

## Quellen von PCDD/PCDF und Konzentrationen in der Umwelt

Heidelore Fiedler  
Universität Bayreuth, Lehrstuhl für Ökologische Chemie und Geochemie  
95440 Bayreuth

### 1 EINLEITUNG

Polychlorierte Dibenzo-*p*-dioxine (PCDD) und polychlorierte Dibenzofurane (PCDF) sind als sog. Umweltschadstoffe heute ubiquitär verbreitet; d.h. sie können in allen Regionen der Erde und in vielen biotischen (Pflanzen, Tiere, Lebensmittel, Mensch) und abiotischen Proben (Boden, Sedimente, Luft, industrielle Rückstände, Konsumgüter) nachgewiesen werden. Theoretisch sind 210 verschiedene Substitutionen mit 1 bis 8 Chloratomen an den beiden Grundkörpern Dibenzo-*p*-dioxin und Dibenzofuran möglich; als toxikologisch relevant werden jedoch nur jene 17 Kongenere angesehen, die Chlorsubstituenten in den Positionen 2, 3, 7 und 8 tragen.

PCDD/PCDF werden als typisch anthropogene Substanzen betrachtet, obgleich nachgewiesen wurde, daß insbesondere höherchlorierte Dibenzodioxine enzymatisch synthetisiert werden können (siehe Punkt 2.3). Auf die wichtigsten Quellen der PCDD/PCDF und heutige Umweltkonzentrationen in Luft und Boden wird nachfolgend eingegangen.

### 2 QUELLEN VON PCDD/PCDF

Seit der ersten zusammenfassenden Veröffentlichung über die Quellen von PCDD/PCDF (Esposito et al. 1980) sind mehrere Übersichtsartikel zu diesem Thema erschienen, deren Ergebnisse sich wie folgt zusammenfassen lassen (Hutzinger und Fiedler 1988, Fiedler et al. 1994):

- PCDD/PCDF sind niemals Ziel einer industriellen Produktion gewesen; sie treten jedoch als unerwünschte und manchmal unvermeidbare Verunreinigungen im Spurenbereich in einer Vielzahl von industriellen und thermischen Prozessen auf.
- Dioxine und Furane bilden sich in Gegenwart von Chlor bei praktisch allen Verbrennungsprozessen (z.B. Abfallverbrennung, Hausbrand, Autoverkehr, Waldbrände), bei anderen thermischen Prozessen (z.B. in der metallverarbeitenden Industrie), sowie bei bestimmten Produktionsverfahren der Chemie (Fiedler 1994a).
- Aufgrund ihrer chemischen, physikalischen und biologischen Stabilität verbleiben PCDD/PCDF lange in der Umwelt. Folglich können einmal gebildete Dioxine und

Furane in sog. "Reservoiren" gesammelt werden und nachfolgend wieder in die Umwelt eingebracht werden (z.B. Klärschlamm, Kompost).

- *In vitro*-Versuche belegen die Möglichkeit einer enzymatischen Bildung von PCDD/PCDF.

## 2.1 Industrielle Prozesse

### 2.1.1 Chemische Industrie

An erster Stelle der industriellen Prozesse, die im Verdacht stehen, PCDD/PCDF zu bilden, steht die Chlorchemie. Die Wahrscheinlichkeit einer Dioxinbildung nimmt ab in der Reihenfolge:

Chlorphenole und Derivate  
Chlorbenzole und Derivate  
Chloraliphaten  
Anorganische Chlorverbindungen.

Mit der Entstehung von PCDD/PCDF muß immer dann gerechnet werden, wenn bei erhöhten Temperaturen gearbeitet wird und/oder alkalische Bedingungen vorliegen, UV-Licht oder Radikalstarter zugegen sind. Bei Herstellungsverfahren mit chlorierten Katalysatoren (Metallchloriden) und Lösungsmitteln sowie bei der Herstellung chlorfreier Endprodukte (wenn aus chlorierten Zwischenprodukten durch Eliminierung, Dehydrochlorierung oder alkalische Hydrolyse Chlor oder HCl abgespalten werden) können ebenfalls PCDD/PCDF gebildet werden.

Im Falle von PCP (Pentachlorphenol) und PCB (polychlorierte Biphenyle) liegen die Dioxingehalte im mg/kg-Bereich (siehe Tabelle 1). Die Kontaminationen anderer chlorierter Chemikalien ist um mehrere Größenordnungen geringer. Die meisten Daten über Dioxingehalte in Chlorphenolen, Chlorbenzolen, anorganischen Chlorverbindungen und Metallkatalysatoren stammen aus Zeiten, als noch keine isomeren-spezifischen Analysen durchgeführt wurden. Aus diesem Grunde sind sie aus heutiger Sicht nicht befriedigend und können nur grobe Anhaltspunkte geben. Inzwischen sind eine Vielzahl industrieller Prozesse umgestellt worden, nicht zuletzt, um das Dioxinbildungspotential zu senken. Als Beispiel ist die Herstellung des Farbpigmentes Violet 23 zu nennen, das früher über die Vorstufe des Chloranils produziert wurde und heute aus Hydrochinon hergestellt wird. Man schätzt, daß in Deutschland bis zum Jahr 1990 über das alte Produkt ca. 105 g I-TEQ in die Umwelt gelangten während der Eintrag jetzt auf 3 g I-TEQ/a reduziert wurde (Fiedler 1993).

Tabelle 1: PCDD/PCDF-Gehalte in Produkten aus der chemischen Produktion  
PSM = Pflanzenschutzmittel

Matrix	PCDD/PCDF-Konzentration
Holzschutzmittel auf Chlorphenolbasis	1 100-887000 ng TEQ/kg HSM
Pentachlorphenol	bis 2 320 000 ng TEQ/kg
Pentachlorphenat	bis zu 450 000 ng TEQ/kg
Clophen A30	11 320 ng TEQ/kg
Clophen A60	2 179 460 ng TEQ/kg
2,4,6-Trichlorphenol	679 750 ng TEQ/kg
p-Chloranil	375 620 ng TEQ/kg
o-Chloranil	62 910 ng TEQ/kg
Violette Farbstoffe (Produktion bis ca. 1990)	1 200 ng TEQ/kg
Elektrolyseschlämme (Kohalelektroden)	30 500 000 ng TEQ/kg
PSM auf 2,4,5-T-Basis	bis zu 7 000 ng 2,3,7,8-Cl <sub>4</sub> DD/kg T-Säure
PSM auf Basis von Dichlorprop	bis zu 1 000 ng 2,3,7,8-Cl <sub>4</sub> DD/kg PSM
PSM aus früherer DDR (2,4-D, 2,4-DB)	hohe PCDF-Gehalte

