur Analyse nach Ulm gesandt:

- ca. 1 Liter Staub aus den Zyklonabscheidern
- ca. 1 Liter Schlacke vom Abwurf der Drehtrommel
- ca. 13 g Reingasstaub

Aus 6 Einzelproben, die zeitlich über die gesamte Messung verteilt waren, wurde eine Säureharzprobe zur Bestimmung des PCB-Gehaltes zusammengestellt (s. Tabelle 5.-1). Die Betriebsbedingungen während der Messung konnten teils an betriebsinternen Instrumenten (Rauchgastemperatur in der Umkehrkammer, Kesselleistung) teils an eigenen Geräten (Rauchgastemperatur an der Probenahmestelle für die Staubsammelprobe, O₂-Gehalt) abgelesen werden. Die angezeigte Rauchgastemperatur in der Umkehrkammer kann keine Aussage über die tatsächlich in der Drehtrommel vorherrschenden Temperatur geben. In der Umkehrkammer wurden während der Messung folgende Temperaturen gemessen:

mittlere Temperatur	830°C
minimaler Wert	670°C
maximaler Wert	900°C

Der O₂-Gehalt lag durchschnittlich bei 14 Vol.% an der Meßstelle. Auf den Betriebsablauf und Brennstoffeinsatz während der Messung wurde kein Einfluß genommen.

5.2.3. Meßergebnisse

Die Meßergebnisse werden in den Tabellen 3.-1 bis 3.-8 im Anhang dargestellt.

Tabelle 5.-1 Ergebnis der PCB-Analysen der Säureharzprobe der RMV-Duisburg
(Analysen wurden vom RW-TÜV in Essen durchgeführt)

Bezeichnung der PCB-Isomeren	Massengehalt mg/kg
2,4'-Dichlorbiphenyl	73,8
2,3,2'-Trichlorbiphenyl	12,6
2,4,2'-Trichlorbiphenyl	35,4
2,5,2'-Trichlorbiphenyl	74,7
2,3,3'-Trichlorbiphenyl	49,8
2,3,4'-Trichlorbiphenyl	23,2
2,4,4'-Trichlorbiphenyl	
2,5,4'-Trichlorbiphenyl	175,7
2,3,4,2'-Tetrachlorbiphenyl	17,5
2,3,2',5'-Tetrachlorbiphenyl	16,1
2,4,2',5'-Tetrachlorbiphenyl	16,5
2,5,2',5'-Tetrachlorbiphenyl	34,9
2,3,4,4'-Tetrachlorbiphenyl	14,3
2,4,3',4'-Tetrachlorbiphenyl	20,9
2,5,3',4'-Tetrachlorbiphenyl	16,7
2,4,5,2',5'-Pentachlorbiphenyl	14,4
2,3,4,2',4',5'-Hexachlorbiphenyl	10,6
2,3,4,5,2',6'-Hexachlorbiphenyl	0,4
2,4,5,2',4',5'-Hexachlorbiphenyl	14,7

Die Summe der identifizierten und quantifizierten PCB beträgt:

621,8 mg/kg

5.3. Klärschlammverbrennungsanlage Bochum-Ölbachtal

Im Rahmen von Untersuchungen hinsichtlich der Schwermetallemission bei der Verbrennung kommunaler Klärschlämme wurden aus den verschiedenen Stoffströmen Proben entnommen. Abbildung 5.-2 im Anhang zeigt das Fließbild der Klärschlammverbrennungsanlage des Ruhrverbandes Bochum-Ölbachtal. Die Anlage wird stündlich mit 6,3 t Primärschlamm aus der Kläranlage Ölbachtal beschickt. In dieser Menge sind allerdings etwa 10 % Faulschlamm aus anderen Anlagen enthalten.

Während der Emissionsmessungen der Landesanstalt wurden u.a. aus dem Ascheabzug (Probenahmestelle 4, Abb: 5.-2) an 6 Tagen 18 Einzelproben entnommen und zu einer Mischprobe vereinigt und zur PCDD- und PCDF-Analyse verwendet.

Die Ergebnisse der Untersuchungen sind in den Tabellen 3.-1 bis 3.-8 im Anhang enthalten.

5.4. Sondermüllverbrennung Bayer Leverkusen

5.4.1. Anlagenbeschreibung

Die Sonderabfallverbrennungsanlage der Fa. Bayer AG hat zwei voneinander unabhängige Verfahrenslinien mit jeweils einem Drehrohrofen. Seitens der LIS wurden an der Sonderabfallverbrennungsanlage 2 (VA 2) Proben entnommen, deren prinzipieller Aufbau der Abb. 5.-3 im Anhang zu entnehmen ist. Die Abfälle gelangen entweder über eine Schleuse zur Verbrennung (Fässer und ähnliche Behälter bis zu 120 l) oder sie werden mittels Stickstoff aus 5-m³-Transportbehältern durch Brennerlanzen am Drehrohrofenkopf in den Verbrennungsraum eingedüst.

Die Verbrennungstemperatur im Drehrohr wird durch das Verbrennen geeigneter Abfälle bzw. von Heizöl auf den erforderlichen Niveau gehalten. Beim Verbrennen von z.B. PCB können bei Verweilzeiten von mehr als 22 s Temperaturen von über 1200°C eingehalten werden.

Der Anlage sind ein Abhitzekeessel und eine mehrstufige Rauchgasreinigung nachgeschaltet. Die Abgase gelangen nach der Staubabscheidung in einem Staub-Elektrofilter in eine Quenche zur Abkühlung und zur HCl-Vorwäsche. In einem Rotationswäscher und einem alkalisch betriebenen Strahlwäscher werden u.a. HCl und SO₂ abgeschieden.

5.4.2. Beschreibung der Probenahmestellen und des Meßablaufes

Wesentliches Ziel der Untersuchungen der LIS war die Entnahme von Reingasstaubproben. Diese erfolgte in Anlehnung an die Forderungen der VDI-Richtlinie 2066 mit einem im Rauchgaskanal befindlichen Sondenkopf, der an verschiedenen Punkten des Kanalquerschnittes (E) positioniert wurde. Parallel dazu wurden aus dem Schlackeabzug (A) aus dem Schlammabwurf der Elektrofilter Naßentaschung (B), dem Ablauf von Quenche und Rotationswäscher (C) und der nassen Kesselasche- und Elektrofilter-Entstaubung (D) Betriebsproben genommen. Die Buchstabenkennung bezieht sich auf die in Abb. 5.-3 markierten Probenahmestellen.

Der Betriebszustand der Anlage konnte an den kontinuierlich registrierenden Anzeigen der Temperaturen an der Decke der Nachbrennkammer und der Dampfleistung abgelesen werden.

Die Probenahmen erfolgten in der Zeit vom 10.04.84 bis einschließlich 13.04.84. In dieser Zeit wurden insgesamt 212 m_n³ Abgas durch das Filter der Meßapparatur geleitet. Von der stark eisenhaltigen Schlacke aus dem Grobentschlacker wurden je Schicht eine Probe (ca. 500 ml) entnommen und zu einer Sammelprobe vereinigt. In gleicher Weise wurde mit den Schlammproben vom Austrag des Naßentaschers verfahren. An den beiden restlichen Probenahmestellen (Ablauf von Quenche und Rotationswäscher sowie Naßentascher) wurden über alle drei Schichten stündlich Proben entnommen und zu Sammelproben vereinigt.

Während der Messung wurden über einen Zeitraum von fast sieben Stunden PCB verbrannt. Während dieser Zeit erhöhte sich die in der Meßwarte angezeigte Verbrennungstemperatur von ca. 1100°C auf über 1200°C. Der O₂-Gehalt schwankt mit größeren Abweichungen um 13 Vol.%.

5.4.3. Meßergebnisse

Die Meßergebnisse sind in den Tabellen 3.-1 bis 3.-8 aufgelistet. Der am Schlammabwurf anfallende Elektrofilterstaub wurde bisher nicht analysiert. Der in den Tabellen angegebene Elektrofilterstaub wurde dem Naßentascher entnommen.

S c h r i f t t u m

- [1] NEUBERT, D.:
Ergebnisse und Interpretation reproduktions-toxikologischer Untersuchungen von polychlorierten Dibenzodioxinen und Dibenzofuranen.
Vortrag: 103. FGU-Seminar in Berlin "Dioxine, eine Gefahr für jedermann?" (1984)
- [2] KOCIBA, R.J. u. O. CABEY:
Comparative Toxicity and biologic Activity of Chlorinated Dibenzop-Dioxins and Furans relative to 2,3,7,8-Tetrachlordibenzo-p-dioxin.
Vortrag: 4th International Symposium on Chlorinated Dioxin and related compounds.
Ottawa 1984.
- [3] POIGER, H. und CH. SCHLATTER:
Animal toxicology of chlorinated dibenzo-p-dioxins.
Chemosphere, Vol. 12 (1983), Nr. 4/5, S. 453-462.
- [4] REID, R.C., J.M. PRAUSNITZ und T.K. SHERWOOD:
The Properties of Gases and Liquids.
3rd Edition, McGraw-Hill Book Comp. (1977).
- [5] SCHROY, J.M, F.D. HILEMAN und S.C. CHENG:
The Uniqueness of Dioxins? Physical/Chemical Characteristics
8th ASTM Aquatic Toxicology Symposium,
Fort Mitchell, Kentucky (1984).
- [6] BOER, F.P., F.P. VAN REMOORTERE und W.W. MUELDER:
The preparation and Structure of 2,3,7,8-Tetrachloro-(dibenzo)-p-dioxin and 2,7-Dichloro-(dibenzo)-p-dioxin.
Journal of the American Chemical Society, 94
(1972), Nr. 3, S. 1006-1007.
- [7] ESPOSITO, M.P., T.O. TEIRNAN und F.E. DRYDEN:
Dioxins.
U.S. EPA, IERL, Office of Research and Development
Cincinnati, Ohio, EPA-600/2-80-197, (1980).
- [8] OLIE, K., P.L. VERMEULEN, O. HUTZINGER:
Chorodibenzo-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.

