

Karlheinz Ballschmiter
Reiner Bacher

Dioxine

Chemie, Analytik, Vorkommen,
Umweltverhalten und Toxikologie
der halogenierten Dibenzop-dioxine
und Dibenzofurane



Weinheim · New York
Basel · Cambridge · Tokyo

This Page Intentionally Left Blank

Ballschmitter/Bacher

Dioxine



Weitere umweltrelevante Bücher:

Hellmann, H.

Umweltanalytik von Kohlenwasserstoffen

1995. XI, 260 Seiten mit 183 Abbildungen und 39 Tabellen
Gebunden. ISBN 3-527-28750-7

Hübschmann, H.-J.

Handbuch der GC/MS. Grundlagen und Anwendung

1996. XVI, 586 Seiten mit 554 Abbildungen und 86 Tabellen
Gebunden. ISBN 3-527-28604-7

Matter, L. (Hrsg.)

Lebensmittel- und Umweltanalytik mit der Kapillar-GC

Tips, Tricks und Beispiele für die Praxis

1994. XIV, 178 Seiten mit 109 Abbildungen und 12 Tabellen
Broschur. ISBN 3-527-28595-4

© VCH Verlagsgesellschaft mbH, D-69451 Weinheim (Bundesrepublik Deutschland), 1996

Vertrieb:

VCH, Postfach 101161, D-69451 Weinheim (Bundesrepublik Deutschland)

Schweiz: VCH, Postfach, CH-4020 Basel (Schweiz)

United Kingdom und Irland: VCH (UK) Ltd., 8 Wellington Court, Cambridge CB1 1HZ (England)

USA und Canada: VCH, 333 7th Avenue, New York, NY 10001 (USA)

Japan: VCH, Eikow Building, 10-9 Hongo 1-chome, Bunkyo-ku, Tokyo 113 (Japan)

ISBN 3-527-28768-X

Karlheinz Ballschmiter
Reiner Bacher

Dioxine

Chemie, Analytik, Vorkommen,
Umweltverhalten und Toxikologie
der halogenierten Dibenzo-p-dioxine
und Dibenzofurane



Weinheim · New York
Basel · Cambridge · Tokyo

Prof. Dr. Karlheinz Ballschmiter
Dr. Reiner Bacher

Analytische Chemie und Umweltchemie
Universität Ulm
Postfach 4066
D-89030 Ulm

Das vorliegende Werk wurde sorgfältig erarbeitet. Dennoch übernehmen Autoren und Verlag für die Richtigkeit von Angaben, Hinweisen und Ratschlägen sowie für eventuelle Druckfehler keine Haftung.

Lektorat: Dr. Steffen Pauly, Cornelia Clauß
Herstellerische Betreuung: Claudia Grössl

Die Deutsche Bibliothek – CIP-Einheitsaufnahme

Ballschmiter, Karlheinz:

Dioxine : Chemie, Analytik, Vorkommen, Umweltverhalten
und Toxikologie der halogenierten Dibenzo-p-dioxine und
Dibenzofurane / Karlheinz Ballschmiter ; Reiner Bacher. –
Weinheim ; New York ; Basel ; Cambridge ; Tokyo : VCH, 1996
ISBN 3-527-28768-X
NE: Bacher, Reiner:

© VCH Verlagsgesellschaft mbH, D-69451 Weinheim (Bundesrepublik Deutschland), 1996

Gedruckt auf säurefreiem und chlorfrei gebleichtem Papier

Alle Rechte, insbesondere die der Übersetzung in andere Sprachen, vorbehalten. Kein Teil dieses Buches darf ohne schriftliche Genehmigung des Verlages in irgendeiner Form – durch Photokopie, Mikroverfilmung oder irgendein anderes Verfahren – reproduziert oder in eine von Maschinen, insbesondere von Datenverarbeitungsmaschinen, verwendbare Sprache übertragen oder übersetzt werden. Die Wiedergabe von Warenbezeichnungen, Handelsnamen oder sonstigen Kennzeichen in diesem Buch berechtigt nicht zu der Annahme, daß diese von jedermann frei benutzt werden dürfen. Vielmehr kann es sich auch dann um eingetragene Warenzeichen oder sonstige gesetzlich geschützte Kennzeichen handeln, wenn sie nicht eigens als solche markiert sind.

All rights reserved (including those of translation into other languages). No part of this book may be reproduced in any form – by photoprinting, microfilm, or any other means – nor transmitted or translated into a machine language without written permission from the publishers. Registered names, trademarks, etc. used in this book, even when not specifically marked as such, are not to be considered unprotected by law.

Satz: Mitterweger Werksatz GmbH, D-68739 Plankstadt

Druck: betz-druck GmbH, D-64291 Darmstadt

Bindung: Großbuchbinderei J. Schäffer, D-67269 Grünstadt

Printed in the Federal Republic of Germany

Geleitwort

Bis Anfang der 80er Jahre wurden die „Dioxine“ in der Öffentlichkeit meist nur in Verbindung mit einigen Unfällen der chemischen Industrie gebracht, bei denen Rückstände der Trichlorphenolproduktion infolge eines ungesteuerten Reaktionsablaufes freigesetzt wurden und Arbeiter an Chlorakne erkrankten. Der folgenschwerste Unfall dieser Art ereignete sich im Juli 1976 in der kleinen Stadt Icmesa in Oberitalien. Der Inhalt eines Trichlorphenolreaktors rieselte auf ein umliegendes Dorf mit Namen Seveso, wobei ca. 400 ha mit 2,3,7,8-TCDD verseucht wurden, das als Seveso-Dioxin von den insgesamt 210 Vertretern der polychlorierten Dibenzo-p-dioxine und Dibenzofurane traurige Berühmtheit erlangte. Aufgrund dieser Unfälle, ihrer hohen Giftigkeit und ihres breiten Wirkungsspektrums wurden die „Dioxine“ bei vielen Menschen zum Synonym für heimlich drohende Gefahren, die mit der Produktion von Stoffen verbunden sind.

Die Geschichte der Dioxine geht aber auch einher mit der Entwicklung analytischer Methodik. Diese Entwicklungen führten dazu, daß heute alle 210 Einzelverbindungen dieser Stoffgruppe nachgewiesen werden können, daß die Nachweisgrenze vom milligramm/kg (ppm)- in den nanogramm/kg (ppt)-Bereich und darunter verschoben wurde und damit das Analyseverfahren um 6–7 Größenordnungen empfindlicher wurde.

Am Lehrstuhl für Analytische Chemie und Umweltchemie in Ulm wurden im Jahr 1980 erstmals in Deutschland umfangreiche Dioxinmessungen an Abfallverbrennungsanlagen durchgeführt. Nichtzuletzt diese Arbeiten haben dazu geführt, daß durch die dabei gewonnenen wissenschaftlichen Erkenntnisse und betrieblichen Erfahrungen die Entwicklung und Anwendung von Minderungsmaßnahmen bei Abfallverbrennungsanlagen eingeleitet wurden. Umfangreiche Messungen, die in westlichen Industriestaaten in dieser Zeit durchgeführt wurden, zeigten auf, daß thermische Prozesse ebenso wie die großtechnische Produktion einiger chlororganischer Stoffe seit den 40er Jahren dieses Jahrhunderts zu einer ubiquitären Anreicherung dieser persistenten und bioakkumulierenden Stoffe im Boden, in den Sedimenten der Flüsse und Seen und in der Nahrungskette geführt haben.

Die in einigen Industriestaaten wie auch in Deutschland mit großem finanziellen Aufwand auferlegten Forschungsprogramme hatten u. a. zum Ziel, das von diesen Stoffen ausgehende breite Spektrum toxischer Wirkungen weiter zu erforschen, ebenso sollten die zahlreichen Dioxinquellen identifiziert und die Ausbreitung, der Abbau und der Verbleib der Dioxine in der Umwelt aufgezeigt werden. Überraschend war vor allem aber, daß einige Altlasten wie zum Beispiel die im Raum Rheinfelden auf industrielle Prozesse zu Beginn des großtechnischen Einsatzes der Chloralkalielektrolyse um die Jahrhundertwende zurückgehen.

Manch Außenstehender, aber auch direkt am Wissenschaftsgeschehen Beteiligten mag sich schon gefragt haben, ob der erhebliche Aufwand an Forschergeist und

finanziellen Mitteln für die Untersuchung einer einzigen Stoffgruppe gerechtfertigt war. Diese Frage ist um so mehr angebracht, als allein in Deutschland ca. 4600 Altstoffe mit mehr als 10 Jato vermarktet werden, die im Vergleich hierzu bisher nur unzureichend auf ihre Umweltauswirkungen untersucht wurden.

Ich bin aber überzeugt, daß die dargestellten profunden Kenntnisse der Chemie, der Analytik und des Umweltverhaltens der Dioxine auch auf andere Stoffe übertragen werden können. Eine aufmerksame Lektüre dieses auf dem neuesten Wissensstand beruhenden Dioxin-Standardwerks verdeutlicht, daß hier nicht nur die Dioxinproblematik sondern im Grunde die Chemie, die Umweltanalytik, die Ausbreitung und der Abbau aller persistenten und akkumulierenden Stoffe angesprochen ist. Viele Erkenntnisse, die in diesem Buch zusammengetragen wurden, sind von grundsätzlicher Bedeutung für die Bewertung umweltrelevanter und kritischer Stoffe, so daß das Buch in manchen Teilen als Leitfaden der Stoffbewertung dienen kann. Die Lektüre dieses Buches macht aber auch deutlich, daß unser Wissen zu den von Stoffen ausgehenden Risiken immer beschränkt bleiben wird.

