

**Eintrag und Verbleib von PCDD/PCDF
- Bedeutung der Einträge durch Automobilabgase und Holzfeuerungen -**

Hanspaul Hagenmaier, Peter Krauß, Jörg Vatter und Martin Walczok
Institut für Organische Chemie, Universität Tübingen, D-72076 Tübingen

1. Einleitung

In den letzten Jahren wurden verschiedentlich Versuche unternommen, den Eintrag von PCDD/PCDF aus bekannten Emissionsquellen mit der Deposition von PCDD/PCDF /1,2,3/ oder der Aufnahme von PCDD/PCDF durch den Menschen /4/ zu bilanzieren. In allen drei Studien ergab sich eine beträchtliche Diskrepanz zwischen der PCDD/PCDF-Emission, berechnet in I-TEQ für bekannte Emissionsquellen, und der gemessenen PCDD/PCDF-Deposition bzw. der Humanexposition, wobei die Emission nur jeweils etwa 30% ausmachte. Die einfachste Erklärung für dieses Emissionsdefizit ist entweder eine unzulängliche quantitative Abschätzung der PCDD/PCDF-Emission und/oder die Existenz noch unbekannter Emissionsquellen. Dieses Problem wird auch in der Risikoneubewertung der US-EPA angesprochen.

1993 wurde von Jones /5/ die Vermutung geäußert, daß Dioxinmissionen von Schwerlastwagen mit Dieselmotoren eine solche unterbewertete Dioxinquelle darstellen könnte. Eine weitere besonders schwierig zu quantifizierende Dioxinquelle stellt die private und industrielle Holzverbrennung dar.

2. Bilanzierungsstudien für PCDD/PCDF in Deutschland

In der Bundesrepublik wurden bisher zwei Bilanzierungsstudien für PCDD/PCDF durchgeführt, eine für Baden-Württemberg /1,2/ und eine für die westlichen Bundesländer /3/, wobei die PCDD/PCDF-Deposition mit der PCDD/PCDF-Emission aus bekannten (Haupt-)Quellen verglichen wurde (Tabelle 1). Wintermeier und Rotard rechnen für 88% der Fläche der westlichen Bundesländer mit einer Depositionsrate von 5 bis 20 pg I-TEQ/(m²·d), während wir für Baden-Württemberg für die Jahre 1991 bis 1994 eine durchschnittliche Deposition von 30 pg I-TEQ/(m²·d) ermittelten. Die aus Analysendaten ermittelten PCDD/PCDF-Emissionen für bekannte Quellen zeigen sowohl für Baden-Württemberg, basierend vorwiegend auf unseren eigenen Daten, wie für die westlichen Bundesländer eine beträchtliche Diskrepanz gegenüber der Deposition. In den Tabellen 2 und 3 sind durchschnittliche Emissionen aus bekannten Quellen zusammengestellt.

Tabelle 1: Vergleich von Dioxin Emission und Deposition

	Baden-Württemberg /1,2/	BRD /3/
Deposition	0.400 kg TEQ/Jahr	1 bis 4.5 kg TEQ/Jahr
Emission aus bekannten Quellen	0,068 kg TEQ/Jahr	0.8 bis 1.4 kg TEQ/Jahr

Tabelle 2: Geschätzte Emissionen aus bekannten Quellen in Baden-Württemberg /1,2/

	g TEQ/Jahr
Hausmüllverbrennung	37
Holzverbrennung	
privat	10
industriell	10
Klinikmüllverbrennung nach 1990	<0,01
Aluminiumschmelzwerke	3
Stahlherstellung	6
Zementproduktion	1
Kohle und Öl befeuerte Kraftwerke	0.4
Krematorien	0.7
Kraftfahrzeuge	0.05
Gesamtemission	68

Tabelle 3: Geschätzte Dioxin Emission aus Hauptquellen für die BRD/3/

	g TEQ/Jahr
Abfallverbrennung	360 - 630
Metallrecycling	400 - ?
Hausbrand	20 - 45 (260)
Kraftfahrzeuge	11 - 50
Gesamtemission	800 - 1200 (1400)