- [9] BUSER, H.R., H.P. BOSSHARD und CH. RAPPE:
Identifications of Polychlorinated Dibenzo-p-Dioxins
Isomers Found in Fly Ash.
Chemosphere, 2 (1978), S. 165-172.
- [10] BRÖKER, G. und H. GLIWA:
Untersuchung zu den Dioxin-Emissionen aus den kommunalen
Hausmüllverbrennungsanlagen in Nordrhein-Westfalen
LIS-Berichte der Landesanstalt für Immissionsschutz,
Nr. 17 (1982), 25 S.
- [11] RYAN, J.J., R. LIZOTTE und B.P.-Y. LAU:
Chlorinated Dibenzo-p-Dioxins and Furans in Canadian
Human Adipose Tissue.
Vortrag: 4th International Symposium on Chlorinated
Dioxin and Related Compounds, Ottawa 1984.
- [12] RAPPE, CH.:
Isomer Specific Analyses of Polychlorinated Dioxins
and Dibenzofurans in Ecological and Human Samples
Vortrag: 4th International Symposium on Chlorinated
Dioxin and Related Compounds, Ottawa 1984.
- [13] BARNES, D.G.:
Dioxins and the Great Lakes - The US-Perspective
Vortrag: 4th International Symposium on Chlorinated
Dioxin and Related Compounds, Ottawa 1984
- [14] STALLING, D.L., R.L. NORSTROM u. L. SMITH:
Polychlorinated Dibenzofurans and Dibenzodioxins in
Laurantian Great Lakes Fish and Birds.
Vortrag: 4th International Symposium on Chlorinated
Dioxin and Related Compounds, Ottawa 1984.
- [15] BRÖKER, G. u. H. GLIWA:
Dioxinmissionen aus Holzfeuerungen
Schriftenreihe der Landesanstalt für Immissionsschutz
des Landes NRW,
Heft 57, S. 31-36, Verlag W. Girardet, Essen 1983.

- [16] SCHECTER, A.:
Contamination of an Office Building in Binghamton,
New York by PCB's, Dioxins, Furans and Diphenylenes
after an Electrical Panel and Electrical Transformer
Incident.
Chemosphere, Vol. 12, (1983) Nr. 45, S. 669-680.
- [17] YOUNG, A.L., W.J. CAIRNEY u. C.E. THALKEN:
Persistence, Movement and Decontamination Studies
of TCDD in Storage Sites Massively Contaminated with
Phenoxy Herbicides
Chemosphere, Vol 12 (1983), Nr. 4/5, S. 713-726.
- [18] SCHUMACHER, E.:
Dioxine in der Deponie Georgswerder - Bekanntwerden,
Untersuchungen, Gefährdungsabschätzung.
Vortrag: 103 FGU-Seminar in Berlin, "Dioxine, eine Gefahr
für jedermann?" (1984).
- [19] BALLSCHMITER, K.:
Entstehung der Polychlordibenzodioxine (PCDD) und
-furane (PCDF) bei der Müllverbrennung und anderen
Verbrennungsprozessen.
Vortrag: 103 FGU-Seminar in Berlin, "Dioxine, eine
Gefahr für jedermann?" (1984).
- [20] REGGIANI, G.:
Localized Contamination with TCDD - Seveso, Missouri and
other Areas
Halogenated Biphenyls, Terphenyls, Naphtalenes,
Dibenzodioxins and Related Products.
Elsevier/North-Holland, Biomedical Press 1980.
- [21] NOTTRODT, A., K. BALLSCHMITER et.al.:
Emissionen von polychlorierten Dibenzofuranen aus
Abfallverbrennungsanlagen.
Müll und Abfall, 11 (1984), S. 313-327.
- [22] Hrsg.: Schweizer Bundesamt für Umweltschutz.
Umweltbelastung durch Dioxine und Furane aus kommunalen
Kehrschichtverbrennungsanlagen.
Schriftenreihe Umweltschutz, Nr. 5, Bern 1982.

T a b e l l e n - u n d B i l d a n h a n g

Tabelle 3.-1 : Zusammenstellung der Analyseergebnisse
für 2,3,7,8-Tetrachlordibenzo-p-dioxin

Probenahmestelle:	EGR-Staub Zykl.-St.	EGR-St.+ Schlacke	Schlacke	Reingas- staub	Rück- st.aus Wäsche
	in ppb	in ppb	in ppb	in ng/m ³	in ppb
MVA-Bielefeld	0,05	<0,01	n.u.	$<3 \cdot 10^{-4}$	n.u.
MVA-Bonn	<0,01	<0,01	n.u.	n.u.	n.u.
MVA-Düsseldorf	<0,01	n.u.	<0,01	n.u.	n.u.
MVA-Essen	<0,01	n.u.	<0,01	n.u.	n.u.
MVA-Hagen	<0,01	<0,01	n.u.	n.u.	n.u.
MVA-Herten	<0,01	<0,01	n.u.	$<8 \cdot 10^{-4}$	<0,01
MVA-Iserlohn	0,075	0,013	n.u.	0,014	<0,01 ¹⁾
MVA-Krefeld	<0,01	<0,01	n.u.	n.u.	n.u.
MVA-Leverkusen	<0,01	<0,01	n.u.	n.u.	n.u.
MVA-Oberhausen	<0,02 ²⁾	n.u.	<0,01	n.u.	n.u.
MVA-Solingen	<0,01	<0,01	n.u.	n.u.	n.u.
MVA-Wuppertal	<0,01	<0,01	n.u.	n.u.	n.u.
Schl.Verw.Hagen	n.u.	<0,01	n.u.	n.u.	n.u.
SMV-Leverkusen	<0,01	n.u.	<0,01	<0,005	<0,001
RMV-Duisburg	<0,01	n.u.	<0,01	<0,004	n.u.
KSV-Bochum	<0,01	n.u.	n.u.	n.u.	n.u.
SMV-Bergkamen	n.u.	n.u.	<0,001 ³⁾	0,015	<0,02

n.u.: nicht untersucht

1) Salz aus der Eindampfung

2) Wegen erhöhten Grundrauschens liegt die Nachweisgrenze bei 0,02 ppb

3) Schlacken-Kühlwasser

Tabelle 3.-2 : Zusammenstellung der Analyseergebnisse
für die Summe der Tetrachlordibenzo-p-dioxine

Probenahmestelle:	EGR-Staub Zykl.-St.	EGR-St. + Schl.	Schlacke	Reingas- staub	Rück- st.aus Wäsche
	in ppb	in ppb	in ppb	in ng/m ³	in ppb
MVA-Bielefeld	0.6	2.5	n.u.	$< 3 \cdot 10^{-4}$	n.u.
MVA-Bonn	< 0.01	< 0.01	n.u.	n.u.	n.u.
MVA-Düsseldorf	0.04	n.u.	< 0.01	n.u.	n.u.
MVA-Essen	0.02	n.u.	< 0.01	n.u.	n.u.
MVA-Hagen	< 0.01	< 0.01	n.u.	n.u.	n.u.
MVA-Herten	< 0.01	< 0.01	n.u.	0.083	0.05
MVA-Iserlohn	7	1	n.u.	1.032	< 0.01 ¹⁾
MVA-Krefeld	0.06	< 0.01	n.u.	n.u.	n.u.
MVA-Leverkusen	< 0.01	< 0.01	n.u.	n.u.	n.u.
MVA-Oberhausen	< 0.02	n.u.	< 0.01	n.u.	n.u.
MVA-Solingen	0.03	0.1	n.u.	n.u.	n.u.
MVA-Wuppertal	< 0.01	0.1	n.u.	n.u.	n.u.
Schl.Verw.Hagen	n.u.	0.6	n.u.	n.u.	n.u.
SMV-Leverkusen	< 0.01	n.u.	< 0.01	< 0.005	< 0.001
RMV-Duisburg	1	n.u.	< 0.01	< 0.004	n.u.
KSV-Bochum	1	n.u.	n.u.	n.u.	n.u.
SMV-Bergkamen	n.u.	n.u.	< 0.001 ²⁾	1.12	< 0.02

n.u.: nicht untersucht

1) Salz aus der Eindampfung

2) Schlacken-Kühlwasser

Tabelle 3.-3 : Zusammenstellung der Analysenergebnisse
für die Summe der polychlorierten Dioxine (3-7)

Probenahmestelle:	EGR-Staub Zykl.-St.	EGR-St. +Schl	Schlacke	Reingas- staub	Rück- st.aus Wäsche
	in ppb	in ppb	in ppb	in ng/m ³	in ppb
MVA-Bielefeld	80	9.5	n.u.	0.08	n.u.
MVA-Bonn	2	0.4	n.u.	n.u.	n.u.
MVA-Düsseldorf	5	n.u.	< 0.01	n.u.	n.u.
MVA-Essen	0.25 ²⁾	n.u.	< 0.01	n.u.	n.u.
MVA-Hagen	10	0.08 ³⁾	n.u.	n.u.	n.u.
MVA-Herten	35	0.6	n.u.	0.083	0.3
MVA-Iserlohn	123	5.4	n.u.	57.8	0.02 ¹⁾
MVA-Krefeld	6	< 0.01	n.u.	n.u.	n.u.
MVA-Leverkusen	8	1	n.u.	n.u.	n.u.
MVA-Oberhausen	19	n.u.	0.2	n.u.	n.u.
MVA-Solingen	10	2.4	n.u.	n.u.	n.u.
MVA-Wuppertal	15	1	n.u.	n.u.	n.u.
Schl.Verw.Hagen	n.u.	3.8	n.u.	n.u.	n.u.
SMV-Leverkusen	0.5	n.u.	2	0.188	< 0.001
RMV-Duisburg	3	n.u.	< 0.01	1.07 ³⁾	n.u.
KSV-Bochum	1.7	n.u.	n.u.	n.u.	n.u.
SMV-Bergkamen	n.u.	n.u.	< 0.001 ⁴⁾	20.8	< 0.02

n.u.: nicht untersucht

1) Salz aus der Eindampfanlage

2) \sum P (5-7) CDD

3) \sum H (7) CDD

4) Schlacken-Kühlwasser

Tabelle 3.-4 : Zusammenstellung der Analysenergebnisse
für Octachlordibenzo-p-dioxin