Ein vorsorgender Umgang mit Stoffen ist immer kostengünstiger als eine nachträgliche Schadensbehebung. Wir sind mehr denn je zu einem nachhaltig umweltverträglichen Umgang mit Stoffen aufgerufen. Wie im Abschlußbericht der Enquete-Kommission des Deutschen Bundestages – Schutz des Menschen und der Umwelt – gefordert, müssen daher bei der Produktion und dem Umgang mit Stoffen alle Funktionen des Naturhaushalts, nicht zuletzt auch empfindlichere Regelungsfunktionen, berücksichtigt werden.

Berlin, Mai 1996

Horst Neidhard

Vorwort

Es ist als ein Phänomen anzusehen, daß nach 20 Jahren intensiver wissenschaftlicher Arbeit und Diskussion die „Dioxine“ zwar von den Medien weitgehend als „alte Nachricht“ behandelt werden, in der Wissenschaft aber immer noch Vertiefungen in bestimmten Fragestellungen möglich sind und es manchmal sogar Neues zu berichten gibt.

Wir haben uns bemüht, die Thematik „Dioxine“ möglichst ganzheitlich vorzustellen, da nur so die einzelnen Schwerpunkte ihre Stützung oder Relativierung durch andere Fragestellungen erhalten. Die einzelnen Kapitel enthalten jeweils Querverweise zu thematisch verwandten Gebieten, sie sind aber grundsätzlich inhaltlich eigenständig geschrieben, was notwendigerweise Wiederholungen nicht ganz vermeiden ließ.

Die sehr umfangreiche Primärliteratur wurde von uns kritisch gesichtet, wobei das Übersehen wichtiger Arbeiten uns nachgesehen werden sollte. Es entsprang keiner Absicht. Die zitierte Literatur ist entweder als exemplarisch für die angesprochene Fragestellung anzusehen oder erlaubt durch ihren referierenden Charakter den Einstieg in weitere Untersuchungsergebnisse.

Wir bedanken uns bei Dr. M. Swerev, Augsburg, und Dr. B. Schatowitz, Basel, für eine kritische Durchsicht des Manuskriptes. Frau E. Schlunck sei für die nie ermüdende Aufnahme von Korrekturen in das Manuskript gedankt. Herrn Dr. G. Kaiser, Ulm, danken wir für die Unterstützung bei der Optimierung der Abbildungen.

Ulm, Juli 1996

K. Ballschmiter
R. Bacher

Inhaltsverzeichnis

1	Dioxine als Umweltproblem – Eine Einführung	1
1.1	Dioxine als Umweltchemikalien	1
1.2	Bildung der Dioxine	3
1.3	Vorkommen und Wichtung des Vorkommens der Dioxine	4
1.4	Aktuelle Eintragspfade der Dioxine	6
1.5	Bromierte Dioxine und Dioxin-Analoga	9
1.6	Literatur	11
2	Molekülstrukturen und Nomenklatur	15
2.1	Einteilung der Substanzklassen	15
2.2	Nomenklatur	18
2.2.1	IUPAC-Nomenklatur	18
2.2.2	Verkürzte Schreibweisen	18
2.2.3	Systematische Nomenklatur in der Literatur	20
2.3	Literatur	26
3	Stoffeigenschaften der PXDD und PXDF	27
3.1	Physikalische und physikochemische Eigenschaften	27
3.1.1	Allgemeine Vorbemerkungen	27
3.1.2	Molekulargewichte	28
3.1.3	Schmelzpunkte und Siedepunkte	29
3.1.4	Dampfdruck	30
3.1.5	Wasserlöslichkeit	32
3.1.6	n-Octanol/Wasser-Verteilungskoeffizient (K_{ow}), Koeffizient für die Verteilung Wasser/Sediment (K_{oc}) und Biokonzentrationsfaktor (BCF) . .	35
3.1.7	Löslichkeit in organischen Lösungsmitteln	38
3.1.8	Henry-Konstante	39

3.1.9	Thermodynamische Daten	40
3.1.10	Literatur	43
3.2	Spektroskopische Eigenschaften	46
3.2.1	Allgemeines	46
3.2.2	Kernresonanz-(NMR)-Spektroskopie	46
3.2.3	UV-Spektroskopie	49
3.2.4	Infrarot-(IR)-Spektroskopie	50
3.2.5	Massenspektrometrie (MS)	54
3.2.6	Literatur	75
3.3	Moleküldaten	78
3.3.1	Daten zur Molekülstruktur	78
3.3.2	Weitere molekulare Parameter	79
3.3.3	Literatur	80
4	Bildung der PXDD und PXDF	81
4.1	Chemie der „kalten“ Bildung der PXDD und PXDF	81
4.1.1	Bildung durch chemische Reaktionen bei niedrigen Temperaturen ($< 300^{\circ}\text{C}$)	81
4.1.2	Bildung durch photochemische Reaktionen	82
4.1.3	Bildung durch industrielle Chlorierungs- und Bleichprozesse	85
4.1.4	Biochemische Bildung über enzymatische Reaktionen	88
4.1.5	Literatur	90
4.2	Chemie der thermischen Bildung der PXDD und PXDF	92
4.2.1	Allgemeine Reaktionsabläufe in der Chemie der unvollständigen Verbrennung	92
4.2.2	<i>De novo</i> -Synthese der PXDD und PXDF	95
4.2.3	Bildung von mit den Dioxinen strukturverwandten polyhalogenierten Aromaten im Rahmen der Chemie der unvollständigen Verbrennung. . .	107
4.2.4	Literatur	111
4.3	Darstellung von Referenzverbindungen	114
4.3.1	Allgemeine Vorbemerkungen	114
4.3.2	Synthesen von PXDD über Kondensationsreaktionen.	115
4.3.3	Synthesen von PXDF über Cyclisierungsreaktionen	117
4.3.4	Synthesen für PXDD/PXDF über Halogenierungs-, Dehalogenierungs- und Halogenaustauschreaktionen an den Grundgerüsten von Dibenzo-p-dioxin und Dibenzofuran	120
4.3.5	Literatur	126
4.4	Chemische und thermische Zersetzung von Dioxinen	128
4.4.1	Einleitung	128
4.4.2	Zersetzung von Dioxinen durch Säuren und Laugen	128
4.4.3	Zersetzung von Dioxinen durch Oxidations- und Reduktionsmittel	128

4.4.4	Zersetzung von Dioxinen durch Photolyse	129
4.4.5	Thermische Zersetzung / Maßnahmen zur Minderung der thermischen Bildung von Dioxinen	129
4.4.6	Literatur	132
5	Methodische Konzepte in der Analytik der PXDD und PXDF . .	135
5.1	Anforderungen an die Dioxin-Analytik	135
5.1.1	Der analytische Prozeß	135
5.1.2	Objektwahl/Probenahme	135
5.1.3	Vorgehensweise für die chemisch-analytische Bestimmung der Dioxine	136
5.1.4	Probenaufbereitung	137
5.1.5	Bestimmungsschritt	139
5.1.6	Nachweisgrenze	139
5.1.7	Beurteilung von Analyseergebnissen	140
5.1.8	Qualitätskontrolle und Qualitätssicherung	142
5.1.9	Literatur	143
5.2	Probenahme- und Probenvorbereitungstechniken	145
5.2.1	Probenahmetechniken für die Matrix Luft	145
5.2.2	Probenahme und Probenvorbereitung für Wasserproben	154
5.2.3	Probenahmetechniken für Böden und Sedimente	155
5.2.4	Probenahme von Bioproben	156
5.2.5	Literatur	156
5.3	Techniken der Probenvorbereitung und Extraktion	160
5.3.1	Einleitung	160
5.3.2	Probenvorbereitung und Durchführung der Flüssig/Flüssig-Extraktion . .	160
5.3.3	Probenvorbereitung und Durchführung der Fest/Flüssig-Extraktion . . .	162
5.3.4	Probenvorbereitung und Durchführung der Extraktion mit überkritischen Fluiden (SFE)	165
5.3.5	Literatur	167
5.4	Verfahren der Matrixabtrennung (Clean-up)	170
5.4.1	Einleitung	170
5.4.2	Allgemeine Verfahrensschritte im Clean-up	171
5.4.3	Flüssigchromatographische Verfahren zur Isolierung der PXDD/PXDF	172
5.4.4	HPLC der PXDD/PXDF	178
5.4.5	Clean-up Verfahren unter Einbeziehung von Verteilungsverfahren. . . .	179
5.4.6	Literatur	182
5.5	Methodenvorschläge für die Analyse der PXDD und PXDF	185
5.5.1	Offizielle Methodenvorschläge.	185
5.5.2	Darstellung ausgewählter Analysenmethoden	185
5.5.3	Literatur	193