3. PCDD/PCDF-Emissionen aus Fahrzeugen mit Otto-Motoren

Es gibt nur wenige Untersuchungen über Dioxin-Emissionen von Kraftfahrzeugen, was mit der aufwendigen Probenahme zusammenhängt. In Tabelle 4 sind alle publizierten Daten über Dioxin-Emissionen aus Kraftfahrzeugen mit Otto-Motoren zusammengestellt. Alle Studien kommen zu vergleichbaren Ergebnissen mit Ausnahme der CARB Studie, die relativ hohe Werte für Motoren, die mit einem Katalysator ausgerüstet sind, angibt. Die Angaben für verbleites Benzin in Tabelle 4 beziehen sich alle auf Kraftstoff, der noch die chlorierten und bromierten Scavenger enthielt. In Deutschland und vermutlich noch in einigen anderen enthält verbleites Benzin seit 1992 keine derartigen Scavenger (19.BImSchV). 1993 haben wir in Zusammenarbeit mit dem Institut für Kraftfahrzeugwesen der Universität Stuttgart eine Messung mit einem derartigen verbleiten Kraftstoff ohne halogenhaltige Scavenger durchgeführt. Die dabei gemessenen Dioxin-Emissionen waren vergleichbar mit denjenigen für unverbleites Benzin in Tabelle 4. Nach unserer Kenntnis wurden bisher keine Untersuchungen über Dioxin-Emissionen von Kraftfahrzeugen mit den gegenwärtigen Scavenger-freien Kraftstoffen durchgeführt, die insgesamt niedriger liegen dürften als frühere gemessene Werte, da ein Teil der Emissionen auch bei unverbleitem Benzin vermutlich auf die Verwendung von halogenhaltigen Scavengern zurückzuführen war (Vermischung beim Transport). Um gegenwärtige Emissionen aus dem Betrieb von Otto-Motoren realistisch abschätzen zu können, wäre eine neue Studie dringend erforderlich.

4. PCDD/PCDF-Emissionen aus Dieselfahrzeugen

Die Literaturdaten zu Dioxin-Emissionen aus Dieselfahrzeugen sind noch geringer als für Otto-Motoren und besonders spärlich für Busse und Schwerlastwagen. Hier kommt zur Problematik der Probenahme ein nicht unerheblicher Aufwand beim Clean-up hinzu (relativ hoher Anteil an unverbranntem Dieselmotorkraftstoff). Die zugänglichen Daten sind in Tabelle 5 zusammengefasst. Während wir relativ niedrige PCDD/PCDF-Emissionen aus Kleinlastwagen fanden (0,075 ng I-TEQ/l), vergleichbar mit denjenigen von Otto-Motoren mit Katalysa-

tor, werden in der CARB-Studie und in der Tunnel-Studie von Oehme recht hohe Emissionen berichtet (27 bzw. 18 ng I-TEQ/l).

Tabelle 4: PCDD/PCDF-Emission aus Kraftfahrzeugen mit Otto-Motoren

Kraftstoff	Quelle	ng TEQ/km	ng TEQ/l
verbleites Benzin	Larssen et al./6/	0.27	2.7 ^a
	Marklund et al./7/	0.06	0.55
	Hagenmaier et al./8/	0.12	1.08
	CARB/8/	0.20	1.79
unverbleites Benzin ohne Katalysator	Marklund et al./7/	0.01	0.09
	Hagenmaier et al./8/	0.01	0.09
unverbleites Benzin mit Katalysator	Marklund et al./7/	0.01	0.09
	Hagenmaier et al./8/	0.002	0.02
	CARB/9/	0.24	4.33

^aBerechnet aus ng TEQ/km mit 10 l Benzin auf 100 km

Tabelle 5: PCDD/PCDF-Emission aus Diesel-Fahrzeugen

Fahrzeugart	Quelle	ng TEQ/km	ng TEQ/l
Schwerlaster	Larssen et al./6/	5.4	18 ^a
	CARB/9/	4.9	27.44
Busse	CARB/9/	0.38	5.9
Kleinlastwagen	Hagenmaier et al./8/	0.005	0.075

^aBerechnet aus ng TEQ/km mit 30 l Diesel auf 100 km

Berechnet man den Eintrag von PCDD/PCDF aus Diesel-Abgasen für die BRD auf der Grundlage dieser Daten ergibt sich ein Betrag von 1,4 g/Jahr (mit 0,075 ng TEQ/l) oder 450 g/Jahr (mit 27,4 ng TEQ/l). Der letztere Betrag würde dem Eintrag von PCDD/PCDF aus den 47 Müllverbrennungsanlagen im Jahr 1991 entsprechen. Ein solch hoher Eintrag aus Dieselabgasen würde die Lücke zwischen Emission und Deposition zwar nicht vollständig schließen, die beiden Beträge aber doch schon recht nahe bringen.