Probenahmestelle:	EGR-Staub Zykl.-St.	EGR-St. + Schlacke	Schlacke	Reingas- staub	Rück- st.aus Wäsche
	in ppb	in ppb	in ppb	in ng/m ³	in ppb
MVA-Bielefeld	250	8.5	n.u.	0.28	n.u.
MVA-Bonn	6	1.5	n.u.	n.u.	n.u.
MVA-Düsseldorf	16	n.u.	0.06	n.u.	n.u.
MVA-Essen	4	n.u.	<0.01	n.u.	n.u.
MVA-Hagen	19	1.2	n.u.	n.u.	n.u.
MVA-Herten	45	0.25	n.u.	0.1	0.2
MVA-Iserlohn	54	1.6	n.u.	182	0.08 ¹⁾
MVA-Krefeld	12	< 0.2	n.u.	n.u.	n.u.
MVA-Leverkusen	50	4	n.u.	n.u.	n.u.
MVA-Oberhausen	78	n.u.	0.1	n.u.	n.u.
MVA-Solingen	58	3	n.u.	n.u.	n.u.
MVA-Wuppertal	150	0.8	n.u.	n.u.	n.u.
Schl.Verw.Hagen	n.u.	6	n.u.	n.u.	n.u.
SMV-Leverkusen	2	n.u.	0.3	0.42	<0.001
RMV-Duisburg	6.5	n.u.	<0.05	1.46	n.u.
KSV-Bochum	0.6	n.u.	n.u.	n.u.	n.u.
SMV-Bergkamen	n.u.	n.u.	<0.001 ²⁾	<0.15	<0.02

n.u.: nicht untersucht

1) Salz aus der Eindampfanlage

2) Schlacken-Kühlwasser

Tabelle 3.-5 : Zusammenstellung der Analysenergebnisse
für 2,3,7,8-Tetrachlordibenzofuran

Probenahmestelle:	EGR-Staub Zykl.-St.	EGR-St. + Schlacke	Schlacke	Reingas- staub	Rück- st.aus Wäsche
	in ppb	in ppb	in ppb	in ng/m ³	in ppb
MVA-Bielefeld	0.05	0.015	n.u.	$< 5 \cdot 10^{-4}$	n.u.
MVA-Bonn	< 0.01	< 0.01	n.u.	n.u.	n.u.
MVA-Düsseldorf	< 0.01	n.u.	< 0.01	n.u.	n.u.
MVA-Essen	< 0.01	n.u.	< 0.01	n.u.	n.u.
MVA-Hagen	< 0.01	< 0.01	n.u.	n.u.	n.u.
MVA-Herten	< 0.01	< 0.01	n.u.	0.008	< 0.01
MVA-Iserlohn	1.2	0.03	n.u.	0.21	< 0.01 ¹⁾
MVA-Krefeld	< 0.01	< 0.01	n.u.	n.u.	n.u.
MVA-Leverkusen	< 0.01	< 0.01	n.u.	n.u.	n.u.
MVA-Oberhausen	< 0.02	n.u.	< 0.01	n.u.	n.u.
MVA-Solingen	0.01	< 0.01	n.u.	n.u.	n.u.
MVA-Wuppertal	< 0.01	< 0.01	n.u.	n.u.	n.u.
Schl.Verw.Hagen	n.u.	0.08	n.u.	n.u.	n.u.
SMV-Leverkusen	< 0.01	n.u.	< 0.01	0.005	< 0.001
RMV-Duisburg	0.02	n.u.	< 0.01	< 0.004	n.u.
KSV-Bochum	< 0.01	n.u.	n.u.	n.u.	n.u.
SMV-Bergkamen	n.u.	n.u.	< 0.001 ²⁾	0.018	< 0.02

n.u.: nicht untersucht

1) Salz aus der Eindampfanlage

2) Schlacken-Kühlwasser

Tabelle 3.-6 : Zusammenstellung der Analyseergebnisse
für Summe der Tetrachlordibenzofurane

Probenahmestelle:	EGR-Staub Zykl.-St.	EGR-St. + Schlacke	Schlacke	Reingas- staub	Rück- st.aus Wäsche
	in ppb	in ppb	in ppb	in ng/m ³	in ppb
MVA-Bielefeld	7	2	n.u.	0.005	n.u.
MVA-Bonn	< 0.01	< 0.01	n.u.	n.u.	n.u.
MVA-Düsseldorf	0.3	n.u.	< 0.01	n.u.	n.u.
MVA-Essen	0.02	n.u.	< 0.01	n.u.	n.u.
MVA-Hagen	0.1	< 0.01	n.u.	n.u.	n.u.
MVA-Herten	1	0.04	n.u.	0.146	0.2
MVA-Iserlohn	9	1.4	n.u.	19.2	< 0.01 ¹⁾
MVA-Krefeld	< 0.01	< 0.01	n.u.	n.u.	n.u.
MVA-Leverkusen	< 0.01	< 0.01	n.u.	n.u.	n.u.
MVA-Oberhausen	< 0.02	n.u.	< 0.01	n.u.	n.u.
MVA-Solingen	0.05	0.05	n.u.	n.u.	n.u.
MVA-Wuppertal	0.1	0.1	n.u.	n.u.	n.u.
Schl.Verw.Hagen	n.u.	0.3	n.u.	n.u.	n.u.
SMV-Leverkusen	< 0.01	n.u.	< 0.01	0.12	< 0.001
RMV-Duisburg	0.4	n.u.	< 0.01	< 0.004	n.u.
KSV-Bochum	0.1	n.u.	n.u.	n.u.	n.u.
SMV-Bergkamen	n.u.	n.u.	< 0.001 ²⁾	0.75	< 0.02

n.u.: nicht untersucht

1) Salz aus Eindampfanlage

2) Schlacken-Kühlwasser

Tabelle 3.-7 : Zusammenstellung der Analyseergebnisse
für die Summe der polychlorierten Dibenzofurane (3-7)

Probenahmestelle:	EGR-Staub Zykl.-St.	EGR-St. + Schlacke	Schlacke	Reingas- staub	Rück- st.aus Wäsche
	in ppb	in ppb	in ppb	in ng/m ³	in ppb
MVA-Bielefeld	80	8	n.u.	0.05	n.u.
MVA-Bonn	1	0.04	n.u.	n.u.	n.u.
MVA-Düsseldorf	2.5	n.u.	<0.01	n.u.	n.u.
MVA-Essen	0.15 ²⁾	n.u.	<0.01	n.u.	n.u.
MVA-Hagen	7	0.07 ³⁾	n.u.	n.u.	n.u.
MVA-Herten	30	0.7	n.u.	0.25	0.6
MVA-Iserlohn	92	3.5	n.u.	17.2	<0.01 ¹⁾
MVA-Krefeld	1	< 0.01	n.u.	n.u.	n.u.
MVA-Leverkusen	4	1.5	n.u.	n.u.	n.u.
MVA-Oberhausen	14	n.u.	0.06	n.u.	n.u.
MVA-Solingen	4	1.6	n.u.	n.u.	n.u.
MVA-Wuppertal	7	1	n.u.	n.u.	n.u.
Schl.Verw.Hagen	n.u.	1.3	n.u.	n.u.	n.u.
SMV-Leverkusen	1.5	n.u.	1.5	1.04	<0.001
RMV-Duisburg	3.4	n.u.	<0.01	n.u.	n.u.
KSV-Bochum	0.5	n.u.	n.u.	n.u.	n.u.
SMV-Bergkamen	n.u.	n.u.	<0.001 ⁴⁾	13.9	<0.02

n.u.: nicht untersucht

1) Salz aus der Eindampfanlage

2) $\sum P$ (5-7) CDF

3) $\sum H$ (7) CDF

4) Schlacken-Kühlwasser

Tabelle 3.-8 : Zusammenstellung der Analysenergebnisse
für Oktachlordibenzofuran

Probenahmestelle:	EGR-Staub Zykl.-St.	EGR-St. + Schlacke	Schlacke	Reingas- staub	Rück- st.aus Wäsche
	in ppb	in ppb	in ppb	in ng/m ³	in ppb
MVA-Bielefeld	30	1	n.u.	$< 3 \cdot 10^{-3}$	n.u.
MVA-Bonn	0.2	1.3	n.u.	n.u.	n.u.
MVA-Düsseldorf	2	n.u.	0.01	n.u.	n.u.
MVA-Essen	0.03	n.u.	< 0.01	n.u.	n.u.
MVA-Hagen	8	0.2	n.u.	n.u.	n.u.
MVA-Herten	4	< 0.01	n.u.	0.108	0.1
MVA-Iserlohn	15	0.5	n.u.	41.3	< 0.02 ¹⁾
MVA-Krefeld	0.6	< 0.2	n.u.	n.u.	n.u.
MVA-Leverkusen	4	0.04	n.u.	n.u.	n.u.
MVA-Oberhausen	5	n.u.	0.04	n.u.	n.u.
MVA-Solingen	13	0.6	n.u.	n.u.	n.u.
MVA-Wuppertal	20	0.2	n.u.	n.u.	n.u.
Schl.Verw.Hagen	n.u.	1.5	n.u.	n.u.	n.u.
SMV-Leverkusen	0.5	n.u.	< 0.1	0.66	< 0.001
RMV-Duisburg	0.4	n.u.	< 0.05	n.u.	n.u.
KSV-Bochum	0.15	n.u.	n.u.	n.u.	n.u.
SMV-Bergkamen	n.u.	n.u.	0.001 ²⁾	< 0.15	< 0.02