6	Isomerenspezifische Trennung der PXDD und PXDF durch Kapillar-Gaschromatographie	195
6.1	Einführung	195
6.2	Wahl der Analysenbedingungen für die Kapillar-GC der PXDD und PXDF	197
6.2.1	Trennsäule	197
6.2.2	Injektionstechniken	201
6.2.3	Weitere typische Trenn- und Analysenbedingungen	203
6.2.4	Literatur	205
6.3	Selektivität der Trennung der PXDD und PXDF in der Kapillar-GC am Beispiel einiger ausgewählter Trennphasen	207
6.3.1	Einleitung	207
6.3.2	Trennung von Halogen-Homologengruppen der PXDD und PXDF	208
6.3.3	Isomerenspezifische Trennung der PXDD und PXDF	210
6.3.4	Strukturabhängigkeit der Retention	213
6.3.5	Literatur	222
7	Detektion und Quantifizierung der PXDD und PXDF	225
7.1	Charakteristik und Anwendungen verschiedener gaschromatographischer Detektionsverfahren	225
7.1.1	Detektion mit dem Flammenionisationsdetektor (GC/FID)	225
7.1.2	Detektion mit dem Elektroneneinfangdetektor (GC/ECD)	226
7.1.3	Detektion mit dem Atomemissionsdetektor (GC/AED)	227
7.1.4	Detektion mit Infrarot-Spektroskopie (GC/IR-Kopplung)	228
7.1.5	Massenspektrometrische Detektion (GC/MS)	229
7.1.6	Literatur	229
7.2	Qualitative und quantitative Bestimmung der PXDD und PXDF durch Kapillar-GC mit massenspektrometrischer Detektion	231
7.2.1	Einführung	231
7.2.2	Identifizierung der PXDD und PXDF mit GC/MS	232
7.2.3	Methodik der Quantifizierung der PXDD und PXDF mit GC/MS	234
7.2.4	Literatur	243
7.3	Quantitative Bestimmung der PXDD und PXDF durch nichtchromatographische Techniken	245
7.3.1	Ergebnisse mit verschiedenen analytischen Techniken	245
7.3.2	Literatur	246

8	Vorkommen der PXDD und PXDF	247
8.1	Quellen und Substanzmuster der PXDD und PXDF	247
8.1.1	Klassifizierungskriterien	247
8.1.2	Literatur	249
8.2	Industrielle Prozesse der Halogenchemie	249
8.2.1	Einführung	249
8.2.2	Chlorphenole	249
8.2.3	Chlorphenoxyessigsäuren und abgeleitete Produkte	251
8.2.4	Polychlorbiphenyle (PCB)	252
8.2.5	Verunreinigungen von PCDD/PCDF in weiteren chlororganischen Verbindungen.	254
8.2.6	Produktionsprozesse in der Zellstoff- und Papierindustrie unter Einsatz von Chlor	258
8.2.7	Produktion und Anwendung von Chlor	260
8.2.8	Reinigung von Textilien	260
8.2.9	Bromierte Flammschutzmittel	262
8.2.10	Literatur	265
8.3	Thermische Prozesse als Quellen für PXDD und PXDF	268
8.3.1	Einführung	268
8.3.2	Einträge aus Abfallverbrennungsanlagen	269
8.3.3	Klärschlammverbrennung im Wirbelschichtverfahren	273
8.3.4	Kraftwerke auf der Basis fossiler Brennstoffe	274
8.3.5	Primäre Metallerzeugung aus Erzen	275
8.3.6	Prozesse der sekundären Metallerzeugung und Metallrückgewinnung auf thermischer Basis.	277
8.3.7	Hausbrand-Feuerungen	278
8.3.8	Verbrennungsmotoren (Automobil bezogene Emissionen).	282
8.3.9	Kontaminationen durch Brände	284
8.3.10	Verbrennung von Naturstoffen („Biomass Burning“)	285
8.3.11	Literatur	286
8.4	Sekundäre Quellen – Sammlung eines primären Eintrages.	292
8.4.1	Vorkommen der PXDD und PXDF in Klärschlämmen	292
8.4.2	Kompost	297
8.4.3	Anwendung von Holzschutzmitteln in Innenräumen.	297
8.4.4	Altöle.	298
8.4.5	Altlasten	298
8.4.6	Literatur	298
8.5	Vorkommen der PXDD und PXDF in Umweltproben	301
8.5.1	Außenluft	301
8.5.2	Wasser und Sediment.	305
8.5.3	Boden	308
8.5.4	Vorkommen auf und in Pflanzen	310

8.5.5	Vorkommen in aquatischen und terrestrischen Organismen	312
8.5.6	Vorkommen in Humanproben	315
8.5.7	Vorkommen in Lebensmittelproben	321
8.5.8	Literatur	321
8.6	Bilanzierung des Gesamteintrages der PXDD und PXDF	326
8.6.1	Aktueller Sachstand	326
8.6.2	Literatur	328
9	Umweltverhalten der PXDD und PXDF	331
9.1	Einleitung	331
9.1.1	Dioxine als Umweltchemikalien	331
9.1.2	Literatur	332
9.2	Transformation unter Umweltbedingungen	333
9.2.1	Abiotischer Abbau: Transformation und Abbau durch Photolyse	333
9.2.2	Abiotischer Abbau: Transformation und Abbau durch Photoxidantien	336
9.2.3	Abiotischer Abbau: Hydrolyse	338
9.2.4	Biotischer Abbau: Transformation und Abbau durch Bakterien und Pilze	339
9.2.5	Biotischer Abbau: Transformation und Abbau in höheren Organismen	342
9.2.6	Literatur	343
9.3	Ausbreitung, Mobilität und Transformation der Dioxine in verschiedenen Umweltkompartimenten	347
9.3.1	Atmosphäre	347
9.3.2	Wasser und Sediment	352
9.3.3	Böden	353
9.3.4	Anreicherung in Biota	355
9.3.5	Modellrechnungen zur Verteilung in der Umwelt	358
9.3.6	Literatur	360
9.4	Trends in der zeitlichen Entwicklung der Rückstände an Dioxinen in Umweltproben	363
9.4.1	Ergebnisse neuerer Studien für verschiedene Matrices	363
9.4.2	Literatur	366
10	Mustererkennungsmethoden in der Analytik der PXDD und PXDF	367
10.1	Einleitung	367
10.2	Methoden zur Mustererkennung und Musterinterpretation	368
10.2.1	Transformation der Rohdaten	368
10.2.2	Ähnlichkeitskoeffizienten	368

10.2.3	Einfache Korrelationsanalyse	370
10.2.4	Multivariate Datenanalyse	370
10.2.5	Literatur	373
11	Toxikologische Eigenschaften der PXDD und PXDF	375
11.1	Einleitung	375
11.1.1	Bedeutung der toxikologischen Eigenschaften für die Dioxin-Diskussion.	375
11.1.2	Literatur	377
11.2	Vergleichende Bewertung der Toxizität der PXDD/PXDF	378
11.2.1	System der Toxizitätsäquivalentfaktoren.	378
11.2.2	Literatur	380
11.3	Toxikokinetik	381
11.3.1	Resorption und Verteilung	381
11.3.2	Metabolismus und Exkretion.	382
11.3.3	Literatur	383
11.4	Toxikodynamik – Wirkungsmechanismus	384
11.4.1	Einführung	384
11.4.2	Theorien zum Wirkungsmechanismus	384
11.4.3	Literatur	385
11.5	Toxikodynamik – Akute Toxizität	386
11.5.1	Ergebnisse aus tierexperimentellen Studien	386
11.5.2	Erfahrungen über akute Intoxikationen beim Menschen	387
11.5.3	Literatur	388
11.6	Toxikodynamik – Chronische Toxizität	389
11.6.1	Ergebnisse von tierexperimentellen und in vitro-Studien	389
11.6.2	Erfahrungen über chronische Intoxikationen beim Menschen	390
11.6.3	Literatur	391
11.7	Schlußfolgerungen	392
11.7.1	Empfehlungen für die tolerierbare Exposition des Menschen	392
11.7.2	Generelle Risikoabschätzung für Dioxine	392
11.7.3	Literatur	393
12	Gesetzliche Regelungen über PXDD und PXDF	395
12.1	Regelungen in der Bundesrepublik Deutschland	395
12.1.1	Chemikalienrecht	395
12.1.2	Gefahrgutbeförderungsrecht	398
12.1.3	Immissionsschutzrecht	399

12.1.4	Abfallrecht	401
12.1.5	Klärschlammverordnung.	401
12.1.6	Arbeitsschutzrecht	402
12.1.7	Weitere Empfehlungen.	402
12.1.8	Literatur	403
12.2	Regelungen in Europa	405
12.2.1	Richtlinien auf Länderebene und Empfehlungen der EU	405
12.2.2	Literatur	406
12.3	Regelungen außerhalb von Europa	407
12.3.1	Richtlinien in den Vereinigten Staaten.	407
12.3.2	Richtlinien in Japan.	408
12.3.3	Literatur	408
13	Umgang mit PXDD und PXDF	409
13.1	Praktische Umsetzung	409
13.1.1	Vorbemerkungen	409
13.1.2	Anforderungen an die Laboreinrichtung	409
13.1.3	Anforderungen an das Personal	411
13.1.4	Verhaltensrichtlinien für den Laborbetrieb	411
13.1.5	Kennzeichnungen	413
13.1.6	Literatur	414
Anhang A	415
1	Massentafeln der Molekülonen-Cluster der Substanzklassen der PXDD/PXDF	416
2	Charakteristische Indikatormassen und Intensitätsverhältnisse in EI-Massenspektren der PCDD/PCDF sowie PBDD/PBDF	422
3	Graphische Darstellung der Molekülonen-Cluster der Substanzklassen der PXDD/PXDF in EI-Massenspektren	430
Anhang B	431
1	Häufig benutzte Abkürzungen von Substanzklassen	432
2	Weitere, häufiger im Text und in der Literatur benutzte Abkürzungen	433
Anhang C	437
	Originaltext der EPA-Methode 8280	437
Sachregister	501