Wir haben im letzten Jahr PCDD/PCDF-Emissionen eines Busses über den emittierten Dieselruß analysiert /10/. Die PCDD/PCDF-Konzentrationen lagen im Bereich der 1 pg/l für einzelne Kongenere (entsprechend etwa 0,010 ng TEQ/l), wesentlich niedriger, als nach unseren früheren Untersuchungen zu erwarten gewesen wäre. Bromierte und gemischt chloriert bromierte Dioxine wurden nicht detektiert. Dies ist ein Hinweis dafür, daß die Hauptquelle der Halogene in der früher beobachteten Dioxinbildung in der Verwendung der halogenierten Scavenger zu suchen ist. Diese wurden vermutlich in den Dieselmotoren über den Transport verschleppt, da Tankfahrzeuge nicht getrennt nach Diesel und Benzin genutzt werden. Eine andere Rechnung über den PCDD/PCDF-Gehalt von Dieselruß mit max. 20 ng TEQ/kg und die gesamte aus dem Verkehr stammende Staubmenge mit etwa 10000 Tonnen angenommen wird (Umweltdaten des Landes Baden-Württemberg) bzw. ein Ausstoß von Dieselruß von 0,5 g/km, entsprechend 12000 Tonnen, so ergibt sich für die Bundesrepublik ein PCDD/PCDF-Eintrag aus dieselgetriebenen Fahrzeugen von weniger als 1 g TEQ/Jahr.

Neuere Analysen von Straßenstaub und Tunnel-Wischproben wiesen ebenfalls auf eine zurückgehende Belastung der Umwelt mit PCDD/PCDF über Kraftfahrzeugabgase. Der ge-

genwärtige Eintrag von PCDD/PCDF aus dieser Quelle ist also seit dem Scavenger-Verbot und dem erhöhten Anteil von Fahrzeugen mit Katalysator eher geringer als bisher bei den Emissionsberechnungen eingesetzt wurde. Um den gegenwärtigen Eintrag aus dieser Quelle realistisch abschätzen zu können, müßte eine umfangreiche Untersuchung durchgeführt werden. Es erhebt sich jedoch die Frage, ob dies unter den hier angestellten Betrachtungen notwendig ist.

5. PCDD/PCDF-Emissionen aus gewerblicher und industrieller Holzverbrennung

Im Holzverarbeitenden Gewerbe ist die Holzreste-Verbrennung mit Nutzung der entstehenden Wärme für Heizzwecke eine energetisch sinnvolle Maßnahme.

Um ein repräsentatives Bild über Anzahl und Art der in Baden-Württemberg im gewerblichen und industriellen Bereich betriebenen Holzfeuerungsanlagen zu erhalten, wurde eine Fragebogenaktion bei Betreibern solcher Anlagen durchgeführt /12/. Tabelle 6 zeigt als Übersicht den Anlagenbestand und die verbrannten Mengen an Holzresten in Baden-Württemberg.

Es wurden 20 Anlagen auf PCDD/PCDF-Emissionen untersucht /12/. Die Auswahl wurde so getroffen, daß die verschiedenen, in Baden-Württemberg betriebenen Anlagen, mit den installierten Leistungen und der Art des eingesetzten Brennstoffs repräsentativ erfaßt wurden. Untersucht wurden vor allem Anlagen der Baujahre 1989 bis 1994.

Tabelle 6: Gewerbliche und industrielle Holzverbrennung in Baden-Württemberg

Geltungsbereich	1. BImSchV nicht genehmigungsbed. Anlagen < 1 MW	4. BImSchV (TA-Luft) genehmigungsbed. Anlagen > 1 MW
Feuerungen	4350	198
installierte Leistung	595 MW	685 MW
verbrannte Holzreste	382 000 t/a	365 000 t/a
Energieverbrauch	5600 TJ/a	5350 TJ/a

Die Messungen wurden so vorgenommen, daß die verschiedenen Abbrandzustände einzeln erfaßt und integrierend durchgemessen wurden. Die Ergebnisse der PCDD/PCDF-Messungen sind zusammenfassend in der Abbildung 1 zusammengefaßt. Es wurde ein logarithmischer Maßstab gewählt, um die Ergebnisse im Bereich $<0,01$ ng TEQ/m³ deutlich zu machen. Die Emissionskonzentrationen sind offensichtlich stark von der Art des verbrannten Holzes abhängig. Messungen an gewerblichen Holzverbrennungsanlagen in der Schweiz kommen zu ähnlichen Ergebnissen /11/. Die großen Schwankungen in den Emissionskonzentrationen und die geringe Anzahl von Untersuchungen macht eine Hochrechnung der PCDD/PCDF-Emission aus gewerblichen Holzfeuerungen außerordentlich unsicher. Für Baden-Württemberg werden die maximalen Emissionen auf 10 g TEQ/Jahr hochgerechnet. Mit etwa demselben Betrag ist aus holzbefeuertem Hausbrand zu rechnen.