n.u.: nicht untersucht

1) Salz aus der Eindampfanlage

2) Schlacken-Kühlwasser

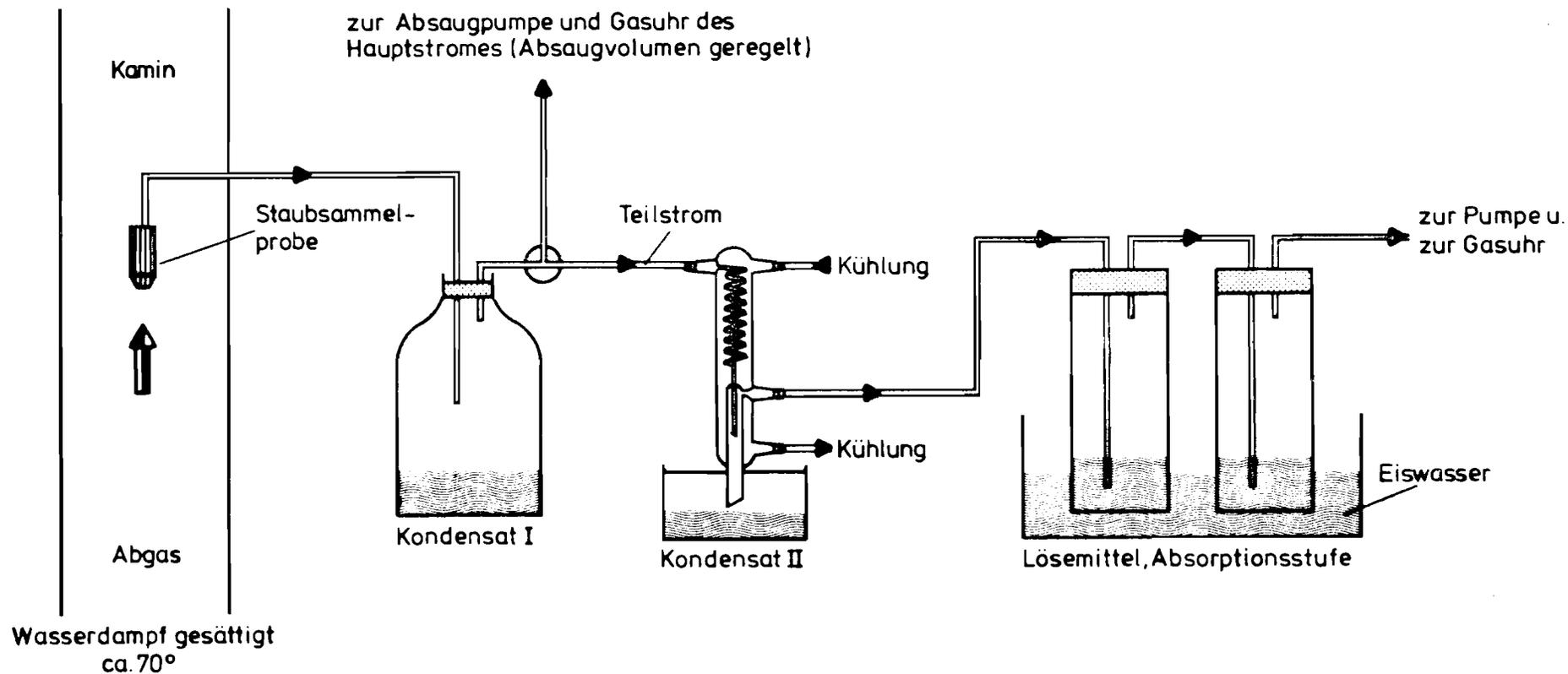
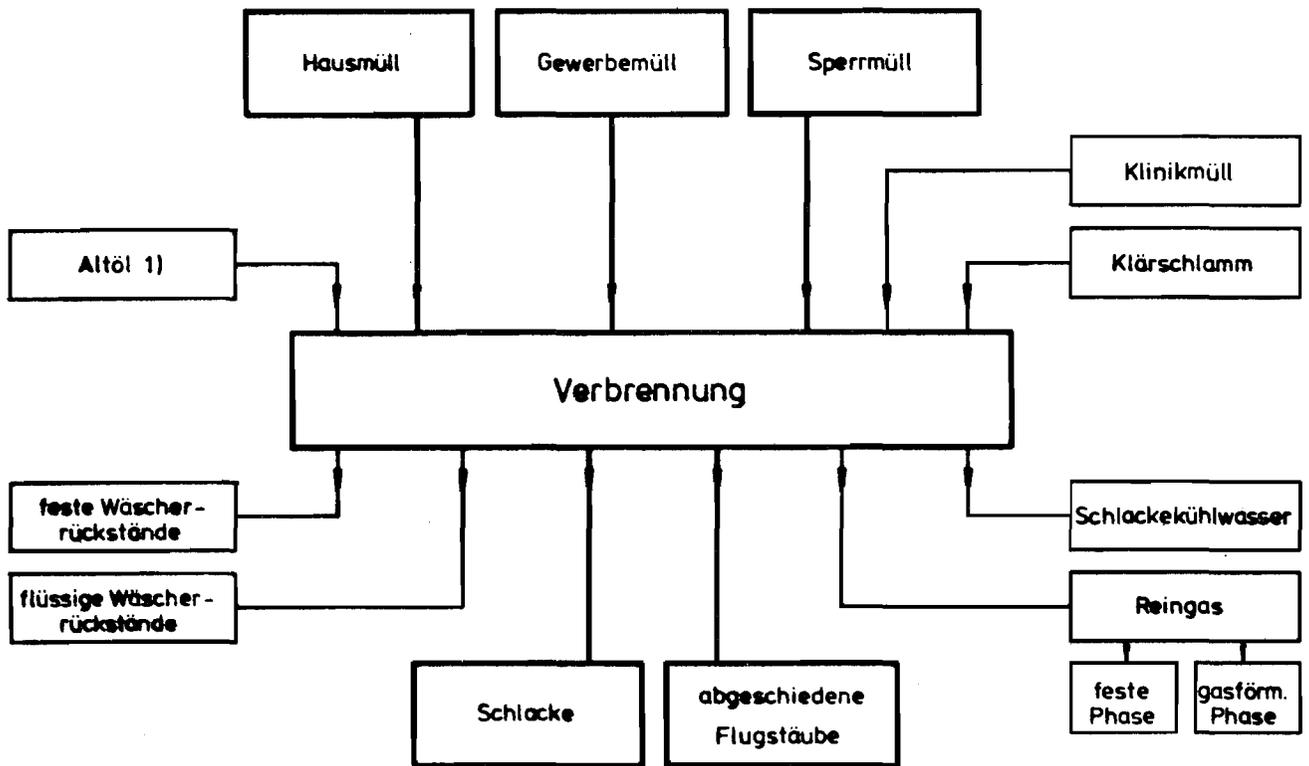
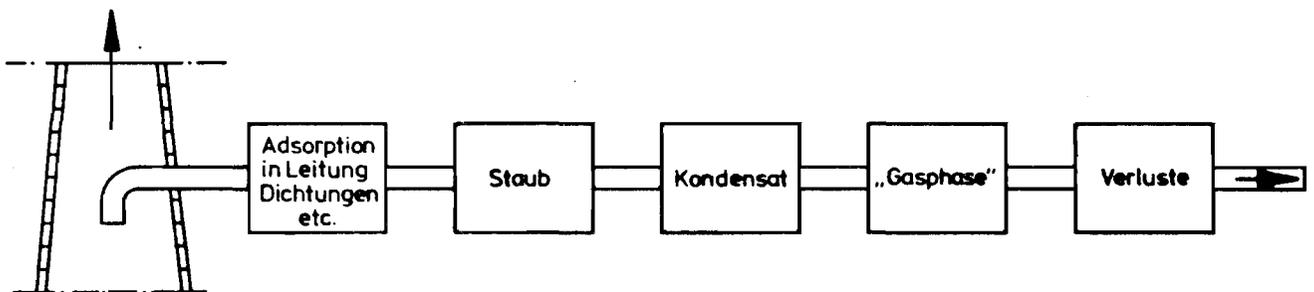


Abb. 2.-1: Schematische Darstellung der Probenahmeapparatur zur Erfassung der staubförmigen und "gasförmigen" Dioxine und Furane. Als Lösemittel in der Absorptionsstufe wurde Ethylenglykolmonomethyläther verwendet



- 1) 1. Einbringung als „unerkannte“ Gebinde
 2 als Brennstoff der Stützbrenner (z.B. in der Nachverbrennungszone)
 3 über den Müll vor der Verbrennung verteilt

Abb. 4.-1: Stoffströme einer Müllverbrennung



LIS (1979/80 - 84)	-	100%	-	-	?
EMPA (1982)	-	85%	5%	10%	?
Kanada ■ (1982)	-	51%	43%	6%	?
Ballschmitter ■■ (6/1984)	-	0,6 ÷ 37%	2,5 ÷ 88%	0 ÷ 97%	?

- Mittelwert aus 13 Messungen
 ■■ 4 Messungen

Abb. 4.-2: Schema einer Probenahme:
 prozentuale Aufteilung der jeweils gesamten
 wiedergefundenen 2,3,7,8-TCDD bzw. T4CDD-Mengen
 auf die einzelnen Abscheideelemente