1 Dioxine als Umweltproblem – Eine Einführung

Selten hat eine Gruppe organischer Verbindungen solch eine wissenschaftspolitische und darüber hinaus wirtschaftliche Eigendynamik entfaltet wie die der „Dioxine“, zu denen man die 135 polychlorierten Dibenzofurane und 75 polychlorierten Dibenzop-dioxine allgemein zusammenfaßt. Das öffentliche Interesse an Vorkommen, Quellen, Belastungspfaden und möglichen Gesundheitsschäden, die den „Dioxinen“ zuzuschreiben sind, ist nach über einem Jahrzehnt intensiver Diskussion immer noch ausgeprägt. Weitreichende Konsequenzen in der Umweltpolitik sind mit diesen beiden Stoffgruppen verbunden. Zum Teil wurde mit der Stoffgruppe der „Dioxine“ aber auch eine Stellvertreter-Diskussion geführt. Es sollten und sollen z. B. bei der Frage nach dem Bau und dem Standort von Müllheizkraftwerken und der damit fast immer verbundenen Dioxin-Diskussion Ziele erreicht werden, die mit dem Vorkommen und den Eigenschaften der „Dioxine“ wenig zu tun haben. Das Wort „Dioxin“ steht in der Öffentlichkeit oft für chemische Schadstoffe ganz allgemein, wobei eine Gefährdung durch diese als sehr diffus und umgreifend empfunden wird und deshalb unter allen Umständen vermieden werden sollte.

1.1 Dioxine als Umweltchemikalien

Aufgrund seiner für ein chloriertes Oxaaren außergewöhnlich hohen Toxizität, die sich dazu noch in sehr unspezifischer Weise äußert (s. Kapitel 11), hat das 2,3,7,8-Tetrachlordibenzodioxin (TCDD, Seveso-Dioxin, Dioxin) seit fast zwei Jahrzehnten immer wieder Schlagzeilen gemacht. Das 2,3,7,8-Tetrachlor-dibenzo-p-dioxin wurde 1957 erstmals überhaupt in der chemischen Literatur beschrieben [Sandermann et al. 1957; Sandermann 1974, 1984]. Sandermann stieß bei seinen Arbeiten über Chlorphenol-Derivate als mögliche Holzschutzmittel unbeabsichtigt auf diese Verbindung. Bei dem Versuch, das durch Pyrolyse des Pentachlorphenols erhaltene Octachlordibenzo-p-dioxin durch Chlorierung des Dibenzop-dioxins auf einem unabhängigen Weg zu synthetisieren, blieb die Reaktion durch die Schwerlöslichkeit des 2,3,7,8-Tetrachlordibenzo-p-dioxins bei diesem Chlorierungsgrad stehen. Die außergewöhnliche Giftigkeit dieser Verbindung wurde unmittelbar erkannt und durch die Arbeiten des Dermatologen Schulz in der Literatur vorgestellt [Kimmig/Schulz 1957]. Neben dem 2,3,7,8-Tetrachlordibenzo-p-dioxin erwies sich im Tierversuch auch ein Trichlordibenzofurans als außerordentlich wirksam. Zur Zeit des Seveso-Unglücks im Jahre 1976 war die Giftigkeit der Dioxine allgemein bekannt [Kimmig/Schulz 1957; Sandermann 1974]. Über Fälle von Chlorakne durch Produkte, die bei der Chlorierung von Dibenzop-dioxin (Phenylendioxid) gebildet werden, wurde bereits 1914 in einer Dissertation an der Universität Leipzig berichtet.

Das 2,3,7,8-Tetrabromdibenzofuran wurde bereits 1941 als 2,3,6,7-Tetrabrombiphenylenoxid beschrieben [Yamashiro 1941]. Arbeiten über chlorierte und bromierte Dibenzo-p-dioxine (Diphenylendioxide) standen in Japan im Zusammenhang mit Untersuchungen über die Trilobin-Typ Alkaloide, die die Dibenzo-p-dioxin-Struktur enthalten [Tomita 1959].

Von den 210 chlorierten Dibenzo-p-dioxinen und Dibenzofuranen sind neben dem 2,3,7,8-Tetrachlor-dibenzo-p-dioxin (Dioxin, Seveso-Gift) weitere 16 Komponenten mit Chlorsubstituenten in 2,3,7,8-Stellung, die sogenannte „2,3,7,8-Klasse“, unter toxikologischen Gesichtspunkten besonders herausragend (s. Kapitel 11). Ihre Gehalte in Luft, Boden oder Nahrungsmittel werden in der Regel zu einem gewichteten Wert als sogenannte toxische Äquivalente (TEQ) zusammengefaßt [Futz et al. 1990; van Zorge et al. 1990] und damit einer entsprechenden Belastung durch das 2,3,7,8-Tetrachlor-dibenzo-p-dioxin allein gleichgestellt.

Von den Polychlor-dibenzo-p-dioxinen zählen zu der 2,3,7,8-Klasse das 2,3,7,8-Tetrachlordibenzo-p-dioxin (TCDD) sowie ein Pentachlor-, drei Hexachlor-, ein Heptachlor-dibenzo-p-dioxin und das Octachlordibenzo-p-dioxin. Von den Polychlor-dibenzofuranen rechnet man neben dem 2,3,7,8-Tetrachlordibenzofuran, zwei Pentachlor-, vier Hexachlor-, zwei Heptachlor-dibenzofurane und das Octachlordibenzofuran dazu [Römpp Lexikon: Umwelt 1993].

Die trotz ihrer deutlich geringeren Toxizität auch zur 2,3,7,8-Klasse gerechneten jeweiligen Octachlorverbindungen, OCDD und OCDF, dienen wegen ihres relativ leichten und sicheren Nachweises auch als Leitverbindungen für das Auftreten von PCDD und PCDF überhaupt. Sie können photochemisch zu den niederchlorierten Kongeneren umgewandelt werden, was aber nur bedingt zu einer Verstärkung einer Belastung in toxischer Hinsicht führen muß, da die Dechlorierung in der Regel bevorzugt in den 2,3,7,8-Positionen erfolgt. Die mono- bis trichlorierten Dibenzo-p-dioxine und Dibenzofurane werden nach allgemeiner Übereinkunft in ihrem Vorkommen toxikologisch nicht bewertet, obwohl z. B. für das 2,3,7-Trichlordibenzo-p-dioxin für die Maus eine vergleichbare LD_{50} vorliegt wie für das 2,3,7,8-Tetrachlordibenzofuran [Kociba 1987], einem der relevanteren Vertreter der 2,3,7,8-Klasse der Dioxine. Diese Konvention zeigt bereits die Ambivalenz der toxikologischen Bewertung der Dioxine auf, die für die Öffentlichkeit und damit für die umweltpolitische Einordnung der Dioxine allgemein die Argumente lieferte.

Neben den chlorierten Dibenzo-p-dioxinen und Dibenzofuranen haben durch die Anwendung bromierter Flammhemmmittel in vielen Bereichen des Einsatzes von Kunststoffen auch die bromierten und gemischt bromiert-chlorierten Verbindungen Aktualität in der „Dioxin-Diskussion“ erlangt. Die entsprechenden Fluor- und Jod-Verbindungen haben nur theoretisches Interesse gefunden. Fluor-substituierte Dioxine wurden als interne Standards anstelle der normalerweise verwendeten ^{13}C -Verbindungen als Standards für die Isotopenverdünnungsanalyse vorgeschlagen.

1.2 Bildung der Dioxine

Bei den Dioxinen – PXDD/PXDF (X = Brom, Chlor) – handelt es sich ganz allgemein um Substanzklassen, die keine praktische Verwendung finden und daher auch nicht gezielt von der chemischen Industrie produziert wurden. Als Begleitverbindungen bzw. Verunreinigungen im mg/kg-Bereich sind sie jedoch aufgrund ihrer hohen Bildungstendenz und Stabilität in zahlreichen brom- und chlorhaltigen organischen Chemikalien zu finden, vor allem dann, wenn Chlorphenole oder Chlorbenzole als Reaktionspartner eingesetzt werden [Gesellschaft Deutscher Chemiker 1986] (Tab. 1-1).

Ein weiterer großer Bereich der Bildung steht in Verbindung mit vielen thermischen Prozessen unter Einsatz von Chlor und Kohlenstoff als Reaktionspartner sowie chlorierten Verbindungen ganz allgemein ($T > 200\text{ °C}$, Pyrosynthese). Der dritte Bereich der Bildung von Dioxinen ist Teil der komplexen Chemie der unvollständigen Verbrennung bei Anwesenheit der Elemente Chlor bzw. Brom (de-novo-Synthese) [Bumb et al. 1980; Blümich 1990] (s. Abschnitt 4.2.2). 1978 wurde von Chemikern der Firma DOW Chemicals erstmals auf die bis dahin nicht bekannte Bildung von Dioxinen bei Verbrennungsprozessen aufmerksam gemacht: „Dioxins have been present since the advent of fire, says DOW“ [Smith 1978].

