

Dioxin-Inventare

PETER LUTHARDT

Wieviel Gramm Dioxine (in I-TEQ) werden in den einzelnen Ländern pro Jahr emittiert, und wie ist der Trend? Im Rahmen der Globalisierung und der Erkenntnis, dass Ökologie und Ökonomie zwei Seiten der gleichen Medaille sind, erlangen Dioxin-Inventare zunehmende Bedeutung. Trotz jüngerer Untersuchungen in verschiedenen Ländern basiert das globale Dioxin-Inventar weitgehend auf Schätzungen.

Die GfA mbH als eines der Mitgliedsunternehmen im Deutschen Verband unabhängiger Überwachungsgesellschaften für Umweltschutz e.V. (DVÜ), die Dioxinanalytik anbieten, hätte selbst mit einer Gesamtzahl von derzeit mehr als 45000 Dioxinanalysen aus 15 Jahren kaum die Möglichkeit, alleine ein „Dioxin-Inventar“ für Deutschland zu erheben; geht man doch von etwa 14000 „am Markt verfügbaren“ (also exklusive der durch staatliche Institutionen durchgeführten) Dioxinanalysen pro Jahr aus.

Gleichwohl ist die Erhebung von „Dioxin-Inventaren“ weltweit zu einem der bestimmenden Themen der jährlich stattfindenden „Dioxin-Tagung“, genauer gesagt „International Symposium on Halogenated Environmental Organic Pollutants and POPs“¹ geworden. Inventarisierung bedeutet dabei die Bestandsaufnahme des Dioxin-Outputs aller potenziell relevanten Emittenten eines Landes oder einer Region. Dabei sind die zur Abschätzung des Gesamt-Inventars zugrunde gelegten Datenkollektive durchaus unterschiedlich groß, bisweilen winzig, und die Schätzung daher mitunter ungenau bis nahezu abenteuerlich.

Die Dimension für Inventare ist Gramm Dioxine in I-TEQ (International Toxicity Equivalent) pro Jahr (g I-TEQ/a), gemeint ist der Ausstoß an Dioxinen und Furanen, hochtoxischer organischer Spurenkomponenten, die sich im Abgas von Verbrennungsanlagen unter bestimmten Bedingungen bilden. Relevant sind dabei lediglich 17 von insgesamt 210 Einzelsubstanzen (die sog. „dirty seventeen“), die als besonders toxisch betrachtet werden. Diese werden faktoriell gewichtet, gemessen am sog. „Seveso-Dioxin“, dem 2,3,7,8-TCDD (Te-

trachlordibenzodioxin). Für diese Gewichtung gibt es unterschiedliche Modelle, von denen die derzeit international gängigsten die der NATO/CCMS (I-TEQ; NATO-Committee on Challenges of Modern Society) sowie der WHO (World Health Organization) sind (vgl. **Tabelle 1**). Die Einheit g I-TEQ/a ergibt sich dabei aus den isolierten Emissionen einzelner Anlagen in ng I-TEQ/m³ (für Abgas) bzw. ng I-TEQ/kg (für Reststoffe), umgerechnet über den jeweiligen Massenstrom in m³/h bzw. kg/h.

Ein in Deutschland bundesweit (alte Bundesländer) durchgeführtes Dioxinmessprogramm wies für 1988/89 noch eine durchschnittliche Abgaskonzentration in Müllverbrennungsanlagen von 8 ng I-TEQ/m³ auf, mit einer Gesamtfracht von etwa 400 g I-TEQ/a. Mitte der 90er Jahre betrug die geschätzte Fracht aus der Müllverbrennung in Deutschland noch ca. 32 g I-TEQ/a [1], in Frankreich (basierend auf einem vergleichsweise kleinen Datenkollektiv) zum gleichen Zeitpunkt 400 g I-TEQ/a. Für den Bereich der stahlverarbeitenden Industrie gab es zu diesem Zeitpunkt für Frankreich nur Schätzungen von 220 g bis 2,2 kg I-TEQ/a ohne konkretes Messfundament [2]. Einen Vergleich beider Länder zeigt **Tabelle 2**.