Produktionsverbote für polychlorierte Biphenyle (PCB) und Pentachlorphenol (PCP) (PCB-VerbotsV 1989, PCB-, PCT- und VC-VerbotsV 1989) sowie Umstellungen im technischen Prozeß haben wesentlich zur Reduktion von PCDD/PCDF beigetragen. So bewirkte z.B. die Umstellung der Chloranilherstellung einen Rückgang der PCDD/PCDF-Konzentrationen: Bis Mitte 1990 wurde Chloranil durch erschöpfende Chlorierung und Oxidation aus Phenol mit einer Reinheit von 98-99 % hergestellt (modifiziertes IG-Farben-Verfahren der Hoechst AG, BUA 1992). Nebenbestandteile waren bei dem von der Fa. Hoechst hergestellten Produkt ca. 0,4-0,7 % Hexachlorbenzol und < 0,2 % Chlorphenole, u.a. auch 0,1 % Pentachlorphenol. In zwei Analysen des Hoechster Chloranils wurden ca. 250 bzw. 180 mg Cl<sub>8</sub>DD/kg und ca. 40 bzw. 65 mg Cl<sub>8</sub>DF/kg nachgewiesen. Diese Konzentrationen sind niedriger als die von Christmann et al. (1989) gefundenen. Die Gesamtkonzentration der in der damals gültigen Gefahrstoffverordnung genannten acht PCDD/PCDF-Kongeneren betrug 5,9 µg/kg aufgrund der positiven Befunde für drei 2,3,7,8-substituierte Kongeneren (siehe Tabelle 2, mittlere Spalte). Dieses Chloranil wird in Deutschland seit Ende Juli 1990 nicht mehr hergestellt. Seit Mitte des Jahres 1990 wird Chloranil in Westeuropa nur noch von einem Hersteller (Rhône-Poulenc Chimie, Frankreich) produziert. Das aus Hydrochinon hergestellte Chloranil zeichnet sich durch eine größere Reinheit aus als das bisher von der Hoechst AG aus 2,4,5-Trichlorphenol produzierte Produkt. Die Ergebnisse einer solchen Charge vom September 1990 sind in Tabelle 2 (rechte Spalte) dargestellt.

Tabelle 2: PCDD/PCDF-Konzentrationen einer Charge Chloranil der Fa. Hoechst (BUA 1992). Konzentrationen in µg/kg. Nachweisgrenze für Hoechst Analyse = ca. 0,1 µg/kg; in der rechten Spalte sind die Nachweisgrenzen in Klammern angegeben

Kongener	Altes Verfahren Hoechst AG	Chloranil nach Hydro- chinon-Verfahren
2,3,7,8-Cl <sub>4</sub> DD	n.n.	n.n. (0,076)
Cl <sub>4</sub> DD	0,1	
1,2,3,7,8-Cl <sub>5</sub> DD	1,8	n.n. (0,062)
1,2,3,4,7,8-Cl <sub>6</sub> DD	n.n.	n.n. (0,11)
1,2,3,6,7,8-Cl <sub>6</sub> DD	3,2	n.n. (0,10)
1,2,3,7,8,9-Cl <sub>6</sub> DD	n.n.	n.n. (0,06)
Cl <sub>7</sub> DD	240	n.n. (0,085)
Cl <sub>8</sub> DD*	180000	0,4
2,3,7,8-Cl <sub>4</sub> DF	n.n.	0,12
Cl <sub>4</sub> DF	0,1	
1,2,3,7,8-Cl <sub>5</sub> DF	n.b.	n.n. (0,77)
2,3,4,7,8-Cl <sub>5</sub> DF	n.n.	n.n. (0,11)
Cl <sub>5</sub> DF	12	
1,2,3,4,7,8-Cl <sub>6</sub> DF	.	15,5
1,2,3,6,7,8-Cl <sub>6</sub> DF	0,9	n.n. (1,5)
1,2,3,7,8,9-Cl <sub>6</sub> DF		n.n. (0,73)
2,3,4,6,7,8-Cl <sub>6</sub> DF		2,5
Cl <sub>6</sub> DF	14	
1,2,3,4,6,7,8-Cl <sub>7</sub> DF		440
1,2,3,4,7,8,9-Cl <sub>7</sub> DF		n.n. (2,5)
Cl <sub>7</sub> DF	ca. 450	
Cl <sub>8</sub> DF*	65000	138
I-TEQ		4,8

Wesentlich weniger gut als die Endprodukte sind die Rückstände aus industrieller Produktion auf PCDD/PCDF untersucht. Bekannt geworden sind z.B. die hohen Dioxin- und Furangehalte in den Schlämmen aus der Chloralkalielektrolyse und der Zellstoff- und Papierherstellung, in den Rückständen aus der HCH- und 2,4,5-T-Produktion und der Kupfergewinnung (Kieselrot).

### 2.1.2 Zellstoff- und Papierindustrie

Wie die chemische Industrie hat auch die Zellstoff- und Papierindustrie an zwei Fronten mit dem Dioxinproblem zu kämpfen: den Dioxingehalten in den Endprodukten und im Abwasser/Papierschlamm. In der Bundesrepublik Deutschland wird ausschließlich Sulfitzellstoff produziert. In diesen primärfaserhaltigen Zellstoffen liegt die Dioxinkonzentration unterhalb oder nahe der Nachweisgrenze von 0,1 ng TEQ/kg Zellstoff (FhG-ILV 1993). Auch im Sulfatzellstoff wurde in den letzten Jahren ein starker Rückgang der PCDD/PCDF-Konzentrationen festgestellt, so daß heute in der

Regel zwischen 0,1 und 0,5 ng TEQ/kg Sulfatzellstoff (Trockensubstanz) gefunden werden (BGA/UBA 1993). In primärfaserhaltigen Papieren wurde die mit 1,65 ng I-TEQ/kg höchste Konzentration in einem Zeitungspapier gefunden. Schwedische und kanadische Papierprodukte enthielten generell weniger als 1 ng TEQ/kg. 2,3,7,8-Cl<sub>4</sub>DD konnte in nur vier, 2,3,7,8-Cl<sub>4</sub>DF in 17 der insgesamt 19 Proben nachgewiesen werden. Durchgehend positive Befunde existierten für Cl<sub>8</sub>DD. Insgesamt sind die Dioxinkonzentrationen in primärfaserhaltigen Papieren niedriger als in Recyclingpapieren: 25 überwiegend aus Altpapier hergestellte Papiere, Pappen und Kartons aus bundesdeutscher Produktion des Jahres 1991 wiesen Dioxinkonzentrationen zwischen 0,83 und 11,53 ng I-TEQ/kg TS auf. (FhG-ILV 1993). Das typische Muster der Chlorbleiche (hohe Konzentrationen an 2,3,7,8-Cl<sub>4</sub>DD, 2,3,7,8-Cl<sub>4</sub>DF und 1,2,7,8-Cl<sub>4</sub>DF) findet sich in den Altpapierprodukten nicht mehr. Ergebnisse aus den USA zeigen, daß die Dioxin- und Furankonzentrationen in den Abwässern und den Produktionsschlämmen auch beim Kraftprozeß (= Sulfatverfahren) stark zurückgegangen sind (Tabelle 3) (Gillespie 1994). Die Tagesfrachten, verteilt auf die drei Vektoren Abwasser, Papierschlamm und Zellstoff, zeigt Tabelle 4. Im Jahr 1993 sind demnach weniger als 100 g TEQ in U.S. amerikanischen Zellstoffmühlen produziert worden; dies bedeutet einen Rückgang von mehr als 90 % gegenüber dem Jahr 1988 (1,2 kg TEQ im Jahr 1988).