Tab. 1-1: Auswahl chemischer Produkte, in denen in der Vergangenheit PXDD/PXDF nachgewiesen wurden

Produkt	Verwendung	Bemerkungen
Chlorphenole und Pentachlorphenol als Na-Salz	Fungizide, Konservierung, (Holz Leder etc.)	Anwendung und Produktion von PCP in der BRD verboten
Chlorphenolester	Mineralölzusatz, Unkrautvernichtung	
Chlorphenoxyessigsäuren (2,4-D und 2,4,6-T)	Herbizid, Entlaubungsmittel	
Hexachlorophen	Konservierungsmittel in Körperpflegeprodukten	
Irgasan DP 300	Konservierungsmittel in Körperpflegeprodukten	
Hexachlorcyclohexan (BHC)	Insektizid	Lindan = gamma-Isomeres des HCH
Hexachlorbenzol, Chlorbenzole	Zwischenprodukt, Lösungsmittel	
Polychlorbiphenyle	Transformator- und Kondensatorfüllungen	Produktion verboten, Anwendung nur noch in geschlossenen Systemen, Entsorgung im Gange
Polybrombiphenyle Polybromdiphenylether	Flammschutzmittel	
Chloranil	Zwischenprodukt, Farbstoffe	

Zu beachten ist hierbei, daß bereits der normale Hausbrand unter Verwendung von Holz [Nestrick/Lamparski 1982; Bacher et al. 1992; Oehme/Müller 1995] und auch von Kohle [Swerev 1988; Harrad et al. 1991] wie die gewollt unvollständige Verbrennung von Tabak beim Rauchen [Schmid et al. 1985] zu einer Bildung und damit Emission von Dioxinen führt.

Die Bildung der Dioxine als Nachreaktion zur Verbrennung im Feuerraum liegt für Müllheizkraftwerke im Bereich von Mikrogramm pro verbrannter Tonne Kohlenstoff, d.h. die Verbrennung des organischen Materials erreicht einen Vollständigkeitsgrad von 1 zu 10¹².

Zur Pyrosynthese, d.h. thermischen Bildung, ist auch die Bildung der Dioxine bei der Rückgewinnung von Metallen (Eisen, Kupfer) aus organisch belasteten Sekundärrohstoffen zu rechnen (s. Abschnitt 8.3.6). Ein Sonderfall stellt das historische Röstreduktionsverfahren zur Kupfergewinnung dar, bei dem Koks als Zuschlag den sulfidischen Erzen zugesetzt wurde. Die angefallene Schlacke wurde lange unter der Bezeichnung „Kieselrot“ als Tennisbelag eingesetzt. Es enthält neben anderen hochchlorierten Verbindungen (z. B. Hexachlorbenzol und höher chlorierte Biphenyle (PCB)) auch ein typisches Dioxin-Muster vor allem an hochchlorierten Dibenzofuranen.

Bei der Aluminiumherstellung und speziell bei der Schrottverwertung in der Stahlindustrie wie auch beim Recycling von kupferhaltigen Kabelabfällen gelangen Kunststoffe wie PVC oder chlorhaltige Schneidöle u.ä. in die Schmelzmasse. Durch die hohen Temperaturen wird neben einem komplexen Muster chlorierter Verbindungen auch die Bildung der PCDD/PCDF beobachtet. Dieser Bildungsweg der PCDD/PCDF erweist sich vor allem im Hinblick auf die Belastung der Arbeitskräfte und die nähere Umgebung als ein Problem, da die Verarbeitung der Rohstoffe teilweise offen erfolgt und dabei leicht Staub- und Dampfemissionen entstehen [Landtag von Baden-Württemberg 1991]. Bei der Rückgewinnung von Metallen aus „Computerschrott“ ist gleichfalls die Bildung von PXDD/PXDF zu beachten.

1.3 Vorkommen und Wichtung des Vorkommens der Dioxine

Immer wieder ist das Vorkommen der Dioxine in der Öffentlichkeit intensiv bis heftig diskutiert worden. Der Bericht eines Untersuchungsausschusses des Landtags von Baden-Württemberg vom 25.1.1991 – „Gefahren durch Dioxine in Baden-Württemberg“ – geht auf die dort bekannt gewordenen Fälle detailliert ein [Landtag Baden-Württemberg 1991]. Das Umweltbundesamt Wien hat gleichfalls in einem ausführlichen Bericht die Belastungen der Umgebung einer Kupferschrottschmelze durch chlorierte Dioxine und Furane dokumentiert [Riss/Hagenmaier 1990].

Solche lokal stark erhöhten Vorkommen der PCDD/PCDF haben nach intensiven Diskussionen in der Öffentlichkeit zu allgemeinen behördlichen Maßnahmen im Rahmen von Handlungswerten geführt. Diese beinhalten im Sinne einer Vorsorge Anbaubeschränkungen oder Bodenaustausch beim Überschreiten bestimmter Gehalte ausgedrückt in Toxischen Äquivalenten (TEQ) (vgl. Tab. 12-2). Die Bestimmung von

Toxischen Äquivalenten als gewichtete Summe der 17 Komponenten der 2,3,7,8-Klasse wird dem Vorliegen von 2,3,7,8-Cl₄DD dabei gleichgestellt. Die Wichtungsfaktoren zur Umrechnung der Konzentrationen der einzelnen Kongenere eines komplexen Vorkommens der PCDD/PCDF in einen einzigen Belastungswert als sogenannte TCDD Äquivalente, d.h. „2,3,7,8-Cl₄DD“ Äquivalente (toxic equivalents, TEQ) haben sich in den letzten Jahren geändert bzw. wurden zur gleichen Zeit verschieden gehandhabt (s. Abschnitt 11.2). Seit 1993 werden fast ausschließlich nur noch die internationalen Toxizitätsäquivalentfaktoren (I-TEF) verwendet. Beim Vergleich von Gehalten, die in TCDD-Äquivalente (TEQ) als Nanogramm/kg angegeben sind, ist die mögliche unterschiedliche Wichtung der addierten Konzentrationen zu beachten und gegebenenfalls auf das I-TEF System umzurechnen.

Die Handlungswerte für Bodenbelastungen durch Dioxine sind weitgehend bei den Sanierungsarbeiten nach dem Seveso-Unglück entwickelt und von anderen Kommissionen übernommen worden. Seveso ist ein Vorort von Mailand, in dem in einer Tochterfirma des Hoffman-LaRoche Konzerns 1976 eine Reaktion zur Herstellung von 2,4,5-Trichlorphenol außer Kontrolle geriet und zu einer erheblichen Belastung des umliegenden Areals mit 2,3,7,8-Tetrachlordibenzo-p-dioxin führte [Koch/Vahrenholt 1978; Wipf/Schmid 1983]. Die Tab. 1-2 faßt die in Seveso in drei Zonen rings um den explodierten Reaktor gemessenen Gehalte an 2,3,7,8-Cl₄DD zusammen.

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

Tab. 1-2: Gehalte an 2,3,7,8-Tetrachlordibenzo-p-dioxin in Bodenproben im Bereich des Seveso-Unglücks. Die Zone R galt als unbelastete bzw. niedrig belastete Referenzzone [Wipf et al. 1982]

<i>Zone A:</i>	47 Hektar	736 Personen wurden evakuiert
2,3,7,8-Cl ₄ DD größer 15 Mikrogramm/m ² Bei Beprobung bis 7 cm Bodentiefe und eine Dichte des Bodens von d = 1,4 g/cm ³ ergibt das einen Gehalt von: 150 ng 2,3,7,8-Cl ₄ DD/kg (Maximalwerte lagen bei 200 000 ng 2,3,7,8-Cl ₄ DD/kg.)		
<i>Zone B:</i>	269,4 Hektar	4 699 Einwohner wurden ärztlich überwacht
2,3,7,8-Cl ₄ DD: 5 – 15 Mikrogramm/m ² Bei Beprobung bis 7 cm Bodentiefe (d = 1,4 g/cm ³) ergibt das einen Gehalt von: 50 – 150 ng 2,3,7,8-Cl ₄ DD/kg		
<i>Zone R:</i>	1 430 Hektar	31 800 Einwohner
2,3,7,8-Cl ₄ DD kleiner 5 Mikrogramm/m ² Bei Beprobung bis 7 cm Bodentiefe (d = 1,4 g/cm ³) ergibt das einen Gehalt von: kleiner 50 ng 2,3,7,8-Cl ₄ DD/kg		

Das Verfahren, eine komplexe Vielstoff-Belastung durch Äquivalentfaktoren addierbar zu machen, ist auch auf die in ihrer Struktur und Wirkung den Dioxinen vergleichbaren, in 2,6-Stellung nicht substituierten, mono- und di-substituierten sogenannten co-planaren polychlorierten Biphenyle (PCB) und auch auf polychlorierten Diphenylether (PCDE) übertragen worden. Für 13 Kongenere der insgesamt 209 möglichen PCBs wurden auf das 2,3,7,8-Tetrachlor-dibenzo-p-dioxin gleich 1 bezogene Toxizitätsäquivalentfaktoren (TEF) von einer Kommission der WHO-ECEH und dem ICPS erstellt [Ahlborg et al. 1994]. Das PCB Kongener 126 (3,3',4,4',5 – Pentachlorbiphenyl) hat dabei mit 0.1 den höchsten Wert erhalten und entspricht damit mit seinem Wert des I-TEF dem 2,3,7,8-Tetrachlordibenzofuran (s. Abschnitt 11.2). Das System der TCDD-Äquivalente bekommt dadurch einen Stellenwert, der sich von seiner ursprünglichen Zuordnung zur Gruppe der Dioxine fast lösen könnte. Weitere Gruppen polychlorierter Verbindungen, wie z.B. spezifische Kongenere der polychlorierten Naphthaline und insbesondere der Dioxin-Analoga, könnten in das System aufgenommen werden.