Lagen 1990 die Gesamtemissionen an Dioxinen und Furanen in Deutschland nach Schätzungen im Bereich von 1,2 kg I-TEQ/a (Frankreich: 1,6 kg I-TEQ/a [1]), betrugen sie Mitte der 1990er Jahre noch etwa 0,3 kg I-TEQ/a, wobei bis zum Jahr 2000 eine Reduzierung auf deutlich unter 0,07 kg I-TEQ/a erwartet wurde [3]. In diesem Zusammenhang sei bemerkt, dass die Angaben zu länderspezifischen Dioxin-Inventaren je nach Literaturquelle und zugrunde gelegtem Datenkollektiv z.T. stark schwanken.

Auch die hier skizzierten Werte können daher nur orientierenden Charakter haben. Gleichwohl hat im Rahmen der mit der Globalisierung einhergehenden Erkenntnis, dass Ökologie und Ökonomie zwei untrenn-

PCDD/F	Strukturformel	NATO/CCMS 1988	WHO 1997
2,3,7,8-TetraCDD		1,0	1,0
1,2,3,7,8-PentaCDD		0,5	1,0
1,2,3,4,7,8-HexaCDD		0,1	0,1
1,2,3,6,7,8-HexaCDD		0,1	0,1
1,2,3,7,8,9-HexaCDD		0,1	0,1
1,2,3,4,6,7,8-HeptaCDD		0,01	0,01
OctaCDD		0,001	0,0001
2,3,7,8-TetraCDF		0,1	0,1
1,2,3,7,8-PentaCDF		0,05	0,05
2,3,4,7,8-PentaCDF		0,5	0,5
1,2,3,4,7,8-HexaCDF		0,1	0,1
1,2,3,6,7,8-HexaCDF		0,1	0,1
1,2,3,7,8,9-HexaCDF		0,1	0,1
2,3,4,6,7,8-HexaCDF		0,1	0,1
1,2,3,4,6,7,8-HeptaCDF		0,01	0,01
1,2,3,4,7,8,9-HeptaCDF		0,01	0,01
OctaCDF		0,001	0,0001

Tab. 1: 2,3,7,8-TetraCDD-Toxizitätsäquivalent-Faktoren (TEF) nach den Vorschlägen der NATO/CCMS und der WHO

Land	Lit.	Anlage	Messungen	Jahresemission [g I-TEQ/a]
Frankreich	[2]	Kohlekraftwerke	ja	9
Deutschland	[2]	Kohlekraftwerke	ja	3
Frankreich	[1]	Müllverbrennungsanlagen	ja	400
Deutschland	[1]	Müllverbrennungsanlagen	ja	32
Frankreich	[2]	Sinteranlagen	nein	220 - 2.200
Deutschland	[2]	Sinteranlagen	ja	150
Frankreich	[2]	Zementwerke	ja	0,5
Deutschland	[2]	Zementwerke	ja	0,5

Tab. 2: Jahresemissionen unterschiedlicher Verbrennungsanlagen in Frankreich und Deutschland (1995)

bar miteinander verbundene Parameter der Orientierung im Weltmarkt für jedes Land sein werden („ohne ökologische Produktion kein ökonomisches Produkt“), das „Dioxin-Inventar“ zunehmende Bedeutung erlangt [u. a. 4 – 9].

Globales Dioxininventar

Das geschätzte „globale“ PCDD/F-Inventar (Datenbasis: Referenzjahr um 1995) wurde graphisch in [10] wie in **Bild 1** dargestellt präsentiert. Dass die Schätzungen dabei auch für Deutschland durchaus konservativ waren, verdeutlichten die Untersuchungen von Fiedler, Funcke und Neidhard [11, 12, 13].

Die charakteristische Belastung mit Dioxinen und Furanen in festen Verbrennungsrückständen wird darin für Schlacken mit 0,1 bis 0,5 µg I-TEQ/kg bei einem Durchschnittswert von 0,25 µg I-TEQ/kg, für Flugaschen mit bis zu 13 µg I-TEQ/kg angegeben [11, 12].

Die Bilanzierung dieser Rückstände ergab für 1990 neben 400 g I-TEQ der Reingase aus MVA eine zusätzliche Jahres-„Emission“ von 3,5 kg I-TEQ/a über die Flugaschen und weitere 220 g I-TEQ/a über die Schlacken [13]. Unberücksichtigt blieb damals noch der Beitrag der stahlverarbeitenden Industrie.