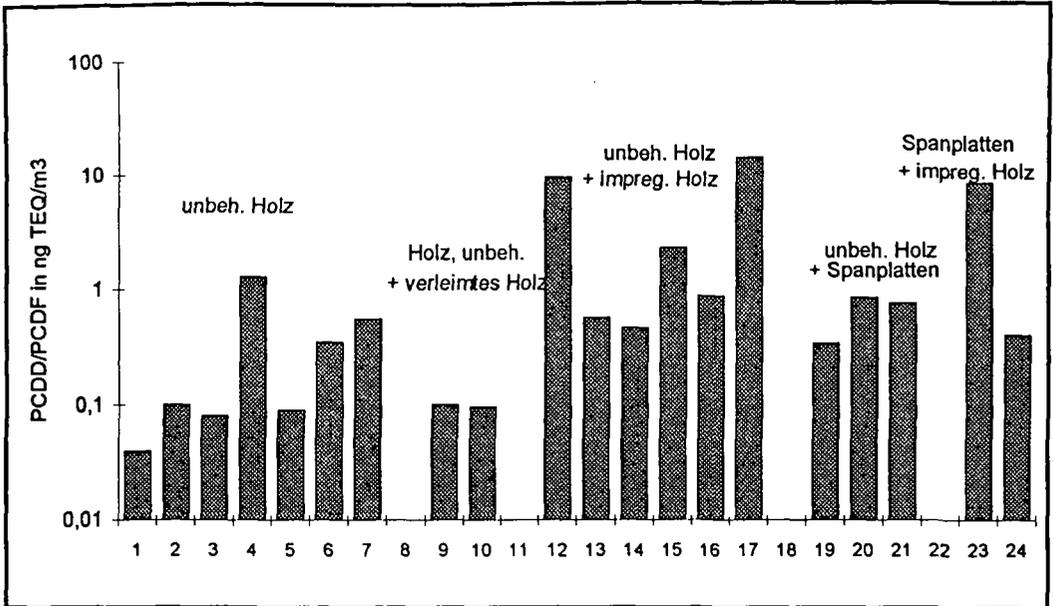


Abbildung 1: PCDD/PCDF-Emissionen der untersuchten Holzfeuerungsanlagen

6. Literatur

- 1) Hagenmaier, H. und P. Krauß, Attempts to balance Transport and Fate of PCDD and PCDF for Baden-Württemberg, Organohalogen Compounds, Vol. 12 (1993) 81-84
- 2) Hagenmaier, H., Krauß, P., Lindig, C., Herkunft und Verbleib von Dioxinen, Furanen und PCB in Baden-Württemberg, Abschlußbericht zum Forschungsvorhaben des Umweltministeriums Baden-Württemberg, Juni 1994
- 3) Wintermeyer, D., und W. Rotard, Dioxin-Emission und -Deposition in der Bundesrepublik Deutschland - Versuch einer Bilanzierung, Staub-Reinhaltung der Luft, 54 (1994) 81-86
- 4) Travis, C.C., und H. A. Hattemer-Fry, Human Exposure to Dioxins, Science of the Total Environment, Vol. 104, (1991) 97-127
- 5) Jones, K., Diesel Truck Emissions, an Unrecognized Source of PCDD/PCDF Exposure in the United States,
- 6) Oehme M., S. Larssen, E.M. Brevik, Emission Factors of PCDD and PCDF for Road Vehicles obtained by a Tunnel Experiment, Chemosphere, 23 (1991) 1699-1708
- 7) Marklund, S., S.R. Anderson, M. Tysklind, C. Rappe, E. Egeback, E. Bjorkman, V. Grigoriadis, Emission of PCDDs and PCDFs in Gasoline and Diesel fueled Cars, Chemosphere, 20, (1990), 553-561
- 8) Hagenmaier, H., N. Dawidowsky, U. Weberuß, O. Hutzinger, K.H. Schwind, H. Thoma, U. Essers, U. Bühler, R. Greiner, Emissions of Polyhalogenated Dibenzodioxins and Dibenzofurans from Combustion Engines, Organohalogen Compounds, Volume 2, Dioxin 90, Bayreuth

- 9) Emissions of PCDD and PCDF from motor vehicles (Draft), State of California Air Resources Board; October 1987, zitiert in 4)
- 10) Walczock, M., Diplomarbeit, Universität Tübingen 1994
- 11) Schatowitz, B., G. Brandt, E. Gafner, E. Schlumpf, Bühler, R., P. Hasler, T. Nussbaumer, Dioxin emissions from wood combustion, *Organohalogen Compounds*, Vol. 11. (1993) 307
- 12) Angerer, M., Baumbach, G., J. Vatter, H. Hagenmaier, Pollutant emissions from medium sized wood combustion facilities, *Staub-Reinhaltung der Luft*, zur Publikation eingereicht.