Tabelle 3: Vergleich der PCDD/PCDF-Gehalte in Abwasser, Schlamm und Zellstoff aus den Jahren 1988 (Angaben von 104 Kraft-Zellstoffmühlen) und 1992/3 (Angaben von 97 Kraft-Zellstoffmühlen). Alle Angaben beziehen sich auf 2,3,7,8-substituierte Kongenere (Gillespie 1994)

	Abwasser (pg/l)		Schlamm (ng/kg TS)		Zellstoff (ng/kg TS)	
	Cl <sub>4</sub> DD	Cl <sub>4</sub> DF	Cl <sub>4</sub> DD	Cl <sub>4</sub> DF	Cl <sub>4</sub> DD	Cl <sub>4</sub> DF
<b>104 Mill Study 1988</b>						
Max.	640	8400	1390	17100	116	2620
Min.	110	90	161	1300	22	157
Median	51	443	72	607	8,7	91,5
<b>1992/3 Erhebung</b>						
Max.	80	510	133	735	10	323
Min.	6	33	31	98	10	159
Median	5	23	11	51	0,9	6,1

Tabelle 4: PCDD/PCDF-Tagesfracht aus Kraft-Zellstoffmühlen in den USA. Vergleich der Frachten 1988 und 1992/1993 in mg/d (Gillespie 1994)  
Die Angaben für Cl<sub>4</sub>DD und Cl<sub>4</sub>DF beziehen sich auf die 2,3,7,8-substituierten Kongenere.

	104 Mill Study			1992			1993		
	Cl <sub>4</sub> DD	Cl <sub>4</sub> DF	TEQ	Cl <sub>4</sub> DD	Cl <sub>4</sub> DF	TEQ	Cl <sub>4</sub> DD	Cl <sub>4</sub> DF	TEQ
Abwasser	551	4260	977	62	282	90	55	218	76
Zellstoff	718	6660	1384	69	353	104	64	302	94
Schlamm	577	3615	939	95	336	129	68	330	101
<b>Summe</b>	<b>1846</b>	<b>14535</b>	<b>3300</b>	<b>226</b>	<b>972</b>	<b>323</b>	<b>187</b>	<b>849</b>	<b>272</b>

### 2.1.3 Textilien

Jüngste Untersuchungen von Horstmann zeigen, daß Textilien auch heute noch relativ hoch mit PCDD/PCDF belastet sein können (Horstmann 1994, McLachlan und Horstmann 1994). Während die meisten der untersuchten Kleidungsstücke mit weniger als 2 ppt I-TEQ belastet waren, wurden in farbigen Baumwoll-T-Shirts auch höhere Kontaminationen (bis max. 369 ng I-TEQ/kg) festgestellt. Als Ursache der Dioxinkontamination werden aufgrund von Vergleichen der Homologenverteilung sowohl PCP-Behandlung der Rohware als auch Chloranil-Farbstoffe diskutiert (N.B.: mehr als 95 % der in Deutschland verkauften Textilien sind Importware!).

## 2.2 Thermische Prozesse

### 2.2.1 Müllverbrennung

Die Ergebnisse der „Trace Chemistry of Fire“ (Bumb et al. 1980), daß PCDD/PCDF als thermodynamisch stabile Produkte prinzipiell in allen thermischen Prozessen gebildet werden können, hat sich seitdem immer wieder bestätigt. Verantwortlich für das Auftreten von PCDD/PCDF sind sowohl homogene Reaktionen in der Gasphase als auch heterogene Reaktionen auf Partikeloberflächen. Bei weitem am besten untersucht sind Hausmüllverbrennungsanlagen, wo sich zeigte, daß die Gehalte im Rohgas nach der Brennkammer meistens relativ niedrig sind. Entscheidend für die Neubildung der Dioxine/Furane ist der Transport des Rauchgases durch die kühleren Zonen der Abgasreinigung im Temperaturbereich zwischen 250 und 400 °C.

Zur Dioxinminderung im Abgas von Müllverbrennungsanlagen stehen mehrere Techniken zu Verfügung, die alle Reduktionsgrade >95 % erreichen (Vogg 1994):

- das mit Aktivkoks betriebene Schüttstofffilter
- der mit Kalk-Kohle-Additiven als Adsorptionsmittel arbeitende Flugstromreaktor
- Oxidationskatalysatoren in Verbindung bzw. Ergänzung der SCR-Technik zur NO<sub>x</sub>-Minderung.

Nach Vogg (1994) sieht die Dioxinbilanz einer mittelgroßen (200 000 t/a), modernen Müllverbrennungsanlage folgendermaßen aus:

Mit dem Müll in die Anlage gelangen 10 g TEQ (mittlerer Dioxingehalt im Hausmüll = 50 ng TEQ/kg): im Rostabwurf (= Schlacke) enthalten sind weniger als 0,05 g TEQ; in der Rauchgasreinigung (Kesselstäube, Wäscher, Filterstäube) sammeln sich 0,1 g TEQ und aus dem Schornstein entweichen <0,05 g TEQ.

In Bayern müssen Müllverbrennungsanlagen sofort ihrem Betrieb einstellen, wenn die Reingasemissionen größer als 50 ng TEQ/m<sup>3</sup> sind. Dies führte Anfang der 90er Jahre zur Stilllegung bzw. Nachrüstung einiger Öfen. Meßergebnisse aus den Jahren 1990/91 und 1992/93 sind in Tabelle 3 gegenübergestellt.

Weniger Meßergebnisse sind von Sondermüllverbrennungsanlagen publiziert worden. Eine Zusammenstellung der ECETOC ergab, daß die meisten Anlagen Emissionen von 1 ng TEQ/m<sup>3</sup>; einige existierende Anlagen unterschreiten bereits heute den Grenzwert von 0,1 ng I-TEQ/m<sup>3</sup> (siehe Tabelle 3).

Tabelle 5: Dioxinmissionen bayerischer Hausmüllverbrennungsanlagen  
Angaben in ng TEQ/m<sup>3</sup>. Ergebnisse aus Mitte der 80er Jahre  
(↓ Ofen stillgelegt)

Standort	Emissionen 1990/91	Emissionen 1992/93
Bamberg	1,4; 1,2	1,9
Coburg	0,9	0,02-0,07
Geiselbullach	0,04-0,2	0,01
Ingolstadt	114-368	↓
	6,9-8,6	0,01
Kempten	Ofen 1+2	↓
	0,06-0,12	0,01
Landshut	16,6-22,2	↓
Marktoberdorf	0,06	0,3-0,8
München-Nord	1,4 *	1,0-4,7
München-Süd	5,4; 3,2 *	0,01-0,22
Neufahrn	0,11 *	0,53-3,9
Nürnberg	1,5-2,7 *	0,04-0,36
Rosenheim	0,12-0,64	
Schwandorf	0,8-1,2 *	0,2
Weißenhorn		0,15-4,9
Würzburg	0,04-0,08	0,015-0,019
Zirndorf	50; 81; 25	↓
	2,7-15,3	0,001

Nachdem bekannt geworden war, daß die Verbrennung von Krankenhausmüll - oftmals kleine Verbrennungsanlagen mit wenig entwickelter Rauchgasreinigung, Problemstoffe als Inputmaterial - hohe Dioxinmissionen verursachen können, wurden in Deutschland diese Anlagen stillgelegt und Klinikmüll seitdem in Hausmüllverbren-

nungsanlagen mitverbrannt oder pyrolysiert (und die Verbrennungsgase über die Rauchgasreinigung der MVA gereinigt). Das Dioxin-Reassessment der US-EPA bezeichnet die Klinikmüllverbrennungsanlagen als den größten Dioxinemittenten in den USA (US-EPA 1994).