Der analytisch-chemische Aufwand zur Bestimmung solcher komplexen Belastungen erhöht sich deutlich, wenn auch die gesamte „2,3,7,8“-Klasse der Brom- und Brom/Chlor-dibenzo-p-dioxine und -dibenzofurane neben den chlorierten Verbindungen zur Berechnung eines TEQ-Wertes als Zusammenfassung einer Belastung zu bestimmen wäre. Dieser Ansatz ist objektiv sicher gerechtfertigt, wurde aber bisher nur sehr begrenzt in Regulierungen aufgenommen. Die Besonderheit der „2,3,7,8“-Substitution weisen 421 Verbindungen der tetra- bis hexahalogenierten Verbindungen (Halogen = Brom, Chlor) auf. Zur Zeit gehen die meisten Verbindungen der 2,3,7,8-Klasse der Brom- und alle der Brom/Chlor-dibenzo-p-dioxine und -dibenzofurane trotz der mit den chlorierten Dioxinen vergleichbaren Toxizität mit dem Wert Null in die Berechnung des TEQ-Wertes ein.

Es stellt sich immer eine stark emotionale Komponente ein, wenn gewichtete Gehalte von Dioxinen in Bodenproben den 2,3,7,8-Tetrachlordibenzo-p-dioxin Werten um den Unglücksort in Seveso gleichgestellt werden. „Seveso ist überall“ steht hierfür als Schlagwort. Darüber hinaus werden Dioxine generell mit den Entlaubungsaktionen der US Armee im Vietnam Krieg verbunden und als Chemiewaffen verstanden. Dort wurden u.a. für das Offenlegen von Dschungelgebieten Gemische von Chlor-phenoxy-carbonsäure-Herbiziden (Agent Orange) eingesetzt [Gough 1985]. Für die 2,4,5-Trichlor-phenoxy-carbonsäure (2,4,5-T) und ihre Derivate galt in Deutschland lange ein Grenzwert für das 2,3,7,8-Tetrachlor-dibenzo-p-dioxin als Verunreinigung in diesem Wirkstoff von 10 mg/kg (10 ppm). Dieser Wert wurde laufend zurückgesetzt, bis dem Herbizid 2,4,5-T die Zulassung nicht erneuert wurde und es damit vom Markt genommen werden mußte.

1.4 Aktuelle Eintragspfade der Dioxine

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

Tab. 1-3: Bilanzierung der jährlichen Quellenstärke an PCDD/PCDF in TEQ nach BGA, für Deutschland – (alte Bundesländer), Stand 1990 [Neidhard 1990]

Quelle	Menge in kg TEQ/Jahr
MVA-Reingas	0.4
MVA feste Rückstände	3.1
Klinikmüllverbrennung	0.002
Sondermüllverbrennung – Reingas	0.001
Kfz-Abgase	0.05
Zellstoff – Papierbleiche	keine Angaben
Metallrecycling (geschätzt)	3.5
weitere thermische Quellen (geschätzt)	7
Produktion/Verwendung von PCP	1.3
Produktion/Verwendung von PCB	3.5

Verordnung in der Fassung vom 15.07.1994 erweiterte die Zahl der regulierten Kongeneren auf 25, wovon erstmals 8 bromierte Dioxine sind, die restlichen 17 Kongenere sind die chlorierten Dioxine der 2,3,7,8-Klasse. Die Verordnung setzte auch neue, differenzierte Grenzkonzentrationen für Produkte fest (s. Abschnitt 12.1).

Bei den Müllverbrennungsanlagen wird durch den Grenzwert von 0.1 ng I-TEQ/Nm³ als Emission im Reingas mittelfristig eine Erniedrigung um den Faktor 50 bis 100 des Eintrages über die Luft gegenüber den Emissionen in den achtziger Jahren zu erwarten sein. Ebenso hat durch das Verbot von verbleitem Benzin ab 1991 in der Bundesrepublik eine drastische Reduzierung des Eintrags durch den Kraftfahrzeugverkehr eingesetzt. 1988 betrug der Verbrauch an verbleitem Kraftstoff in der damaligen Bundesrepublik noch ca. 14.5 Mio. Tonnen.

Eine zusammenfassende Abschätzung der 1990 bekannten Beiträge einzelner Quellen zur PCDD/PCDF Gesamtbelastung wurde vom Umweltbundesamt Berlin entsprechend Tab. 1-3 angegeben. Bei diesen Angaben wurden definitionsgemäß nur die 2,3,7,8-substituierten Chlor-Derivate (PCDD/PCDF) berücksichtigt. Nicht enthalten sind auch die der Stahlherstellung zuzurechnenden Emissionen, die erst 1993 in ihrem nicht unerheblichen Ausmaß bekannt wurden [Ministerium für Umwelt Raumordnung und Landwirtschaft des Landes NRW 1993; Gudenau 1994; Lahl 1994].

Im Gegensatz zu den Dioxin-Emissionen aus Müllheizkraftwerken, die mit großer öffentlicher Anteilnahme diskutiert wurden, sind Emissionen aus der Stahlherstellung, aus dem Recycling-Bereich sowie aus verkehrsbedingten Quellen (Tab. 1-4) [Buchert/Ballschmiter 1986; Ballschmiter et al. 1986; Marklund et al. 1987; Bruckmann/Hackhe 1987; Rappe et al. 1988; Smith et al. 1990; Marklund et al. 1990; Ballschmiter et al. 1990; Schwind et al. 1991] sehr viel rationaler aufgenommen worden.

Über die Gesamtemissionen an PXDD/PXDF unter Einbeziehung der bromierten und gemischt halogenierten Kongenere in kg TEQ/Jahr liegen keine Daten vor.

Für den Großraum Berlin ist im Jahr 1991 ein Überblick über die Dioxinmissionen erstellt worden [Jäger et al. 1991]. Dieser Bericht ergibt für ein für eine Großstadt typisches Bild und zeigt auch die Möglichkeiten und Grenzen von Maßnahmen zur Emissionsminderung auf. Interessant ist auch, daß 1988 die Streubreite der Dioxinbelastung der Muttermilch für die in Berlin gesammelten Proben nahezu identisch mit

Tab. 1-4: 2,3,7,8-Kongenere der PCDD/PCDF in Abluft Elbtunnel/Oströhre (HH) (Januar 1986), Luft auf Parkplatz neben Autobahn (HH-Schmelzen) in fg/m^3 und in der Nähe der Kreuzung zweier Highways als Jahresmittelwert gesammelten Luftstaubproben: St. Louis (1978), SRM 1648 (1.23 μg I-TEQ/kg), Washington (1982), SRM 1649 (0.69 μg I-TEQ/kg) in ng/kg

		Tunnel fg/m^3 (n = 2)	Parkplatz Autobahn fg/m^3	SRM ng/kg 1648	1649	
<i>Furane</i>						
1.	F 135	1,2,3,4,6,7,8,9-Cl ₈ DF	1 300	500	300	3 000
2.	F 131 ^{a)}	1,2,3,4,6,7,8-Cl ₇ DF	1 050	400	6 400	5 000
3.	F 118 ^{b)}	1,2,3,4,7,8-Cl ₆ DF	195	< 30	900	300
4.	F 130	2,3,4,6,7,8-Cl ₆ DF	80	< 40	700	300
5.	F 121	1,2,3,6,7,8-Cl ₆ DF	160	120	700	300
6.	F 114	2,3,4,7,8-Cl ₅ DF	90	< 30	600	200
7.	F 83	2,3,7,8-Cl ₄ DF	450	40	400	100
8.	F 134	1,2,3,4,7,8,9-Cl ₇ DF	< 50	< 40	400	200
9.	F 94 ^{c)}	1,2,3,7,8-Cl ₅ DF	380	60	300	100
10.	F 124	1,2,3,7,8,9-Cl ₆ DF	< 50	< 40	50	< 50
<i>Dioxine</i>						
11.	D 48	2,3,7,8-Cl ₄ DD	30	< 20	50	10
12.	D 54	1,2,3,7,8-Cl ₅ DD	290	< 40	40	100
13.	D 66	1,2,4,7,8-Cl ₆ DD	270	60	200	200
14.	D 70	1,2,3,7,8,9-Cl ₆ DD	300	< 40	400	300
15.	D 67	1,2,3,6,7,8-Cl ₆ DD	930	90	500	400
16.	D 73 ^{a)}	1,2,3,4,6,7,9-Cl ₇ DD	1 700	1 150	1 400	1 100
17.	D 75	1,2,3,4,6,7,8,9-Cl ₈ DD	6 350	2 900	18 500	17 500

a) 2/3 Anteil an Cl₇DF bzw. 1/2 Anteil an Cl₇DD

b) nicht getrennt von 1,2,3,4,7,9-Cl₆DF

c) nicht getrennt von 1,2,3,4,8-Cl₅DF

der im übrigen Bundesgebiet war. Insgesamt spielt für die tägliche unmittelbare Aufnahme der Dioxine der Luftpfad eine untergeordnete Rolle, wie schon 1987 eine Marktkorbanalyse des Bundesgesundheitsamtes Berlin aufzeigte (Tab. 1-5). Von anderer Seite sind entsprechende Untersuchungen mit dem gleichen Ergebnis berichtet worden.