Auch für den Beitrag zum französischen Dioxin-Inventar, z. B. aus Sinteranlagen, gibt es lediglich Schätzungen. In Deutschland wurde seitens des Umweltbundesamtes ein Forschungsvorhaben initiiert, das durch den VDEH, den Verband Deutscher Eisenhüttenleute, an verschiedenen Anlagen der Stahlerzeugung durchgeführt wurde. Darunter befanden sich u. a. auch Sinteranlagen [14].

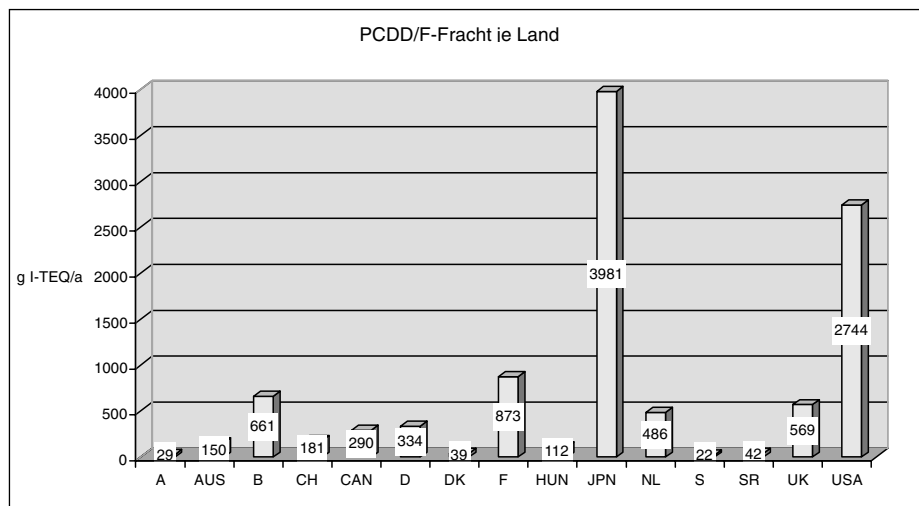
Die Dioxinkonzentrationen schwankten dabei stark zwischen 0,7 und 67,5 ng I-TEQ/m³ (Basis: 11 Sinteranlagen an sieben verschiedenen Orten + Werte aus einem nordrhein-westfälischen Messprogramm [15]).

Mittlerweile wurden auch hier Anstrengungen zur Senkung des Dioxin-Outputs unternommen. Sekundärseitig konnten durch Einbau rotierender Elektrofilter („Moving Electrode Electrostatic Precipitator“, MEEP) oder den Einsatz von Gewebefiltern (hinter Elektrofilter) die PCDD/F-Emissionen in einen Bereich um 1 ng I-TEQ/m³ und darunter gesenkt werden [16].

Tertiärseitig bieten sich Techniken zum Einsatz von Adsorbentien auf Aktivkohlebasis an, wodurch – teilweise auch begleitet durch Maßnahmen im Primärbereich (Zusammensetzung des Sinterbetts [17]) – eine Dioxinreduktion bis auf ca. 0,5 ng I-TEQ/m³ und darunter möglich wurde; darüber hinaus findet auch die Katalysator-Technik in diesem Bereich Anwendung [18].

Weitere Ermittlungen tragen zur Komplettierung der bisherigen Untersuchungen zum globalen Dioxin-Inventar bei, so z. B.

- Untersuchungen zum Dioxin-Inventar in Großbritannien [19, 20]
- Untersuchungen zum Dioxin-Inventar in Krasnojarsk, Russland [21]



1: PCDD/PCDF-Emissionen je Land (A = Österreich, AUS = Australien, B = Belgien, CH = Schweiz, CAN = Kanada, D = Deutschland, DK = Dänemark, F = Frankreich, HUN = Ungarn, JPN = Japan, NL = Niederlande, S = Schweden, SR = Slowakei, UK = Großbritannien, USA = Vereinigte Staaten von Amerika)

- Untersuchungen zum Dioxin-Inventar in Ägypten [22]
- Untersuchungen zum Dioxin-Inventar in Tschechien [23]
- Untersuchungen zum Dioxin-Inventar in Neuseeland [24]
- Untersuchungen zum Dioxin-Inventar in Portugal [25]
- Untersuchungen zum Dioxin-Inventar in Europa [26]
- Untersuchungen zum Dioxin-Inventar in Thailand [GfA-Messungen, 27]