Tabelle 6: PCDD/PCDF-Emissionen aus Sondermüllverbrennungsanlagen (ng TEQ/m<sup>3</sup>) (ECETOC 1992). \* PCDM = Polychlordiphenylmethan

Ort	Jahr der Inbetriebnahme	Emission	Bemerkungen
Schwabach, Deutschland	1965 (?)	0,8-0,9	
Ciba-Geigy, Basel, Schweiz	1972	0,018	Pilotanlage, mehrstufige Wäsche
Nybørg, Dänemark	1974	5,8	1987
Ebenhausen, Deutschland	1975	5,8 5,6-6,9	1989 1990
Biebesheim, Deutschland	1976	0,37 0,45 0,5-1	ohne PCB 100 kg PCB zugefügt ohne PCB
Bayer AG, Brunsbüttel, Deutschland	1982	0,66 0,059	Versuchsbetrieb; 8,4 kg/h PCB + 63,0 kg PCDM* zugegeben Versuchsbetrieb; 0,34 kg/h PCB + 18,7 kg PCDM* zugegeben
Kumla, Schweden	1983	15	Veraltete Technologie
2 Anlagen in den Niederlanden	1987	1,2-2,3 27	Alte Technologie
Rechem International, Pontypool, Großbritannien	1987	0,08	ca. 4 000 kg PCB/d; neue RGR installiert
Rechem International, Fawley, Großbritannien	1990	0,06- 0,15	Normalbetrieb

## 2.2.2. Andere Verbrennungsprozesse

Das Land Nordrhein-Westfalen hat im Jahr ein Untersuchungsprogramm initiiert, das potentielle Dioxinemittenten ermitteln sollte. Bei den meisten der 42 untersuchten Anlagen wurden Dioxinemissionen nachgewiesen, die niedriger als <0,1 ng I-TEQ/m<sup>3</sup> lagen, wie z.B. Stahlwerke, Aluminiumschmelzen, Zinkschmelzen, eine Vinylchlorid-anlage, ein Krematorium mit Biofilter, Glasindustrie und Anlagen zur Verbrennung von Baumrinde und Papier. Emissionen > 1 ng I-TEQ/m<sup>3</sup> wurden jedoch auch identifiziert (Tabelle 7).

Schatowitz et al. (1993) fanden PCDD/PCDF-Emissionen von 0,02 bis 14,4 ng TEQ/m<sup>3</sup> bei verschiedenen Holzverbrennungsanlagen. Hagenmaier (1994) ermittelte



Dioxinmissionen bis zu 16 ng I-TEQ/m<sup>3</sup> für kleine Anlagen und schätzt, daß die private und industrielle Verbrennung von Holz eine bisher unterschätzte Dioxinquelle sein könnte.

Tabelle 7: Ergebnisse Dioxinmeßprogramm Nordrhein-Westfalen - Anlagen mit Dioxinmissionen 1 ng I-TEQ/m<sup>3</sup> (Mittelwert aus drei Messungen); (x) = Nachrüstung begonnen oder beendet; Ergebnisse von Nachmessungen sind in Klammern ( ) aufgeführt

Anlagentyp	Konzentration (ng I-TEQ/m <sup>3</sup> )		Volumenstrom (mg I-TEQ/h)
Heißbrikettieranlage für Recyclingmaterial	70	(x)	3,7
Sinteranlage für Recyclingmaterial	46,7	(x)	13
Sinteranlage für Eisenerz	43,2	(0,7-2,0)	29
Walzwerk für Recyclingmaterial	20,8	(x)	1,04
Sinteranlage für Eisenerz	11,6	(1,9-3,5)	5,8
Zinnanlage	5,9	(x)	0,09
Holzverbrennungsanlage, 1 MW	5,8	(0,6)	0,009
Eisen-Zinn-Schmelzanlage	2,7		0,04
Sinteranlage für Eisenerz	2,4		1,6
Sinteranlage für Eisenerz	1,9		2
Recyclinganlage für Metallspäne	1,1		0,038
<b>Summe</b>			<b>56,3</b>
Zum Vergleich:			
Hausmüllverbrennungsanlage	5		0,5
Moderne Hausmüllverbrennungsanlage	0,1		0,01

### 2.3 Biogene Bildung von PCDD/PCDF

Über die Bedeutung „natürlicher Bildungsprozesse“ von PCDD/PCDF liegen widersprüchliche Informationen vor: Die Ergebnisse von Öberg et al. (1990) und anderen Autoren weisen die prinzipielle Möglichkeit der biogenen Bildung von PCDD/PCDF aus Chlorphenolen in Gegenwart von Peroxidasen nach am Beispiel von Komposten und Klärschlamm sowie bei *in vitro* Versuchen. Untersuchungen der Universität Göttingen und der Universität Bayreuth (Zeddel et al. 1994) dagegen ergaben, daß innerhalb von sieben Wochen die Konzentrationen von Pentachlorphenol auf Holz durch die Weißfäulepilze *Pleurotus ostreans* und *Trametes versicolor* zwar drastisch reduziert wurden (bei drei Parallelansätzen im Mittel um 98,3 %); aber kein Nachweis gelang, daß PCDD/PCDF gebildet wurden (siehe Tabelle 8).

Tabelle 8: Konzentration an PCDD/PCDF in ng bezogen auf 1 mg eingesetztes PCP in Kontroll- und Inkubationsansätzen (entspricht ppm Konzentration in der Originalsubstanz).

	Kontrolle 0 Wo	Kontrolle 6 Wo	Kontrolle 7 Wo	<i>P. ostreatus</i> 6 Wo	<i>P. ostreatus</i> 7 Wo	<i>T. versicolor</i> 4 Wo
Cl <sub>4</sub> DD	0,09	0,11	0,09	0,12	0,12	0,07
Cl <sub>5</sub> DD	0,12	0,11	0,09	0,10	0,09	0,08
Cl <sub>6</sub> DD	0,41	0,31	0,25	0,25	0,24	0,25
Cl <sub>7</sub> DD	1,55	1,73	1,09	0,91	0,81	0,78
Cl <sub>8</sub> DD	40,00	172,73	64,55	25,45	12,73	10,91
Cl <sub>4</sub> DF	0,17	0,50	0,09	0,14	0,13	0,09
Cl <sub>5</sub> DF	0,10	0,15	0,04	0,07	0,04	0,04
Cl <sub>6</sub> DF	0,22	0,14	0,14	0,12	0,12	0,11
Cl <sub>7</sub> DF	0,72	0,41	0,44	0,38	0,38	0,46
Cl <sub>8</sub> DF	2,27	1,91	1,91	1,73	1,82	1,82

## 2.4 Sekundärquellen = Reservoir: Klärschlamm und Kompost

Nachfolgend werden nur Klärschlamm und Kompost näher betrachtet. Eine Diskussion anderer Reservoirs findet sich im Beitrag „EPA- Dioxin Reassessment: Implications for Germany“ (Fiedler 1995, dieser Band).

### 2.4.1 Klärschlamm

Die Klärschlammanalysen aus Deutschland zeigen abnehmende Dioxinkonzentrationen. Hagenmaier ermittelte in einer ersten großen Klärschlammanalyse, wo nach potentiell belasteten Klärschlämmen gesucht wurde, eine Durchschnittsbelastung der Schlämme von 202 ng TEQ/kg TS (Bereich: 28-1 560 ng BGA-TEQ/kg TS) (Hagenmaier 1988). Erhebungen aus dem Jahr 1990 ergaben für Klärschlämme, die an die Landwirtschaft abgegeben werden, eine Durchschnittsbelastung von 50-60 ng TEQ/kg TS (Mach und Butzkamm-Erker 1990). Von den ca. 300 untersuchten Proben konnte nur in wenigen Ausnahmefällen das 2,3,7,8-Cl<sub>4</sub>DD nachgewiesen werden. Ca. 80 % der Proben lagen unterhalb des Grenzwertes der Klärschlammverordnung von 100 ng TEQ/kg TS (= Voraussetzung für die Verwertung auf landwirtschaftlichen Flächen).