Die Aufnahme durch die Nahrung beträgt 1.3 pg TEQ(BGA)/ kg Körpergewicht und Tag bei Annahme eines mittleren Körpergewichts von 75 kg . Als akzeptierbarer TDI-Wert gilt für Erwachsene in Deutschland zur Zeit ein Wert von 1 pg TEQ/ kg Körpergewicht und Tag. In belasteter Außenluft kann von einer zusätzlichen Aufnahme von 0.03 pg I-TEQ/ kg Körpergewicht und Tag durch die Atemluft ausgegangen werden.

Unabhängig von der täglichen Aufnahme durch die Nahrung bleibt das grundsätzliche Problem, aus welchen Quellen und auf welchem Wege die Dioxin-Belastung in die Nahrung gelangt ist oder noch immer gelangt. Als schwerabbaubare Verbindungen, die dazu auch ein hohes Bioakkumulationspotential für den Menschen besitzen, ist für die Dioxine eine Umwälzung und damit ein Verbleib in der Nahrungskette für lange Zeit unvermeidbar.

Tab. 1-5: Mittlere tägliche Aufnahme von 2,3,7,8-Cl₄DD und der gewichteten Summe von 17 Dioxinen und Furanen in pg TEQ(BGA)/Tag mit der Nahrung nach Untersuchungen des Bundesgesundheitsamtes Berlin [Beck et al. 1987]

	2,3,7,8-Cl ₄ DD	Summe pg TEQ(BGA)
Fleischprodukte (inklusive Geflügel)	7	23.5
Milch	6.2	28.5
Eier	0.8	4.2
Fisch	8.6	33.3
Pflanzenöl	< 0.2 ^{a)}	< 0.6 ^{a)}
Gemüse	< 2.4 ^{a)}	< 2.4 ^{a)}
Obst	< 1.4 ^{a)}	< 2.6 ^{a)}
Summe:	24.6 pg/Tag	93,5 pg TEQ/Tag

^{a)} Diese Zahlen gehen mit 50% in die Summe ein

Der Übergang in der Stillperiode ob beim Menschen oder bei anderen Säugern (s. Abschnitt 8.5), insbesondere auch bei den Meeressäugern [Buckland et al. 1990], wird für die Dioxine wie für alle persistenten Organochlor-Verbindungen ein wesentliches ökotoxikologisches Merkmal bleiben.

1.5 Bromierte Dioxine und Dioxin-Analoge

In den vergangenen beiden Jahrzehnten waren bevorzugt die polychlorierten Dibenzo-p-dioxine (PCDD) und Dibenzofurane (PCDF) das Ziel intensiver wissenschaftlicher Forschung. In letzter Zeit werden auch die bromierten (PBDD/PBDF) [Buser 1986, Schwind et al. 1988] und gemischt chloriert/bromierten Kongenere (Br,Cl)_xDD/(Br,Cl)_xDF [Schäfer/Ballschmiter 1986; Buser 1987; Donnelly/Sovocool 1991; Bacher 1992] aus den oben aufgeführten Gründen untersucht. Damit bekommt die stoffliche Vielfalt der Dioxine eine neue, fast nicht mehr aufzulösende Dimension. Die PXDD/PXDF (Hal = Br, Cl) ergeben zusammen 5020 Einzelverbindungen, die sich in je 44 unterschiedliche Homologengruppen gliedern (vgl. Tab. 2-1).

Das 2,3,7,8-Struktur/Wirkung Merkmal gilt nachgewiesenermaßen für die bromierten Dibenzo-p-dioxine und Dibenzofurane (PBDD/PBDF) und darüber hinaus ist es für die gemischt halogenierten Br_xCl_yDD/Br_xCl_yDF ebenfalls anzunehmen. Die Zahl der Halogen-Isomeren allein für die 2,3,7,8-tetra(Br/Cl)- und entsprechend penta-halogenierten Dibenzo-p-dioxine und Dibenzofurane ist in Tab. 1-6 aufgeführt.

Für die 2,3,7,8-Gruppe der penta(Br/Cl)-substituierten Dibenzo-p-dioxine und Dibenzofurane nimmt die Komplexität in einer Weise zu, die auch nicht mehr mit der hochauflösenden mehrdimensionalen Chromatographie auflösbar ist. Ein Nachweis dieser Kongenere kann nicht mehr für die einzelne Verbindung erfolgen, sondern muß Gruppenmerkmale der chromatographischen Retention, im Falle der 2,3,7,8-Klasse z. B. die gestreckte Struktur oder einen anderen Klassenparameter, zum Ausgang nehmen.

Tab. 1-6: Isomere der 2,3,7,8-*tetra* (Br/Cl) -substituierten und der entsprechenden *penta* (Br/Cl)-substituierten Dibenzo-p-dioxine (PXDD) und -Dibenzofurane (PXDF)

	Br ₄	Br ₃ Cl ₁	Br ₂ Cl ₂	Br ₁ Cl ₃	Cl ₄		Summe
(DD)	1	1	3	1	1		7
(DF)	1	2	4	2	1		10
	Br ₅	Br ₄ Cl ₁	Br ₃ Cl ₂	Br ₂ Cl ₃	Br ₁ Cl ₄	Cl ₅	Summe
1,2,3,7,8-(DD)	1	5	10	10	5	1	32
(DF)	1	5	10	10	5	1	32
2,3,4,7,8-(DF)	1	5	10	10	5	1	32

Methyl-substituierte PCDD/PCDF wurden in Abwässern der Papierindustrie nachgewiesen. Sie sind nur eine Gruppe aus einer ganzen Reihe typischer chlorierter Verbindungen für diesen Abwassertyp. Chlor-Nitro-substituierte Dioxine wurden in Flugaschen aus kommunalen Müllverbrennungsanlagen nachgewiesen [Eiceman/Rghei 1984].

Halogenierte Dibenzo-p-dioxine und Dibenzo-furane sind vor allem in Proben mit thermischer Bildung (Chemie der unvollständigen Verbrennung) nur Teil der sich grundsätzlich bildenden komplexen Gruppe der Oxaarene. Diese Gruppe beginnt mit Benzo-p-dioxin und Benzo-furan kann und über die Benzo-naphtho-p-dioxine und -furane und die Dinaphtho-Derivate beliebig erweitert werden (s. Abschnitt 4.2). Furanoarenofurane stellen ein weiteres Baustein-Prinzip für die thermische Bildung cyclischer aromatischer Ether dar. Wie weit das in der Diskussion der Toxizität der 2,3,7,8-Klasse eingesetzt Prinzip der Strukturanalogie für die obigen Stoffgruppen auch Gültigkeit hat ist bisher nicht untersucht worden.

Als Verbindungen mit Dioxin-analoger Struktur sind auch polychlorierte Naphthaline, Biphenylene und Anthracene sowie die S und S/S bzw. O/S Derivate der PCDD/PCDF, die polychlorierten Dibenzothiophene, Thianthrene und Phenoxathiine (s. Abschnitt 4.2.3) sowie die entsprechenden S, S/S, O/S Derivate von Benzo-p-dioxin, Benzofuran und der Benzonaphtho- und Dinaphtho-Derivate anzusehen. Die Schwefelanalogen können zudem zu den Sulfonen und Sulfoxiden oxidiert werden und ergeben so je Grundgerüst zwei weitere Stoffklassen vom Dioxin-Analoga. Bei den Thianthrenen können zudem gemischte Sulfone und Sulfoxide auftreten, die bei unsymmetrischer Chlorsubstitution in weitere Isomere zu differenzieren sind. Einige Verbindungen dieser Art wurden bisher in wenigen meistens verkehrsbezogenen Umweltproben nachgewiesen. Ein umfassenderes Vorkommen ist nicht auszuschließen. Eine technische Bedeutung kommt ihnen nicht zu.