Bezüglich der immissionsschutzrechtlichen Behandlung der Dioxine und Furane sei hier angemerkt, dass diese Stoffgruppe nun auch in der neuen Technischen Anleitung zur Reinhaltung der Luft (TA-Luft) aufgeführt ist. Unter der Bezeichnung: „Schwer abbaubare, leicht anreicherbare und hochtoxische Stoffe“ sind für eine Reihe von 17 chlorierten Dioxinen und Furanen (Liste gemäß NATO/CCMS, vgl. Tabelle 1) Mindestanforderungen festgelegt worden.

Diese sind im Anhang 5 der TA-Luft zusammen mit den diesbezüglichen Äquivalenzfaktoren zur Berechnung des sog. Summenwertes aufgelistet. Der nach dem im Anhang 5 angegebenen Verfahren ermittelte Summenwert darf, gemittelt über einen Probennahmezeitraum von 6 Stunden, folgende Grenzwerte nicht überschreiten:

- Massenstrom im Abgas 0,25 µg/h
- Massenkonzentration im Abgas 0,1 ng/m³

Ausnahmen von dieser generellen Regelung beziehen sich auf die Dioxin- und Furanemissionen aus bestimmten Anlagen wie z. B. Eisenerz-Sinteranlagen, Anlagen zur Herstellung von Nichteisenmetallen, Anlagen zum Schmelzen, Legieren und zur Raffination von Nichteisenmetallen, außer Aluminium.

Hier gilt die Regelung, dass für die Emissionen von Dioxinen und Furanen im Abgas die Massenkonzentration 0,1 ng/m³ anzustreben ist und die Massenkonzentration von 0,4 ng/m³ nicht überschritten werden darf.

Literaturhinweise:

- [1] UNEP, *Dioxin and Furan Inventories*, Geneva, 1999.

[2] European Commission, DGXI: *Identification of Relevant Industrial Sources of Dioxins and Furans in Europe (The European Dioxin Inventory)*, Materialien No. 43, Contract No. B4-3040/94/884/A0/A3, Essen, 1997.

[3] Johnke, B.: *Emissionen, Emissionsminderungen sowie emissionsbegrenzende Regelungen – Stand 1997*, Vortragsmanuskript, VDI-Bildungswerk BW 43-59-09 Primär- und sekundärseitige Dioxin-/Gesamtemissionsminimierungstechniken, München, 1997.

[4] Alcock, R.E.; Sweetman, A.J.; Jones, K.C.: *A Congener-specific PCDD/F Emissions Inventory for the UK*, *Organohalogen Compd.* 2000, 46, 47-50.

[5] Cleverly, D.; Schaum, J.; Winters, D.; Schweer, G.: *Inventory of Sources and Releases of dioxinlike Compounds in the United States*, *Organohalogen Compd.* 1999, 41, 467-471.

[6] Forrester, R.K.; Exner, J.; Potter, S.L.: *A Compendium of worldwide Dioxin Levels*, *Organohalogen Compd.* 1999, 43, 321-324.

[7] Martines, C.; Fanelli, R.; Pastorelli, G.; Pistone, L.: *Development of Dioxin and Furan air emission factors from municipal solid waste incinerators in regione Lombardia (Italy)*, *Organohalogen Compd.* 1999, 41, 247-250.

[8] Pastorelli, G.; De Lauretis, R.; De Stefanis, P.; Morselli, L.; Viviano, G.: *PCDD/PCDF from municipal waste incinerators in Italy: An inventory of air emissions*, *Organohalogen Compd.* 1999, 41, 495-498.

[9] Hwan, J.S.; Cwan, K.S.: *Formation and Emission Status of PCDDs/PCDFs in municipal solid waste incinerators in Korea*, *Organohalogen Compd.* 1999, 41, 211-214.

[10] Fiedler, H.: *National and regional Dioxin and Furan inventories*, *Organohalogen Compd.* 1999, 41, 473-476.

[11] Fiedler, H.; Hutzinger, O.: *Sources and sinks of dioxins: Germany*, *Chemosphere* 1992, 25, 1487-1491.