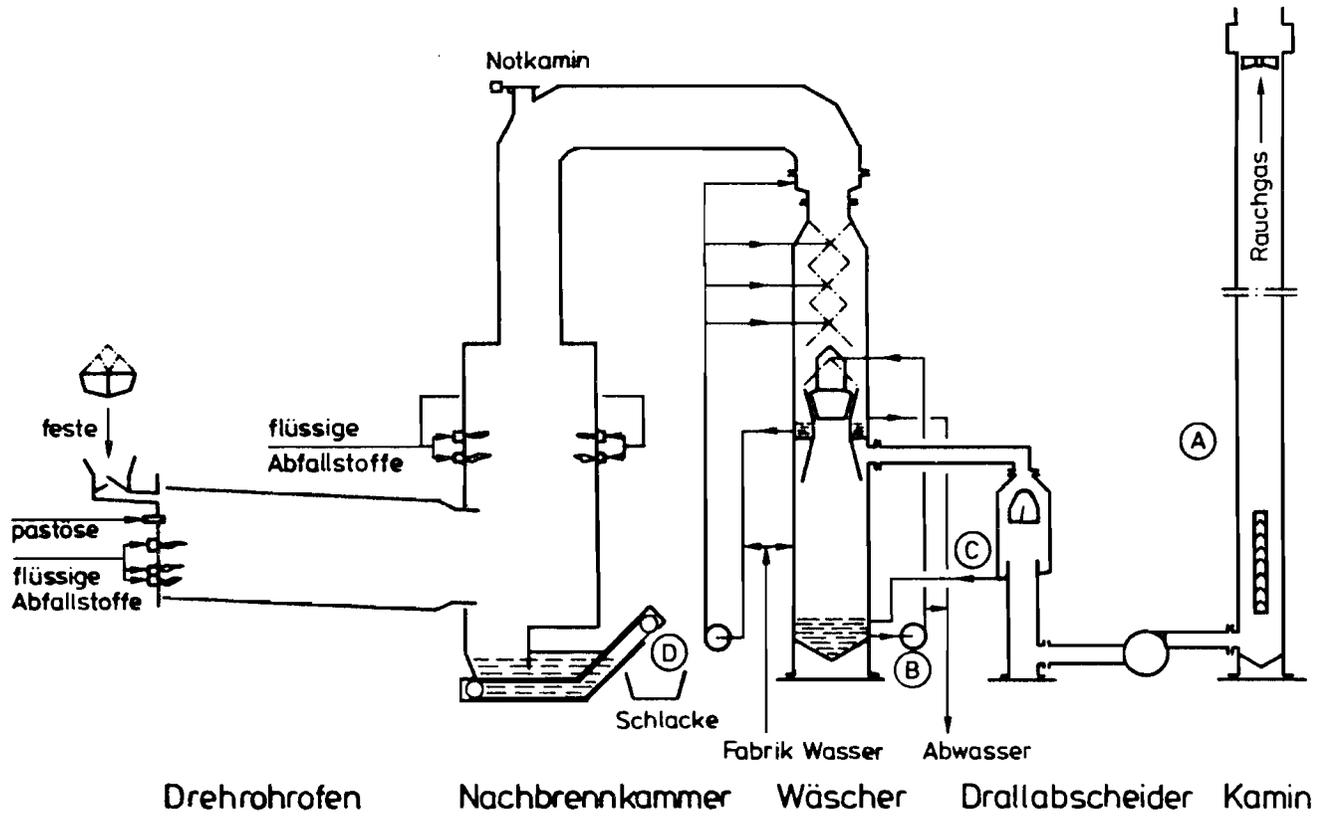


Abb. 5.-1: Schema der SMV-Schering

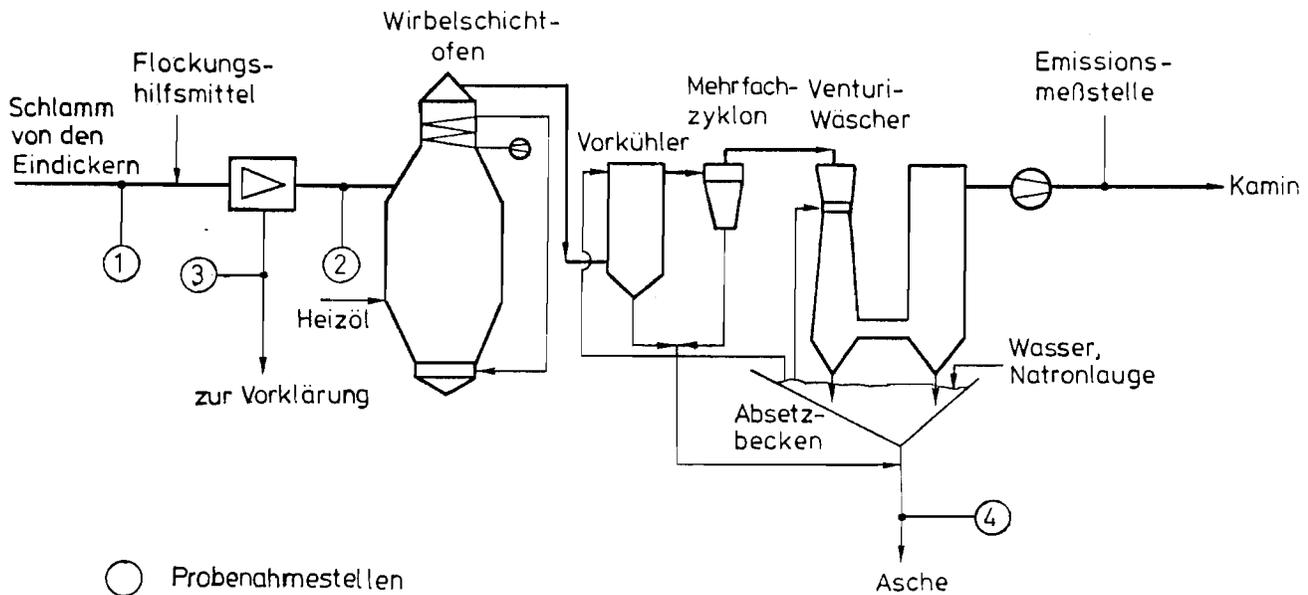
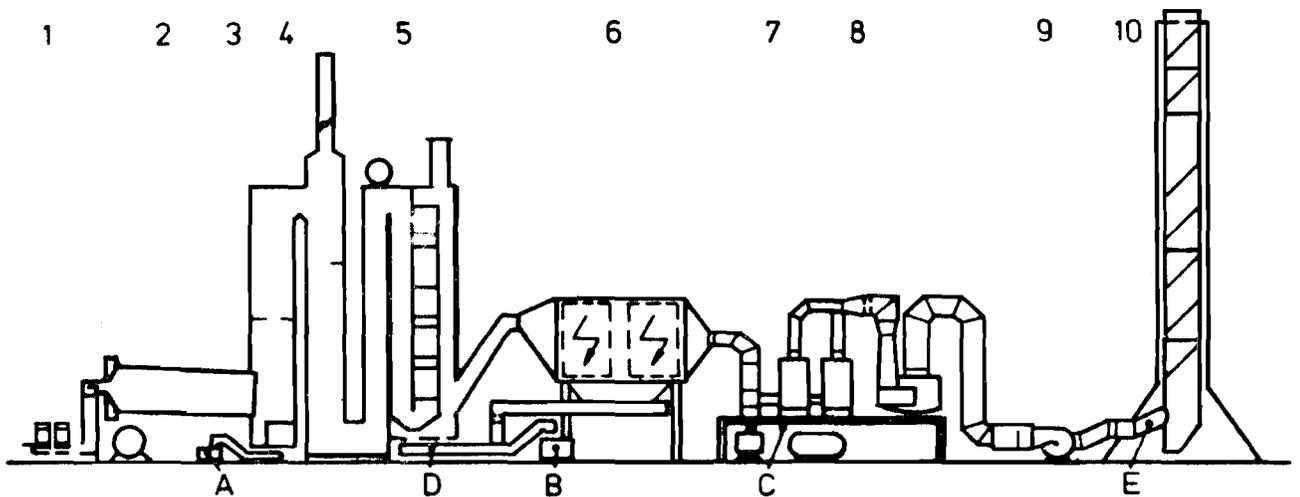


Abb. 5.-2: Schema der Klärschlammverbrennung Bochum-Ölbachtal



- | | |
|-------------------------------------|-----------------------------|
| 1 Gebindeaufgabe | 6 Elektrofilter |
| 2 Drehrohrofen | 7 Rauchgaswäsche (3-stufig) |
| 3 Brenner für flüssige Abfallstoffe | 8 Washwasseroxidation |
| 4 Nachbrennkammer mit Notkamin | 9 Saugzug mit Wärmetauscher |
| 5 Abhitzeessel | 10 Kamin (100 m) |

A - E Probenahmestellen während der LIS - Messung

Abb. 5.-3: Schema der SMV-Bayer-Leverkusen

T e x t a n h a n g

Stellungnahme des Medizinischen Instituts für Umwelthygiene der Universität Düsseldorf, zur Anfrage des Ministers für Arbeit, Gesundheit und Soziales des Landes Nordrhein-Westfalen vom 11.05.1984 über PCDD- und PCDF-Emissionen und Rückstände beim Betrieb der Müllverbrennungsanlage Iserlohn.

Polychlorierte Dibenzodioxine (PCDD) und polychlorierte Dibenzofurane (PCDF) sind niedermolekulare tricyclische Verbindungen mit sehr ähnlichen physikalischen und chemischen Eigenschaften. Von den insgesamt 75 chlorierten Dibenzodioxinen und 135 chlorierten Dibenzofuranen sind nur einige wenige in klassischen toxikologischen Studien untersucht worden, wobei die meisten Kenntnisse auf tierexperimentellen Untersuchungen mit 2,3,7,8-Tetrachlor-Dibenzodioxin (TCDD) basieren.

Bezüglich der Toxizität verhalten sich die einzelnen Isomere sehr unterschiedlich, und die Toxizität ist eng mit dem Chlorierungsgrad der Substanzen sowie mit der lateralen Position der Chlorsubstituenten an den Stellen 2,3,7,8 verknüpft. Dementsprechend hat das 2,3,7,8-Tetrachlor- und das 1,2,3,7,8-Pentachlor-Isomer des Dioxins die höchste akute Toxizität, während die Hexa- und Hepta-Chlor-Verbindungen ca. 20 bis 200fach weniger wirksam sind. Die Di- und Octa-Chlor-Isomere des Dioxins sind dagegen kaum giftig.

T i e r e x p e r i m e n t e l l e B e f u n d e

PCDD und PCDF kann über die Haut, den Verdauungstrakt und über die Atemwege in den Organismus eindringen. Daten über die inhalative Aufnahme sind nicht vorhanden. Wegen der geringen Flüchtigkeit solcher Verbindungen ist anzunehmen, daß eine inhalative Belastung vorwiegend über kontaminierte Stäube oder Aerosole erfolgt. PCDD's und PCDF's werden aufgrund ihrer hohen Lipidlöslichkeit über die Lunge gut resorbiert. Die Verfügbarkeit ist jedoch abhängig von der stofflichen Matrix, an die diese Substanzen adsorbiert sind. In den Lebern von Ratten, denen Flugasche aus einer Müllverbrennungsanlage bzw. Extrakte einer solchen Flugasche über das Futter verabreicht wurden, waren die Gehalte an PCDD's und PCDF's bei den Tieren, die mit der Flugasche gefüttert wurden, ca. 3 bis 5fach niedriger als bei den Tieren, die mit dem Extrakt behandelt wurden. Die Konzentration der chlorierten Penta- und Hexa-Isomere des Dibenzodioxins und Dibenzofurans war in den Lebern der mit Flugasche gefütterten Tiere um einen Faktor 10 bis 20 im Vergleich zu den Extrakt-behandelten Tieren reduziert.