Daten über den Gehalt an PCDD/PCDF und PCB im Klärschlamm wurden vom Umlandverband Frankfurt veröffentlicht (Sachs-Paulus 1992). In den Jahren 1991 und 1992 wurden 30 bzw. 28 Kläranlagen beprobt. Die Ergebnisse der Dioxinmessungen sind in Tabelle 9 dargestellt. In fast allen Fällen waren die Furangehalte etwa halb so hoch wie die Dioxingehalte. Bei der ersten Messung im Jahr 1991 lagen die

Konzentrationen von zwei Klärschlämmen über dem in der AbfklärV gesetzten Höchstwert von 100 ng TEQ/kg TS (die Muster ergaben starke Hinweise auf diskontinuierliche Einleitungen). Im Jahr 1992 wurde keine Grenzwertüberschreitung mehr festgestellt.

Tabelle 9: Dioxingehalte im Klärschlamm, zwei Messungen (Sachs-Paulus 1992)

	August 1991	März 1992
Anzahl Proben	30	28
Minimum	18 ng TEQ/kg TS	9 ng TEQ/kg TS
Maximum	144 ng TEQ/kg TS (620 ng TEQ/kg TS)	63 ng TEQ/kg TS
Mittelwert	39 ng TEQ/kg TS <sup>1</sup>	24 ng TEQ/kg TS
Median	32 ng TEQ/kg TS <sup>1</sup>	23 ng TEQ/kg TS
Anzahl Proben TEQ > 100 ng/kg TS	2	0
Anzahl Proben TEQ > 50 ng/kg TS	8	1

<sup>1</sup> = Ergebnisse ohne den Extremwert einer Kläranlage, der bei derselben Probe bestätigt aber bei einer späteren Messung nicht mehr gefunden wurde

Rappe et al. (1994) fanden in 30 Schweizer Klärschlämmen Dioxinkonzentrationen zwischen 6 und 4 100 ng TEQ/kg TS. 10 Klärschlämme wiesen Konzentrationen von mehr als 100 ng TEQ/kg TS auf, wobei bei den meisten ein industrieller Einfluß angenommen werden konnte.

#### 2.4.2 Kompost

Die Ergebnisse von mehreren hundert Dioxinanalysen von Komposten haben zweifelsfrei ergeben, daß eine Kompostierung der gesamten organischen Fraktion des Hausmülls eine nicht zu akzeptierende Qualität ergibt. Die Dioxinkonzentrationen haben hier einen Mittelwert von ca. 50 ng I-TEQ/kg TS. Als Orientierungswert kann der Grenzwert für Bio- und Grünkompost des Landes Baden-Württemberg von 17 ng I-TEQ/kg TS herangezogen werden. Die Auswertung einer Häufigkeitsverteilung der Dioxinkonzentrationen von 101 Biokompostanalysen ergab, daß die meisten Proben Werte zwischen 7,49 und 17,5 ng I-TEQ/kg TS aufwiesen; der Medianwert lag bei 11,3 ng TEQ/kg TS (Fiedler et al. 1994).

Die Ergebnisse eines Workshops zur Bedeutung der Neubildung von PCDD/PCDF während des Kompostierungsprozesses lassen sich wie folgt zusammenfassen (Fiedler 1994b):

Eine Zunahme insbesondere der hepta- und octachlorierten PCDD während des Kompostierungsvorganges wird festgestellt. Aufgrund der niedrigen Toxizitäts-Äquivalenzfaktoren (TEF) wirkt sich diese Zunahme aber bei der Berechnung des Toxizitätsäquivalentes (I-TEQ) nicht wesentlich aus. Unabhängig vom Ausgangsmaterial steigen die I-TEQ-Werte infolge des Kompostierungsprozesses um ca. 1-2 ng I-TEQ

Trockensubstanz (TS) an. Die Mechanismen, die zu dieser Zunahme führen, sind Gegenstand wissenschaftlicher Untersuchungen, deren Ergebnisse bisher nicht valide genug sind, um eine abschließende Bewertung vornehmen zu können.

Folgende Möglichkeiten für die Neubildung werden diskutiert:

- Abhängigkeit von der Chlorphenolkonzentration im Ausgangsmaterial: Es ist fraglich, ob der Chlorphenolgehalt ausreicht, die Neubildung der Dioxine zu erklären.
- Neubildung durch Weißfäulepilze: Aufgrund der relativ hohen Temperaturen während des Kompostierungsvorganges (55 bis > 70 °C), die über lange Zeiträume bestehen, und der Tatsache, daß Peroxidasen Temperaturen von 40 °C nicht überstehen, müßten entweder andere Mikroorganismen für die Neubildung verantwortlich sein oder chemisch-katalytische Reaktionen beteiligt sein. Prinzipiell sind Weißfäulepilze in der Lage, Abbau- und Umbauvorgänge von chlorierten Aromaten über radikalische Mechanismen zu bewerkstelligen.

Der gesamte Dioxingehalt des Kompostes ist zwar durch die bereits im Ausgangsmaterial vorhandenen PCDD/PCDF-Gehalte abhängig; es fehlt jedoch eine statistische Absicherung durch ausreichende Datenmengen.

Die Konzentrationen der dioxin-ähnlichen polychlorierten Biphenyle (*non-ortho*- und *mono-ortho*-chlorsubstituierten PCB) im Biokompost ist sehr gering und braucht bei der Berechnung eines Gesamt-Toxizitätsäquivalentes nicht berücksichtigt zu werden.

Trotz der geringen im Durchschnitt vorgefundenen erhöhten Belastungen durch die Neubildung von Dioxin im Komposten können diese ohne Besorgnis ausgebracht werden. Es ist vielmehr darauf hinzuwirken, daß der Eintrag von Dioxinen in die Umwelt und damit die ubiquitäre Grundbelastung des Bioabfalls langfristig durch geeignete Maßnahmen gesenkt wird.

### **3 KONZENTRATIONEN VON PCDD/PCDF IN DER UMWELT**

#### **3.1 Grundlagen**

Die meisten Quellen, insbesondere die thermischen, emittieren fast das gesamte Spektrum der 210 theoretisch möglichen Einzelkongenere der PCDD/PCDF. Diese werden können auch in abiotischen Matrices, wie Boden, Sedimente, Luft, Wasser, oder in Rückständen, wie Flugaschen von Verbrennungsanlagen, detektiert. In Pflanzen und niederen tierischen Organismen, wie Krebsen und Mollusken, findet sich ebenfalls das gesamte PCDD/PCDF-Spektrum. Dagegen findet man in höheren Tieren (Fischen, Säugern) und im Menschen nur PCDD/PCDF-Kongenere, die in den Positionen 2, 3, 7 und 8 chloresubstituiert sind. Nur diese besitzen neben ihrer toxischen Wirkung auch eine hohe Persistenz. Letzteres heißt, daß diese Verbindungen nur schwer in der Umwelt abbaubar sind und kaum metabolisiert werden. Nur per-

sistente Verbindungen können in der Nahrungskette und schließlich im Menschen bioakkumulieren. PCDD/PCDF, die keine 2,3,7,8-Chlorsubstitution besitzen sowie PCDD/PCDF mit weniger als vier Chloratomen (*mono- bis trichlorierte Verbindungen*) sind nicht stabil genug, um sich in der Nahrungskette und im Menschen anzureichern. Teilweise werden diese niederchlorierten Moleküle von Bodenbakterien metabolisiert.