[12] Funcke, W.: *Polychlorierte Dibenzofurane und Dibenzo(p)dioxine in Schlacken und Elektrofilterstäuben aus Müllverbrennungsanlagen*, VDI-Seminar „Schlackeaufbereitung, -verwertung, und -entsorgung“, München, 1992.

[13] Neidhard, H.: *Das internationale System der toxischen Äquivalente und Bewertung von Quellen*, Vortrag GdCh-Info-Tag 496/90, Frankfurt, 1990.

[14] Theobald, W.: *Ermittlung und Verminderung von halogenierten Dioxinen und Furanen aus thermischen Prozessen; Untersuchung der Emissionen polychlorierter Dibenzodioxine und -furane und von Schwermetallen aus Anlagen der Stahlerzeugung*, Umweltbundesamt Berlin, 1995, 310.

[15] Landesumweltamt Nordrhein-Westfalen, *Ergebnisse von Dioxin-Emissionsmessungen an Industrieanlagen in NRW*, Dioxin-Messprogramm Nordrhein-Westfalen, Materialien 30, 1996.

[16] Oehme, M. (Hrsg.): *Handbuch Dioxine, Spekt-*

rum Akademischer Verlag, Heidelberg 1998.

[17] Cieplik, M.K.; Louw, R.; Carbonell, J.M.P.: On catalytic properties of iron ore and sinter and its role in dioxin formation and destruction in iron metallurgy, *Organohalogen Compd.* 1999, 41, 141–143.

[18] Schüttenhelm, W.; Wemhöner, R.; Hartenstein, H.-U.; Werner, K.: Reduction of PCDD/F emissions from iron ore sintering plants – The first full-scale SCR installation, *Organohalogen Compd.* 1999, 40, 453–458.

[19] Anderson, D. R.; Fisher, R.: Sources of dioxins in the United Kingdom: the steel industry and other sources, *Chemosphere* 2002, 46, 371–381.

[20] Alcock, R. E.; Sweetman, A. J.; Jones, K. C.: A congener-specific PCDD/F emissions inventory for the UK: do current estimates account for the measured atmospheric burden?, *Chemosphere* 2001, 43, 183–194

[21] Kucherenko, A. V.; Klyuev, N. A.; Yufit, S. S.; Cheleptchikov, A. A.; Brodskij, E. S.: Study of Dioxin Sources in Krasnoyarsk, Russia, *Organohalogen Compd.* 2001, 50, 459–463.

[22] Elmarsafy, A. M.; Nabil, Y. M.; Sandell, E.; Dogheim, S. M.: Dioxins Monitoring Program in Egypt during October 1999 to December 2000, *Organohalogen Compd.*, 2001, 50, 180–183.

[23] Holoubek, I.; Kohoutek, J.; Machalek, P.; Dvorkova, I.; Bretschneider, B.; Mitera, J.; Bures, V.; Fara, M.: The Emission Inventory of POPs (PAHs, PCBs, PCDDs/Fs, HCB) in the Czech Republic, *Organohalogen Compd.* 2000, 46, 51–54.

[24] Dyke, P. H.; Buckland, S.; Ellis, H.: Multi-Media Inventory of PCDD/F Releases for New Zealand, *Organohalogen Compd.*, 2000, 46, 43–46.

[25] Coutinho, M.; Rodrigues, R.; Düwel, U.; Pöpke, O.; Borrego, C.; Schröder, H.: The DG ENV Euro-

pean Dioxin Emission Inventory – Stage II: Characterization of the Emissions of 2 Hospital Waste Incinerators and a Steel Mill Plant in Portugal, *Organohalogen Compd.* 2000, 46, 287–290.

[26] Geueke, K.-J.; Gessner, A.; Hiester, E.; Quaß, U.; Bröcker, G.: The DG ENV European Dioxin Emission Inventory – Stage II: Elevated Emissions of Dioxins and Furans from Domestic Single Stove Coal Combustion, *Organohalogen Compd.*, 2000, 46, 272 – 275.

[27] Fiedler, H.: Sampling and Analysis of Dioxins and Furans in Thailand, *United Nations Environment Programme*, September 2001.

Dr. P. Luthardt, GfA Gesellschaft für Arbeitsplatz- und Umweltanalytik mbH, Münster-Roxel (als Mitglied im DVÜ Deutscher Verband unabhängiger Überwachungsgesellschaften für Umweltschutz e.V., Essen)