Die Verteilung im Organismus erfolgt unabhängig vom Resorptionsweg, und eine Akkumulation findet in der Leber und im Fettgewebe statt. TCDD wird über die Galle, den Fäzes, den Urin und mit der Milch aus dem Körper eliminiert. Die täglich eliminierte Menge wird auf 1 bis 3 % der aufgenommenen Menge geschätzt. Im Organismus wird TCDD nur geringfügig metabolisiert, wobei die Metaboliten keine Toxizität besitzen. Die biologische Halbwertszeit von TCDD bei Ratten beträgt ca. drei Wochen.

A l l g e m e i n e r W i r k u n g s m e c h a n i s m u s

Der Wirkungsmechanismus von TCDD wird in Verbindung mit einem cytosolischen Rezeptor diskutiert, der sowohl für die Toxizität als auch für die Induktion Fremdstoff-aktivierender und -inaktivierender Enzyme verantwortlich gemacht wird.

A k u t e u n d s u b a k u t e T o x i z i t ä t

Hinsichtlich der letalen Potenz (LD 50) treten starke tierartliche Unterschiede auf (siehe Tabelle). Das Meerschweinchen reagiert sehr empfindlich gegenüber TCDD, während TCDD beim Hamster ca. 2000mal weniger toxisch wirkt. Typisch für eine TCDD-Intoxikation ist eine spezies-spezifische Latenzperiode vor dem Tod, der erst Wochen nach der Applikation des Schadstoffes eintritt. Die pathologischen Befunde sind bei den einzelnen Tierarten unterschiedlich stark ausgeprägt. Einheitlich wird eine Kachexie und Thymusatrophie festgestellt. Leberschäden wurden bei Ratten, Kaninchen, Mäusen und Hunden beobachtet, nicht aber bei Affen, Meerschweinchen und Hamstern. In subchronischen Studien an Ratten, denen eine tägliche Dosis von 1,0, 0,1, 0,01 und 0,001 μ TCDD/kg KGW über 13 Wochen (fünf Behandlungstage pro Woche) verabreicht wurde, wurden in den beiden höchsten Dosierungsgruppen Störungen des Fett-, Zucker- und Porphyrinstoffwechsels festgestellt. Ebenso zeigten die klinisch-chemischen Befunde eine Schädigung der Leber. Keine Veränderungen konnte bei den niederen Dosisgruppen beobachtet werden. Die histopathologischen Befunde an den Organen dieser Tiere waren streng mit den Ergebnissen der klinisch-chemischen Untersuchungen korreliert.

T e r a t o g e n e W i r k u n g

In einem Mehrgenerationsversuch an Ratten, die mit einer täglichen oralen Dosis von 0,1, 0,01 und 0,001 μ TCDD/kg KGW behandelt wurden, konnte eine Beeinträchtigung der Reproduktionskapazität nur bei der höchsten Dosierung festgestellt werden. Es trat eine Verminderung der Wurfzahl, eine Abnahme des Geburtsgewichtes und der neonatalen Überlebensrate sowie eine Störung der postnatalen Entwicklung der Nachkommen auf. Bei Rhesusaffen führten Konzentrationen von 50 bzw. 500 ng TCDD/kg im Futter zu einer Verminderung der Fruchtbarkeit, wobei bei der höchsten Konzentration noch allgemeintoxische Effekte auftraten. Ein "no adverse effect level" wurde in diesen Untersuchungen nicht definiert. Fetotoxische bzw. teratogene Wirkungen des TCDD's wurden an Ratten und Mäusen untersucht. Bei beiden Tierarten wurden unterhalb einer täglichen Dosis von 0,1 μ TCDD/kg KGW keine Wirkungen festgestellt. Bezüglich des teratogenen Potentials anderer PCDD's liegen nur einige Untersuchungen vor. Eine tägliche Dosis von 100 μ Hexa-CDD/kg KGW ergab noch eine erhöhte Inzidenz für Skelett- und Gewebsanomalien. Für das 2,7-Dichlor- und Octachlor-Dibenzodioxin konnten teratogene und embryotoxische Wirkungen bis zu einer Dosis von 100 mg/kg KGW und Tag nicht nachgewiesen werden.

M u t a g e n e W i r k u n g

Bezüglich der mutagenen Wirkung von TCDD gibt es einige positive Befunde. Untersuchungen mit bestimmten Salmonella-typhimurium-Stämmen deuteten auf eine mutagene Wirkung von TCDD hin. Diese Befunde konnten in späteren Untersuchungen nicht bestätigt werden. Cytogenetische Untersuchungen an Knochenmarkszellen von Ratten ergaben vermehrt Chromosomenbrüche, wobei der Mitoseindex unverändert war. Diese Untersuchungen wurden in einem Dosisbereich durchgeführt, bei dem auch bereits allgemeintoxische Effekte auftreten. Im Dominant-Letal-Test war TCDD negativ. TCDD wirkt höchstwahrscheinlich nicht oder nur schwach mutagen.

K a r z i n o g e n e W i r k u n g

Karzinogenitätsstudien an zwei verschiedenen Tierspezies (Ratte, Maus) ergaben eine erhöhte Inzidenz für präneoplastische Veränderungen und Tumoren ab einer täglichen Dosis von 0,1 und 0,01 μ TCDD/kg KGW. Bei Dosierungen von 0,001 bis 0,007 μ g TCDD/kg KGW konnte keine Erhöhung der Tumorraten festgestellt werden. Die Hexa-Isomere des Dioxins (ein Gemisch aus 1,2,3,6,7,8- und 1,2,3,7,8,9-HCDD) führten in hohen Dosierungen (0,71 μ g/kg KGW und Tag, männliche Tiere; 0,36 μ g/kg KGW und Tag weibliche Tiere) zu Lebertumoren. Bei einer Dosis von 0,18 μ g/kg KGW und Tag traten bei beiden Geschlechtern keine tumorösen Veränderungen mehr auf. Für das 2,7-DiCDD konnte bei Ratten keine Karzinogenität bis zu Konzentrationen von 10000 mg/kg im Futter festgestellt werden. Jedoch waren bei einem bestimmten Mäusestamm positive Befunde vorhanden. Für die übrigen chlorierten Dibenzodioxine sowie auch für die chlorierten Dibenzofurane sind keine chronischen Toxizitätsuntersuchungen vorhanden.

B e w e r t u n g d e r t i e r e x p e r i m e n t e l l e n B e f u n d e

Es wurde versucht, mit Hilfe bestimmter biochemischer Daten, Rückschlüsse auf die Toxizität von PCDD's und PCDF's zu ziehen. Inwieweit solche Korrelationen zulässig sind, ist noch nicht genügend abgeklärt. Ebensowenig besteht Klarheit über das karzinogene Potential von TCDD. Es gibt gewisse Hinweise, daß TCDD nicht als Tumoriator fungiert, sondern eher tumorpromovierende oder kokarzinogene Eigenschaften besitzt. Solche Stoffe bewirken höchstwahrscheinlich keine Effekte unterhalb des "no adverse effect levels", der bei Bewertung der tierexperimentellen Daten in einen Bereich von 0,001 bis 0,007 μ g/kg KGW und Tag für das 2,3,7,8-TCDD anzusetzen ist.

B e o b a c h t u n g e n a m M e n s c h e n

Beim Menschen sind toxische Wirkungen von TCDD auf die Haut, Augen, Nase, Mund, Rachen, Lunge, Leber, Milz, das gesamte Immunsystem und auf andere Organe beschrieben. Das klinische Bild läßt eine gewisse Vergleichbarkeit mit dem Vergiftungsbild beim Versuchstier erkennen. Die beobachteten Symptome sind jedoch

nicht charakteristisch, um ihre Ursache ausschließlich auf eine Exposition mit TCDD zu extrapolieren. Chlorakne wurde zuerst bei Arbeitern in der chemischen Industrie beobachtet. Sowohl Hautkontakt als auch die perorale Aufnahme verschiedener chlorierter, polycyclischer Verbindungen können zu ähnlichen Hautveränderungen führen. In Seveso wurden alle Fälle mit Chlorakne klinisch gründlich untersucht. Es gab keinen Hinweis auf pathologische Veränderungen der Leber, der Nieren, des Magen-Darm-Traktes, des peripheren Nervensystems, des Immunsystems und des Kohlehydrat- und Porphyrinstoffwechsels. Chlorakne ist wahrscheinlich beim Menschen ein sensitiver Indikator für eine Kontamination mit TCDD. Ebenso wurde auf teratogene Wirkungen beim Menschen geachtet. Es ergaben sich keine diesbezüglichen Hinweise, wenn auch aus Furcht vor Schäden die Anzahl an Schwangerschaftsabbrüchen relativ hoch war. Bei den kontaminierten Personen konnte keine Chromosomenschädigung in den peripheren Blutzellen nachgewiesen werden. Es gibt bis heute keine quantitativen Angaben über Expositionskonzentration und Aufnahme von TCDD beim Menschen.

A b s c h ä t z u n g d e r G e f ä h r d u n g

Die vorliegenden Meßergebnisse über den PCDD- und PCDF-Gehalt im Elektrofilterstaub, in Salzen aus Wäschern und in den Schlackenmischproben der Müllverbrennungsanlage Iserlohn können zur Abschätzung der potentiellen Belastung der Bevölkerung mit PCDD und PCDF nicht herangezogen werden. Es kann angenommen werden, daß diese Produkte bei sachgerechter Handhabung und Deponierung keine Gefährdung beinhalten. Hierbei muß sichergestellt werden, daß eine Einbringung dieser Stoffe in die Umwelt ausgeschlossen ist. Die für die Abschätzung erforderlichen Werte der Emission und Immissions liegen derzeit noch nicht vor. Es wurden daher die Daten der Meßergebnisse aus dem Jahre 1981 verwendet.