Das Umweltverhalten eines Stoffes wird entscheidend durch seine physikalisch-chemischen Konstanten bestimmt (siehe Tabelle 10) (Fiedler et al. 1994a). Mit steigender Anzahl von Chloratomen im Molekül nehmen Dampfdruck und Wasserlöslichkeit ab, wohingegen  $K_{OW}$  und  $K_{OC}$  ansteigen. Dies bedeutet, daß höher chlorierte PCDD/PCDF sich bevorzugt in adsorbiertem Zustand, d.h. an Partikel gebunden, oder in lipophilen Medien aufhalten. Diese Tatsache macht es erforderlich, die einzelnen PCDD/PCDF-Kongenere getrennt zu werten und auch - wenn möglich - eine kongenerenspezifische Betrachtung vorzunehmen. Ergebnisse zum isomeren-spezifischen Transfer von PCDD/PCDF zwischen Futtermittel und Kuh- bzw. Kuhmilch sind bekannt (Fürst et al. 1992, McLachlan 1992, Blüthgen et al. 1994).

Tabelle 10: Wasserlöslichkeit S, Dampfdruck  $V_p$ , Logarithmus Octanol/Wasser-Verteilungskoeffizient  $\log K_{OW}$  und Logarithmus Adsorptionskoeffizient zu organischem Kohlenstoff  $\log K_{OC}$ , ausgewählter PCDD/PCDF

Kongener	S (mg/l)	$V_p$ (mm Hg)	$\log K_{OW}$	$\log K_{OC}$
2,3,7,8-Cl <sub>4</sub> DD	$1,9 \cdot 10^{-5}$	$7,4 \cdot 10^{-10}$	6,64	5,7-7,6
1,2,3,7,8-Cl <sub>5</sub> DD		$(4,35 \cdot 10^{-10})$	6,64	
1,2,3,4,7,8-Cl <sub>6</sub> DD	$4,4 \cdot 10^{-6}$	$(3,8 \cdot 10^{-11})$	(7,79)	5,4-7,1
Cl <sub>8</sub> DD	$4 \cdot 10^{-7}$	$8,25 \cdot 10^{-13}$	(8,60)	5,9-7,9
2,3,7,8-Cl <sub>4</sub> DF	$4,10 \cdot 10^{-4}$	$(1,50 \cdot 10^{-8})$	6,53	5,2-7,5
2,3,4,7,8-Cl <sub>5</sub> DD	$2,36 \cdot 10^{-4}$	$2,63 \cdot 10^{-9}$	6,92	5,6-7,4
1,2,3,4,7,8-Cl <sub>6</sub> DF	$8,25 \cdot 10^{-6}$	$(2,4 \cdot 10^{-10})$		7,4
Cl <sub>8</sub> DF	$(1,16 \cdot 10^{-6})$	$3,75 \cdot 10^{-12}$	(8,78)	6,7-7,4

### 3.2 PCDD/PCDF in der Luft

In Deutschland gibt mehrere Meßprogramme, in denen PCDD/PCDF- Luftkonzentrationen erfaßt werden. Den Stand von 1992 gibt Tabelle 11 wieder (BGA/UBA 1993). Inzwischen sind aufgrund von Luftreinhaltemaßnahmen und Emissionsbegrenzungen diese Werte gesunken. Für das Land Nordrhein- Westfalen wurden die in Tabelle 12 gegenübergestellten Konzentrationen gefunden (NRW 1995). Innerhalb der letzten sechs Jahre sind die Luftkonzentrationen um 46 bis 69 % zurückgegangen.

Tabelle 11: Jahresmittelwerte der PCDD/PCDF in der Luft und in Deposition für Deutschland (BGA/UBA 1993)

Beschreibung der Gegend	Immissionskonzentration (pg TEQ/m <sup>3</sup> )	Deposition (pg TEQ/m <sup>2</sup> ·d)
Ländliche Gegend	0,025-0,070	5-20
Städtische Umgebung	0,070-0,350	10-85
Nahbereich einer Punktquelle	0,350-1,600	bis zu 1 000

Tabelle 12: PCDD/PCDF-Konzentrationen in der Luft von Nordrhein-Westfalen. Vergleich der Daten von 1987/88 mit denen von 1993/94

Ort	Konzentration (fg I-TEQ/m <sup>3</sup> )		Reduktion (%)
	1987/88	1993/94	
Köln-Riehl	130	40	69
Duisburg-Meiderich	332	124	63
Essen-Altendorf	204	76	63
Dortmund (Stadt)	224	120	46

Luftkonzentrationen können entweder als Depositionsmessung (z.B. mit Bergerhoff-Gefäßen) oder als Gesamtluftmessung (mit Pumpe und verschiedenen Filtern) durchgeführt werden. Während mit der Bergerhoff-Methode lediglich die vertikale Deposition auf eine horizontale Fläche gemessen wird, erfaßt die aktive Luftmessung auch die Gasphase und feinste Aerosole. Ergebnisse beider Methoden sind in den nachfolgenden beiden Abbildungen für drei Luftmeßstationen in Hessen dargestellt.

Beide Methoden zeigen einen deutlich sichtbaren Jahresgang mit niedrigeren PCDD/PCDF-Konzentrationen im Sommer und höheren im Winter. Die aufwendigere und teurere Gesamtluftmessung reagiert sensibler und die Amplituden (Konzentrationsdifferenzen) sind breiter. Prinzipiell führen jedoch beide Methoden zu dem gleichen Ergebnis (siehe Abbildungen 1 und 2). Beide Abbildungen zeigen jedoch deutlich, daß die Berechnung einer Jahresdurchschnittskonzentration nicht anhand weniger Messungen erfolgen darf: Meßergebnisse aus den Sommermonaten würden die Gesamtmenge weit unterschätzen, während Messungen aus den Wintermonaten zu viel zu hohen Depositionsraten kommen würden. Auch die Verwendung von PCDD/PCDF-Gehalten in Schnee, wie von Marklund et al. (1990) zur Berechnung der Jahresdeposition vorgeschlagen, kommt demnach zu einer Überschätzung der Depositionsraten.

In Abbildung 3 ist der Jahresgang für leicht- und schwerflüchtige PCDD sowie für den I-TEQ im Schwebstaub am Beispiel der Messung an der Station Crumstadt wiedergegeben. Man erkennt deutlich, daß die Konzentrationen für alle drei Parameter parallel verlaufen.