1.6 Literatur

- Ahlborg UG, Becking C, Birnbaum LS, Brouwer A, Derks JJGM, Feeley M, Golor G, Hanberg A, Larsen JC, Liem AKD, Safe SH, Schlatter C, Waern F, Younes M, Yrjänheikki E (1994), *Chemosphere* **28**: 1049–1067. „Toxic equivalency factors for dioxin-like PCBs“
- Bacher R (1992), „Quellen und Muster der Polyhalogenierten (Br/Cl) Dibenzo-p-dioxine und Dibenzofurane in Umweltproben“. Dissertation, Universität Ulm
- Bacher R, Swerev M, Ballschmiter K (1992), *Environ. Sci. Technol* **26**: 1649–1655. „Profile and pattern of monochloro- to octachlorodibenzodioxins and -dibenzofurans in chimney deposits from wood burning“
- Ballschmiter K, Buchert H, Niemczyk R, Munder A, Swerev M (1986), *Chemosphere* **15**: 901–915. „Automobile exhausts versus municipal waste incineration as sources of the polychlorodibenzodioxins (PCDD) and – furans (PCDF) found in the environment“
- Ballschmiter K, Bacher R, Riehle U, Swerev M (1990), „Beitrag der Automobilabgase zu der allgemeinen Umweltbelastung durch polychlorierte Dibenzodioxine (PHalDD) und Dibenzofurane (PHalDF)“ – Forschungsbericht Umweltforschung BMFT, FKZ: 07640040, Bonn, 30.10.1990, und *Chemosphere* **23** (1991): 1151–1171. „Pattern and levels of polyhalogenated (Br-, Cl-)dibenzodioxins and dibenzofurans in automobile traffic related samples“
- Beck H, Eckart K, Kellert M, Mathar W, Rühl Ch-S, Wittkowski R (1987), *Chemosphere* **16**: 1977–1982. „Levels of PCDFs and PCDDs in samples of human origin and food in the Federal Republic of Germany“
- Blümich MJ (1990), *Nachr. Chem. Techn. Lab.* **38**: 324–328. „PCDD und PCDF bei der Verbrennung von kommunalem Abfall“
- Bruckmann P, Hackhe KH (1987), VDI Berichte **634**: 165–191 „Immissionsmessungen von PCDD's und PCDF's an Orten unterschiedlicher Luftqualität in Hamburg“
- Buchert H, Ballschmiter K (1986), *Chemosphere* **15**: 1923–1926. „Polychlorodibenzofurans (PCDF) and -dioxins (PCDD) as part of the general pollution in environmental samples of urban areas“
- Buckland SJ, Hannah DJ, Taucher JA (1990), *Chemosphere* **20**: 1035–1042. „Polychlorinated dibenzo-p-dioxins and dibenzofurans in New Zealand's Hector's Dolphin“
- Bumb RR, Crummett WB, Cutie SS, Gledhill JR, Hummel RH, Kagel RO, Lamparski LL, Luoma DL, Miller DL, Nestrick TJ, Shadoff LA, Stehl RH, Woods JS (1980), *Science* **20**: 385–390. „Trace chemistry of fire: a source of chlorinated dioxins“
- Buser HR (1986), *Environ. Sci. Technol.* **20**, 404–408. „Polybrominated dibenzofurans and dibenzo-p-dioxins: thermal reaction products of polybrominated diphenyl ether flame retardants“
- Buser HR (1987), VDI Berichte **634**: 243–256. „Bromierte und gemische bromiert/chlorierte Dibenzodioxine und Dibenzofurane“
- Donnelly JR, Sovocool GW (1991), *Chemosphere* **22**, 455–460. „Predictions of bromo- and bromochloro-dioxin GC elution properties“
- Eiceman GA, Rghei HO (1984), *Chemosphere* **13**: 1025–1932. „Presence of nitro-chlorinated dioxins on fly ash from municipal incinerators and from laboratory production through reactions between NO₂ and T₄CDD on fly ash“
- Futz FW, Barnes DG, Bottimore DP, Greim H, and Bretthauer EW (1990), *Chemosphere* **20**: 751–757. „The international toxicity equivalency factor (i-TEF) method of risk assessment for complex mixtures of dioxins related compounds“
- Gesellschaft Deutscher Chemiker, Beratergremium für umweltrelevante Altstoffe (BUA) (1986), „Pentachlorphenol – BUA-Stoffbericht“. VCH, Weinheim, ISSN 0179–2601 .
- Gough M (1986), „Dioxin, Agent Orange – The Facts“. Plenum Press, New York
- Gudenau (1994), in: „Ergebnisse und Maßnahmen des Dioxinmeß- und -Minderungsprogrammes des Landes Nordrhein-Westfalen“, „Stand der wissenschaftlichen Forschung zur Dioxin-Problematik bei metallurgischen Prozessen der Eisen- und Stahlindustrie“. Ministerium für Umwelt, Raumordnung und Landwirtschaft des Landes Nordrhein-Westfalen, Düsseldorf
- Harrad SJ, Fernandes AR, Creaser CS, Cox EA (1991), *Chemosphere* **23**: 255–261. „Domestic coal combustion as a source of PCDDs and PCDFs in the British environment“

- Jäger J, Wilken W, Zeschmar-Lahl B (1991), *Organohalogen Compounds* 7: 179–188. „Dioxin- und Furanemissionen in Berlin – Eine Hochrechnung“. Eco-Informa Press, Bayreuth
- Kimmig J, Schulz KH (1957), *Naturwissenschaften* 44: 337–338. „Chlorierte aromatische zyklische Äther als Ursache der sogenannten Chlorakne“
- Koch ER, Vahrenholt F (1978), „*Seveso ist überall – Die tödlichen Risiken der Chemie*“. Kiepenheuer & Witsch, Köln
- Kociba RJ (1987), in: „*Solving Hazardous Waste Problems – Learnings from Dioxins*“ „Analysis of animal toxicity studies of 2,3,7,8-tetrachlorodibenzo-p-dioxin“, p. 54–67, Exner JH (Ed.), American Chemical Society, Washington DC
- Lahl U (1994), *Chemosphere* 29: 1939–1945. „Sintering plants of steel industry – PCDD/F emission status and perspectives“
- Landtag von Baden-Württemberg (1991), „Gefahren durch Dioxine in Baden-Württemberg“, Drucksache 10/4450
- Marklund S, Rappe C, Tysklind M, Egeback K (1987), *Chemosphere* 16: 29–36. „Identification of polychlorinated dibenzofurans and dioxins in exhausts from cars run leaded gasoline“
- Marklund S, Andersson R, Tysklind M, Rappe C, Egeback KE, Björkman E, Grigoriadis V (1990), *Chemosphere* 20: 553–561. „Emissions of PCDDs in gasoline and diesel fueled gas“
- Ministerium für Umwelt, Raumordnung und Landwirtschaft des Landes NRW (1993), „*Bericht über Messungen von Dioxinmissionen und -immissionen sowie Dioxinminderungsmaßnahmen im Land Nordrhein-Westfalen*“, Düsseldorf
- Neidhard H (1990), Vortrag auf dem *GDCh Info-Tag 496/9*. „Das internationale System der toxischen Äquivalente und Bewertung von Quellen“, Frankfurt, 09.03.1990
- Nestrick TJ, Lamparski LL (1982), *Anal. Chem.* 54: 2292–2299. „Isomer-specific determination of chlorinated dioxins for assessment of formation and potential environmental emission from wood combustion“
- Oehme M, Müller MD (1995), *Chemosphere* 30: 1527–1539. „Levels and congener patterns of polychlorinated dibenzo-p-dioxins and dibenzofurans in solid residues from wood-fired boilers. Influence of combustion and fuel type“
- Rappe C, Kjeller LO, Bruckmann P, Hackhe KH (1988), *Chemosphere* 17: 3–20. „Identification and quantification of PCDDs and PCDFs in urban air“
- Riss A, Hagenmaier H (1990), „*Dioxine in der Umgebung der Montanwerke Brixlegg*“, Österreichisches Umweltbundesamt, Wien
- Römpf Lexikon Umwelt (1993), Hulpke H, Koch HA, Wagner RC (Eds.), Thieme, Stuttgart, pp. 192–193
- Sander mann W, Stockmann H, Casten R (1957), *Chem. Ber.* 90: 690–692. „Über die Pyrolyse des Pentachlorphenols“
- Sander mann W (1974), *Naturwissenschaften* 61: 207–213. „Polychlorierte aromatische Verbindungen als Umweltgifte“
- Sander mann W (1984), *Naturwiss. Rundschau* 37: 173–178. „Dioxin – Die Entdeckungsgeschichte des 2,3,7,8-Tetrachlordibenzo-p-dioxins (TCDD, Dioxin, Sevesogift)“
- Schäfer W, Ballschmiter K (1986), *Chemosphere* 15: 755–763. „Monobromo-polychloro-derivatives of benzene, biphenyl, dibenzofuran and dibenzodioxin formed in chemical-waste burning“
- Schmid ER, Bachlehner G, Vermuza K, Klus H (1985), *Fresenius Z. Anal. Chem.* 322: 213–219. „Determination of polycyclic aromatic hydrocarbons, polycyclic aromatic sulfur and oxygen heterocycles in cigarette smoke condensate“
- Schwind KH, Hosseinpour J, Thoma H (1988), *Chemosphere* 17: 1875–1884. „Brominated/chlorinated and brominated dibenzo-p-dioxins and dibenzofurans in fly ash from a municipal waste incinerator“
- Schwind H, Thoma H, Hutzinger O, Dawidowsky N, Weberuß U, Hagenmaier H, Bühler U, Greiner R, Essers U, Bessey E (1991), *Z. Umweltchem. Ökotox.* 3: 291–298. „Emission halogenierter Dibenzodioxine (PXDD) und Dibenzofurane (PXDF) aus Verbrennungsmotoren beim Betrieb mit handelsüblichen Betriebsstoffen“
- Smith RJ (1978), *Science* 202: 1166–1167. „Dioxins have been present since the advent of fire, says DOW“