Aus diesen Daten errechnet sich bei sehr konservativer Betrachtungsweise eine maximal mögliche inhalative Aufnahme von 0,04 pg TCDD/kg KGW und Tag und von 0,4 pg Penta-TCDD/kg KGW und Tag für den Menschen. Diese Werte liegen drei bis vier Zehnerpotenzen unter dem aus Tierexperimenten ermittelten "no adverse effect level" von 1 ng TCDD/kg KGW und Tag. Auch die gefundenen Konzentrationen von Hexa-CDD und Hepta-CDD dürften aufgrund ihrer geringeren Toxizität ("no adverse effect level", Hexa-CDD 180 ng/kg KGW und Tag) diese Sicherheitsbreite nicht wesentlich verändern. Es kann daher davon ausgegangen werden, daß die derzeitigen Belastungsverhältnisse bezüglich der inhalativen Aufnahme von PCDD (nach Auskunft der Landesanstalt für Immissionsschutz in Essen sind Werte zu erwarten die niedriger als die Meßergebnisse von 1981 sind) im sicheren und unbedenklichen Bereich liegen.

Wesentlich problematischer ist die Risikoabschätzung hinsichtlich der oralen Belastung des Menschen über die Nahrungsmittel. Das vorhandene Datenmaterial über Dioxingehalte in Nahrungsmitteln reicht nicht aus, um eine generelle Aussage zu treffen. Nach Berechnungen des Schweizer Bundesamtes für Umweltschutz exi-

stiert für die maximal mögliche orale Belastung des Menschen aus Nahrungsmitteln, die ausschließlich in der Umgebung eines Dioxin-Emittenten (Müllverbrennungsanlage) gewonnen wurden, noch ein Sicherheitsfaktor von 180. Ähnliche Ergebnisse brachte auch eine Warenkorbanalyse, die vom Umweltbundesamt durchgeführt wurde. Die dort getroffene Feststellung, daß sich bei einem wöchentlichen Verzehr von 200 g Fisch aus stark Dioxin-kontaminierten Gewässern, die Sicherheitsbreite auf 3 verringern würde, ist sachlich nicht richtig. Eine derartige Reduzierung des Sicherheitsabstandes auf einen Faktor von 3 wäre nur bei täglichem Konsum von 200 g Fisch aus diesen Gewässern möglich. Im übrigen wurden die Berechnungen beider Institute auf der Basis "sogenannter TCDD-Äquivalente" erstellt. Eine solche Vereinfachung ist insbesondere dann als unzulässig anzusehen, wenn die Summe aller PCDD's und PCDF's in den Nahrungsmitteln auf die Toxizität des 2,3,7,8-TCDD bezogen wird, denn bis heute konnte 2,3,7,8-TCDD nur in geringsten Spuren in Lebensmitteln nachgewiesen werden. Die tatsächliche Sicherheitsbreite für das hochtoxische Tetra- und Penta-Isomer des Dioxins dürfte noch unterhalb des erwähnten Faktors von 180 liegen.

Zusammenfassung

Es kann festgestellt werden, daß durch die derzeitige PCDD-Emission der genannten Müllverbrennungsanlage ein zusätzliches Risiko aufgrund der vorhandenen Daten für die Bevölkerung nicht erkennbar ist. Eine potentielle Belastungsgruppe dürften die Beschäftigten der Anlage darstellen. Es wird vorgeschlagen, den Personenkreis, der mit den Rückständen aus der Anlage in Berührung kommen kann, medizinisch sorgfältig zu überwachen.

Tabelle

Akute orale Toxizität von 2,3,7,8-TCDD

Tierart	Dosis ($\mu\text{g}/\text{kg KGW}$)
Meerschweinchen	0,6-2,1
Kaninchen	115
Maus	114
Hund	300-3000
Affe	70 ?
Hamster	1000-5000

PCDD-Gehalte der Messungen vom Oktober 1981

Emission (g/m^3)	Immission	
	I1 (g/m^3)	I2 (g/m^3)
Tera-CDD $1,43 \times 10^{-8}$	$5,11 \times 10^{-14}$	$4,77 \times 10^{-13}$
Penta-CDD $3,50 \times 10^{-8}$	$1,25 \times 10^{-13}$	$1,17 \times 10^{-12}$
Hexa-CDD $28,5 \times 10^{-8}$	$1,02 \times 10^{-12}$	$9,50 \times 10^{-12}$
Hepta-CDD $38,1 \times 10^{-8}$	$1,36 \times 10^{-12}$	$1,27 \times 10^{-11}$
Octa-CDD $21,2 \times 10^{-8}$	$7,57 \times 10^{-13}$	$7,07 \times 10^{-12}$

Meßergebnisse der Analyse vom April 1984

(Telex Prof. BALLSCHMITER vom 27.4.1984)

Probe fii/1 Elektrofilterstaub

2,3,7,8-TCDD 0,075 ppb, 2,3,7,8-TCDF 1,2 ppb,
Octa-CDD 54 ppb, Octa-CDF 15 ppb,
Summe Tetra-CDD z ppb, Summe Tetra-CDF 9 ppb,
Summe PCDD (3-8) 177 ppb, Summe PCDF (3-8) 107 ppb

Probe W1/1 Salz aus Wäscher

2,3,7,8-Tetra-CDD kleiner als 0,012 ppb (Nachweisgrenze)
2,3,7,8-Tetra-CDF kleiner als 0,012 ppb
Octa-CDD 0,08 ppb, Octa-CDF kleiner als 0,012 ppb
Summe Tetra-CDD kleiner Nachweisgrenze
Summe Tetra-CDF kleiner Nachweisgrenze

Probe S11/2 Schlackenmischprobe

2,3,7,8-Tetra-CDD 0,013 ppb
2,3,7,8-Tetra-CDF 0,03 ppb
Octa-CDD 1,6 ppb, Octa-CDF 0,5 ppb
Summe Tetra-CDD 1 ppb, Summe Tetra-CDF 1,4 ppb
Summe PCDD (3-8) 7 ppb, Summe PCDF (3-8) 4 ppb

Probe Si/18 Schlackenmischprobe

Ist noch in der GC/MS-Auswertung
Der Gehalt an Octa-CDD beträgt 6 ppb

L i t e r a t u r

- [1] H. Poiger, Ch. Schlatter:
Animal toxicology of chlorinated dibenzo-p-dioxins.
Chemosphere 12, 453-462 (1983)
- [2] M. van den Berg, K. Olie, O. Hutzinger:
Uptake and selective retention in rats of orally
administered chlorinated dioxins and dibenzofurans
from fly-ash and fly-ash extract.
Chemosphere 12, 537-544 (1983)
- [3] K. Olie, M.V.D. Berg, O. Hutzinger:
Formation and fate of PCDD and PCDF from combustion
processes.
Chemosphere 12, 627-636 (1983).
- [4] G. May:
TCDD: A study of subjects 10 and 14 years after exposure.
Chemosphere 12, 771-778 (1983).
- [5] Umweltbelastung durch Dioxine und Furane
aus kommunalen Kehrichtverbrennungsanlagen.
Bundesamt für Umweltschutz Bern,
Schriftenreihe Umweltschutz Nr. 5 (1982).
- [6] Sachstand Dioxine.
Umweltbundesamt, April (1983).
- [7] R.D. Kimbrough:
Halogenated biphenyls, terphenyls, naphthalenes,
dibenzodioxins and related products.
Elsevier/North-Holland
Biomedical Press, Amsterdam, New York, Oxford (1980).
- [8] S. Safe:
2,3,7,8-TCDD- biochemical effects.
Chemosphere 12, 447-451 (1983).

Berichte der

LANDESANSTALT FÜR IMMISSIONSSCHUTZ DES LANDES NORDRHEIN-WESTFALEN, ESSEN

- LIS-Berichte -

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

- Berichte-Nr. 1: KRAUTSCHEID, S. und P. NEUTZ:
(vergriffen) LIDAR zur Fernüberwachung von Staubemissionen.
- Nachweis der Kalibrierfähigkeit eines LIDAR-Systems - (1978).
- Berichte-Nr. 2: BUCK, M.:
(vergriffen) Die Bedeutung unterschiedlicher Randbedingungen bei der Messung und Beurteilung der Luftqualität (1978).
- Berichte-Nr. 3: SCHEICH, G.:
(vergriffen) Entwicklung und Anwendung von Ausbreitungsmodellen und Luftüberwachungsprogramme in den USA (1979).
- Berichte-Nr. 4: SPLITTGERBER, H. und K.H. WIETLAKE:
(vergriffen) Ermittlung der Luftschalldämmung von Bauelementen für Industriebauten am Bau (1979).
- Berichte-Nr. 5: SPLITTGERBER, H.:
(vergriffen) Zur Problematik der Meßgrößen und Meßwerte bei Erschütterungsmissionen (1979).
- Berichte-Nr. 6: STRAUCH, H. und K.H. GOLDBERG:
(vergriffen) Ermittlung der Dämmwirkung von Dachentlüftern für Werkshallen im Einbauzustand unter Berücksichtigung der baulichen Nebenwege (1979).
- Berichte-Nr. 7: KRAUSE, G.M.H., B. PRINZ UND K. ADAMEK:
(vergriffen) Untersuchungen zur Anwendbarkeit der Falschfarbenfotografie für die Aufdeckung und Dokumentation von Immissionswirkungen auf Pflanzen (1980).
- Berichte-Nr. 8: WIETLAKE, K.H.:
(vergriffen) Erschütterungsminderung durch "Direktabfederung" von Schabotte-Schmiedehämmern (1980).
- Berichte-Nr. 9: STRAUCH, H.:
(vergriffen) Methoden zur Aufstellung von Lärminderungsplänen (1980).
- Berichte-Nr. 10: HILLEN, R.:
(vergriffen) Untersuchung zur flächenbezogenen Geräuschbelastungs-Kennzeichnung -Ziele, Methodik, Ergebnisse- (1980).
- Berichte-Nr. 11: MANNS, H., H. GIES und W. STRAMPLAT:
(vergriffen) Erprobung des Staub-Immissionsmeßgerätes FH62I für die kontinuierliche Bestimmung der Schwebstoffkonzentration in Luft (1980).
- Berichte-Nr. 12: GIEBEL, J.:
(vergriffen) Verhalten und Eigenschaften atmosphärischer Sperrschichten (1981).
- Berichte-Nr. 13: BRÖKER, G., H. GLIWA und E. MEURISCH:
Abscheidegrade von biologisch- und chemisch-aktiven Aggregaten zur Desodorierung osmogener Abluft von Tierkörperbeseitigungsanlagen (1981).