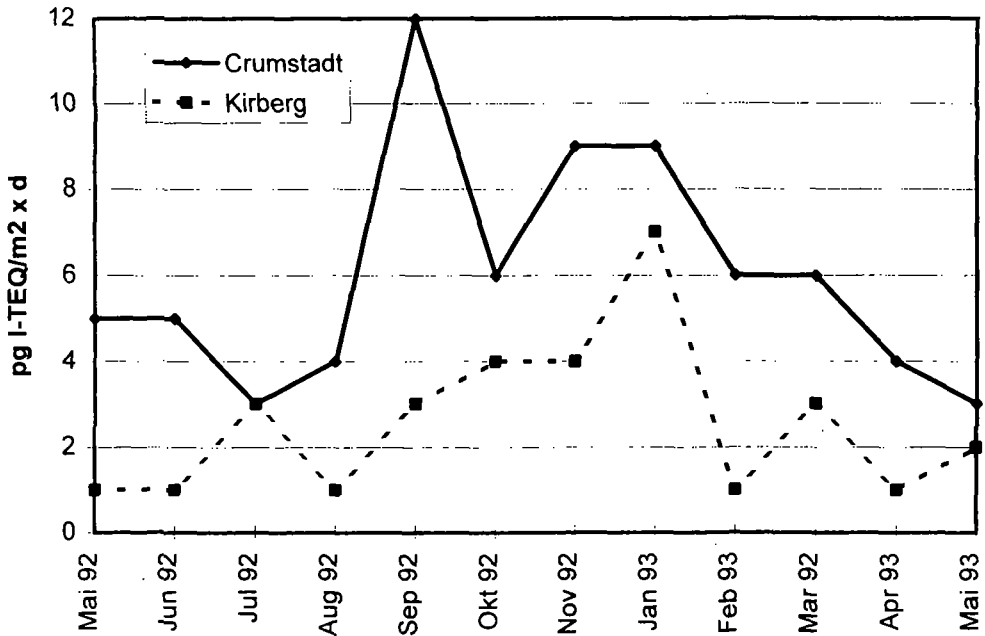


Abbildung 1: PCDD/PCDF (als I-TEQ) im Staubniederschlag für die beiden hessischen Meßstationen Crumstadt und Kirberg (Fiedler et al. 1995)

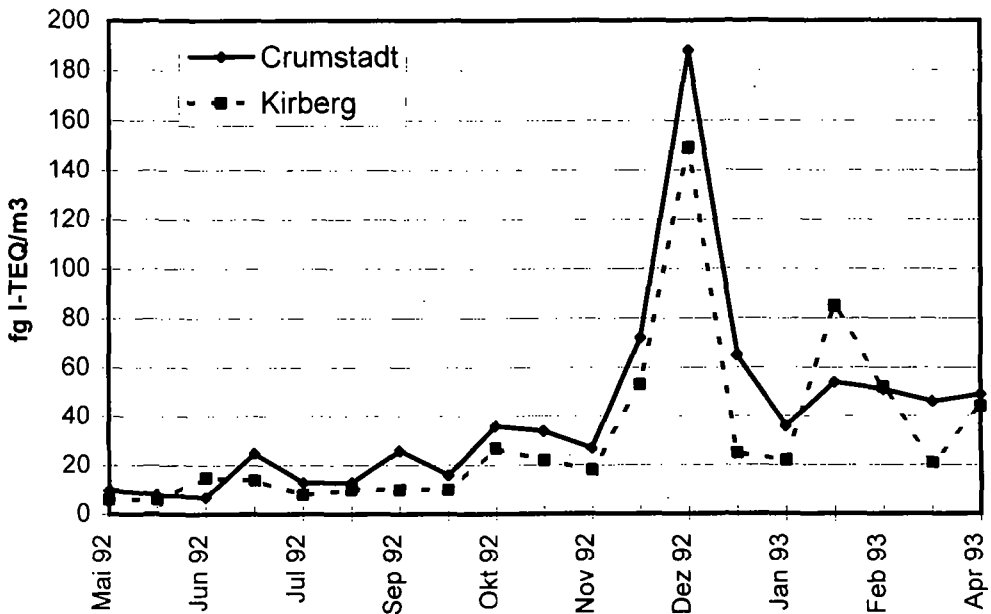


Abbildung 2: PCDD/PCDF (als I-TEQ) im Schwebstaub für die beiden hessischen Meßstationen Crumstadt und Kirberg (Fiedler et al. 1995)

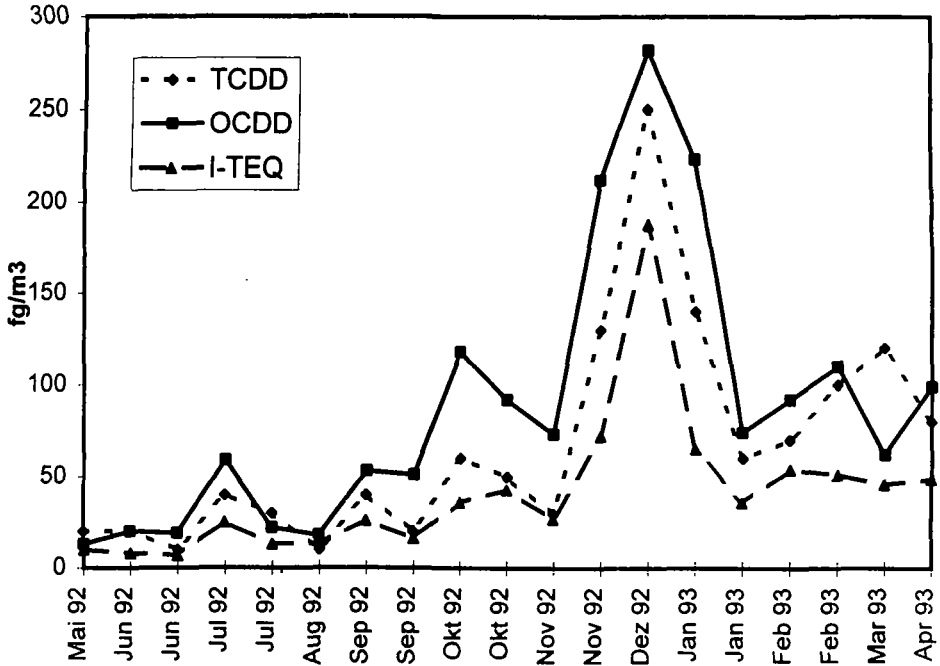


Abbildung 3: Jahrgang der Konzentrationen im Schwebstaub an der Station Crumstadt für  $Cl_4DD$ ,  $Cl_8DD$  (die Werte sind durch 10 dividiert) und I-TEQ.

### 3.3 PCDD/PCDF in Böden

In verschiedenen Untersuchungen hat sich gezeigt, daß dem Boden als Schadstoffreservoir im Falle von stark adsorbierenden Substanzen nicht die Bedeutung zukommt, wie ursprünglich angenommen (MURL 1990, Hülster und Marschner 1992, McLachlan 1992). PCDD/PCDF sind im Boden relativ fest an die organische Matrix gebunden und somit kaum mobil (vgl. hohe Adsorptionskoeffizienten  $K_{OC}$ ); ein Übergang in unter- und oberirdische Pflanzenteile und somit in die Nahrungskette findet somit kaum statt.

Aus der Deutschland liegen wohl die meisten Ergebnisse zu PCDD/PCDF-Konzentrationen im Boden vor: allein der 1. Bericht der Bund-Länder-Arbeitsgruppe DIOXINE (BLAG 1992) gibt eine Zusammenstellung der Resultate von mehr als 1 500 Messungen. Darüberhinaus gibt es eine Vielzahl von weiteren Meßergebnissen, von denen nachfolgend summarisch eine Auswahl aufgeführt ist.