- Berichte-Nr. 14: BRANDT, C.J.:
(vergriffen) Untersuchungen über Wirkungen von Fluorwasserstoff auf Lolium Multiflorum und andere Nutzpflanzen (1981).
- Berichte-Nr. 15: WELZEL, K. und H.D. WINKLER:
(vergriffen) Emission und interner Kreislauf von Thallium bei einem Drehrohrofen mit Schwebegaswärmeaustauscher zur Herstellung von Portlandzementklinker unter Einsatz von Purpurerz als Eisenträger. - 1. Bericht - (1981).
- Berichte-Nr. 16: PRINZ, B. und E. KOCH:
Umweltpolitik und technologische Entwicklung in der VR China (1984).
- Berichte-Nr. 17: BRÖKER, G. und H. GLIWA:
Untersuchungen zu den Dioxin-Emissionen aus den kommunalen Hausmüllverbrennungsanlagen in Nordrhein-Westfalen (1982).
- Berichte-Nr. 18: BUCK, M., H. IXFELD und K. ELLERMANN:
Die Entwicklung der Immissionsbelastung in den letzten 15 Jahren in der Rhein-Ruhr-Region (1982).
- Berichte-Nr. 19: PFEFFER, H.U.:
Das Telemetrische Echtzeit-Mehrkomponenten-Erfassungssystem TEMES zur Immissionsüberwachung in Nordrhein-Westfalen (1982).
- Berichte-Nr. 20: BACH, R.W.:
(vergriffen) Über Schätzfunktionen zur Bestimmung hoher Quantile der Grundgesamtheit luftverunreinigender Schadstoffkonzentrationen aus Stichproben (1982).
- Berichte-Nr. 21: STRAUCH, H.:
(vergriffen) Hinweise zur Anwendung flächenbezogener Schalleistungspegel (1982).
- Berichte-Nr. 22: SPLITTGERBER, H.:
Verfahren zur Auswertung von Erschütterungsmessungen und zur Beurteilung von Erschütterungsmissionen (1982).
- Berichte-Nr. 23: KRAUSE, G.M.H.:
(vergriffen) Immissionswirkungen auf Pflanzen - Forschungsschwerpunkte in den Vereinigten Staaten von Amerika. Bericht über eine Reise in die USA und die Teilnahme am 13. Air Pollution Workshop in Ithaca, N. Y., in der Zeit vom 02.05.-24.05.1981 (1982).
- Berichte-Nr. 24: KÜLSKE, S.:
(vergriffen) Analyse der Periode sehr hoher lokaler Schadstoffbelastungen im Ruhrgebiet vom 15.01.1982 bis 20.01.1982 (1982).
- Berichte-Nr. 25: VAN HAUT, H. und G.H.M. KRAUSE:
(vergriffen) Wirkungen von Fluorwasserstoff-Immissionen auf die Vegetation (1982).
- Berichte-Nr. 26: KOCH, E., V. THIELE, J. GIEBEL, H. STRAUCH und P. ALTENBECK:
Empfehlungen für die problemgerechte Erstellung von Immissionsschutzgutachten in Bauleitplanverfahren (1982).
- Berichte-Nr. 27: MANNS, H., H. GIES und G. NITZ:
(vergriffen) Verbesserung der Zuverlässigkeit und Vergleichbarkeit von Messungen zur Ermittlung aromatischer Kohlenwasserstoffe in der Außenluft (1982).
- Berichte-Nr. 28: PRINZ, B., G.M.H. KRAUSE und H. STRATMANN:
(vergriffen) Vorläufiger Bericht der Landesanstalt für Immissionsschutz über Untersuchungen zur Aufklärung der Waldschäden in der Bundesrepublik Deutschland (1982).
- Berichte-Nr. 29: GIEBEL, J.:
(vergriffen) Untersuchungen über Zusammenhänge zwischen Sperrschichthöhen und Immissionsbelastung (1983).

- Berichte-Nr. 30: MANN, H. und H. GIES:
Ergebnisse der Laborprüfung und Optimierung des meßtechnischen Teiles der Ozon-
Meßplätze im Meßnetz LIMES-TEMES (1983).
- Berichte-Nr. 31: BEINE, H., R. SCHMIDT UND M. BUCK:
Ein Meßverfahren zur Bestimmung des Schwefelsäure- und Sulfatgehaltes in Luft
(1983).
- Berichte-Nr. 32: BEIER, R. und P. BRUCKMANN:
Messung und Analyse von Kohlenwasserstoff-Profilen im Rhein-Ruhrgebiet (1983).
- Berichte-Nr. 33: FRONZ, W.:
(vergriffen) Ermittlung von Verkehrsgeräusch-Immissionen
- zum tageszeitlichen Verlauf des Geräuschpegels und des Verkehrsaufkommens an
Bundes- und Sammelstraßen (1983).
- Berichte-Nr. 34: BRÖKER, G.:
Zusammenfassende Darstellung der Emissionssituation in Nordrhein-Westfalen und
der Bundesrepublik Deutschland für Stickstoffoxide (1983).
- Berichte-Nr. 35: PIORR, D. und R. HILLEN:
Veränderung akustischer Kenngrößen infolge der nächtlichen Abschaltung von
Lichtsignalanlagen (1983).
- Berichte-Nr. 36: BUCK, M., H. IXFELD und K. ELLERMANN:
Benzol-Immissionsmessungen im Lande Nordrhein-Westfalen (1983).
- Berichte-Nr. 37: BACH, R.-W. und H. STRATMANN:
Untersuchungen zur Bestimmung der Aufnahme rate des IRMA-Gerätes bei verschiedenen
Anströmverhältnissen (1983).
- Berichte-Nr. 38: WIETLAKE, K.H.:
Beurteilung und Minderung tieffrequenter Geräusche (1983).
- Berichte-Nr. 39: STRAUCH, H. und K. SCHWENGER:
Geräusche und Erschütterungen, verursacht durch elektrisch angetriebene
Wärmepumpen (1983).
- Berichte-Nr. 40: BRÖKER, G. und B. SCHILLING:
(vergriffen) Schwermetallemissionen bei der Verbrennung kommunaler Klärschlämme (1983).
- Berichte-Nr. 41: HILLEN, R.:
(vergriffen) Über Möglichkeiten zur Verbesserung der Qualität von Schießgeräuschmessungen im
Immissionsbereich (1983).
- Berichte-Nr. 42: KLEIN, M.:
(vergriffen) Untersuchung zur Schallausbreitung im Freien - Ziele, Physik der
Schallausbreitung, Vorgehensweise, Ergebnisse - (1983).
- Berichte-Nr. 43: PFEFFER, H.-U., S. KÜLSKE und R. BEIER:
Jahresbericht 1981 über die Luftqualität an Rhein und Ruhr.
Ergebnisse aus dem telemetrischen Immissionsmeßnetz TEMES in Nordrhein-Westfalen.
(1984)
- Berichte-Nr. 44: BUCK, M., H. IXFELD und R. BEIER:
Immissionsbelastung durch Fluor-Verbindungen in der Nachbarschaft der
Aluminiumhütte LMG in Essen. (1984).
- Berichte-Nr. 45: STRAUCH, H. und R. HILLEN:
Geräuschimmissionen in Großstädten; Flächenbezogene Kennzeichnung dieser
Geräuschimmissionen (1984).
- Berichte-Nr. 46: BUCK, M. und P. BRUCKMANN:
Air quality surveillance in the Federal Republic of Germany (1984).

- Berichte-Nr. 47: BEIER, R.:
Kohlenwasserstoffbelastung in Ahlen - eine statistische Analyse -. (1984)
- Berichte-Nr. 48: SCHADE, H.:
Prognose der Schadstoffemissionen aus Verbrennungsanlagen im Belastungsgebiet
Rheinschiene-Süd für die Jahre 1985 und 1990. (1984)
- Berichte-Nr. 49: STRATMANN, H.:
Wirkungen von Luftverunreinigungen auf die Vegetation.
Bewertung der Luftanalyse auf der Grundlage weiterentwickelter Dosis-
Wirkungsbeziehungen für Schwefeldioxid und Ozon zur Ursachenaufklärung der
neuartigen Waldschäden. (1984)
- Berichte-Nr. 50: GOLDBERG, K.H.:
Untersuchungen zu Schießlärmminderungen, dargestellt an Fallbeispielen. (1984)
- Berichte-Nr. 51: Messen und Beurteilen von Lichtimmissionen (1984).
- Berichte-Nr. 52: Pfeffer, H.-U.:
Qualitätssicherung in automatischen Immissionsmeßnetzen.
Teil 3: Ringversuche der staatlichen Immissions- Meß- und Erhebungsstellen in der
Bundesrepublik Deutschland (STIMES).
Ergebnisse für die Komponenten SO₂, NO_x, O₃ und CO. (1984).
- Berichte-Nr. 53: BEIER, R.:
Zur Planung und Auswertung von Immissionsmessungen gemäß TA-Luft 1983. (1985).

Anmerkung:

Die LIS-Berichte - auch die vergriffenen - stehen Interessenten in zahlreichen Universitäts- und Hochschulbibliotheken zur Ausleihe bzw. Einsichtnahme zur Verfügung.