Die PCDD/PCDF-Bodengehalte im Hamburger Südosten schwanken sehr stark zwischen 1,7 und 684 ng I-TEQ/kg TS (Tabelle 13). Der Medianwert von ca. 20 ng I-TEQ/kg TS stellt die allgemeine Belastungssituation dieser Gegend dar und wird



von den Autoren als „urbane Hintergrundbelastung“ bezeichnet (FHH 1993). Eine zusätzliche Probe von einem Autobahnrandstreifen ergab 14 ng I-TEQ/kg TS.

Tabelle 13: PCDD/PCDF-Gehalte in Böden aus dem Hamburger Südosten (ng I-TEQ/kg TS)

	Alle Proben n=62	HH-Südosten Innendeichsflächen			Außendeichsflächen		Referenz HH-Nordosten n=3
		Acker n=33	Grünland n=7	emit. KG n=7	Acker n=9	Grünland n=6	
MW	55	30	14	38	167	96	11
Median	18	16	6,2	32	13	62	4,3
Min	1,7	1,7	3,4	24	3,4	11	25
Max	684	159	40	58	684	232	4,3

Für Nordrhein-Westfalen (MURL 1990 und BLAG 1992) liegen die in Tabelle 14 vorgestellten Werte vor.

Tabelle 14: PCDD/PCDF-Konzentrationen in Böden von Nordrhein-Westfalen (ng BGA-TEQ/kg TS) (MURL 1990 <sup>1)</sup>, BLAG 1992)

	Acker <sup>2)</sup> ländlich n=25	Waldböden ländl./verd. n=3 / n=13	Waldstreu ländl./verd. n=1 / n=1	Kleingärten n=4	Grünland ländlich n=69	0-10 cm Verdichtungsgebiet n=28
MW	4,9	1,4 / 3,3		15,6	5,07	9,08
Median					4,9	8,1
Min	3	0,9 / 0,6		2,5	1,9	2,0
Max	7,7	2,9	32,2 / 73,1	27,3	11,0	28,0

Für Baden-Württemberg wurden die in Tabelle 15 zusammengefaßten Bodenkonzentrationen ermittelt (LfU-BW 1993).

Tabelle 15: PCDD/PCDF-Gehalte in den Böden Baden-Württembergs (ng I-TEQ/kg TS) (LfU-BW 1993)

	Anzahl	MW	Median
Acker, ländlich	40	1,5	1,0
Grünland, ländlich	39	0,7	0,4
Waldauflage, ländlich	18	23	16
Waldoberboden, ländl	15	12	4
Landwirtschaftl. Nutzung, normal besiedeltes Gebiet	30		0,5
Landwirt. Nutzung, industrialisiertes Gebiet	27		5
Parkflächen, normal besiedeltes Gebiet	8		1,6
Parkflächen, industrialisiertes Gebiet	26		11
Gärten, normal besiedeltes Gebiet			3
Gärten, industrialisiertes Gebiet	12		20

Für Bayern liegen folgende Werte vor (Tabelle 18). Man sieht deutlich, daß der in der Bund-Länder-Arbeitsgruppe DIOXINE (BLAG 1992) empfohlene Zielwert von 5 ng I-TEQ/kg TS in den ackerbaulich und landwirtschaftlich genutzten Flächen deutlich unterschritten wird; die Mediane liegen unter 1 ng I-TEQ/kg TS; an einem Grünlandstandort werden 5 ng I-TEQ/kg TS knapp (5,6 ng I-TEQ/kg TS) überschritten. Der Einfluß des Autoverkehrs ist nur im unmittelbarer Fahrbahnnähe nachzuweisen (siehe Tabelle 17). Nicht eingeschlossen sind Messungen von Verdachtsstandorten, z.B. einem alten Firmenlagerplatz Kabelzerlegung (max = 230 ng TEQ/kg TS) oder in einer Forstauflage in der Nähe eines Aluminiumschmelzwerkes (139 ng TEQ/kg TS), die teilweise erheblich höhere Werte ergaben (GLA 1994 und LfU 1992).

Im Umkreis von Hausmüll- und Sondermüllverbrennungsanlagen wurden dagegen keine besonderen Bodenbelastungen festgestellt (Tabelle 18).

Tabelle 16: PCDD/PCDF-Konzentrationen in land- und forstwirtschaftlich genutzten Böden Bayerns; ländlicher Raum und Verdichtungsraum (ng BGA-TEQ/kg TS)

	Acker		Grünland		Forstauflagen		Forstoberböden		Grünflächen	
	ländl. n=27	verd. n=41	ländl. n=46	verd. n=27	ländl. n=20	verd. n=32	ländl. n=15	verd. n=30	ländl. n=2	verd. n=30
MW	0,41	0,7	0,46	3,9	11,9	14,9	1,01	2,6		1,8
Median	0,12	0,24	0,21	0,6	8,8	10	0,59	0,77		0,95
Min	nn	nn	nn	nn	nn	nn	0,4	nn	0,97	nn
Max	3,7	18	5,6	18	38	50	3,9	17	3,1	13

Tabelle 17: PCDD/PCDF-Konzentration entlang von Straßen (ng BGA-TEQ/kg TS)

	Entfernung <5 m	Entfernung >5 m	Bemerkungen
Wintrichring München/Stadt	10	0,32	
BAB A3 bei Altdorf/ Lkr. Nürnberg	16 (= max)	1,6-0,2	bis zu einer Entfernung von 70 m
BAB A8 bei Wiedenz hausen/Lkr. Dachau	7,6	nn	stetige Abnahme
BAB A8 bei Lauf/ Lkr. Nürnberg	5 (= max) (1,5 m)	2,1-0,52	bis zu einer Entfernung von 70 m
Kreisstraße, Lkr. Erding	0,98-0,56	0,5-nn	

Tabelle 18: PCDD/PCDF-Konzentrationen im Umfeld von Haus- und Sondermüllverbrennungsanlagen (ng TEQ/kg TS), \* = Hutung, Ödland

	Acker n=11	Grünland n=12	Forstaufl. n=2	Forstoberb. n=3	Grünflächen n=7	Sonstige * n=8
MW	1,26	0,78			0,94	1,6
Median	0,68	0,41			0,83	1,72
Min	0,2	0,2	3,72	0,69	0,47	0,22
Max	7,35	2,3	3,87	1,44	1,63	2,45

Im hessischen Dioxinmeßprogramm wurden 1989/90 insgesamt 221 Bodenproben aus 16 Gebieten entnommen und auf PCDD/PCDF analysiert. Der Mittelwert für die organischen Auflagen lag bei 60,1 ng TEQ/kg TS (Median bei 63,2 ng TEQ/kg TS); für die Oberbodenkonzentrationen (0-10 cm) wurde ein Mittelwert von 10,21 ng TEQ/kg TS (Median 6,1 ng TEQ/kg TS) berechnet. Da jedoch keine für Hessen repräsentative Flächen ausgewählt wurden sondern gezielt Standorte mit vermuteter höherer Belastung, dürften die Mittelwerte erheblich über dem für Hessen repräsentativen liegen (HLfU 1991). In diesem Programm wurden auch Tiefenprofile genommen. Das Bodenprofil am Standort Stadtallendorf, eine podsolige Braunerde aus quartären Deckschichten (Deckschicht über Baislage aus sandigem Buntsandsteinmaterial), zeigte in der Humusaufgabe und dem mineralischen Oberboden die mit 353,7 und 385,3 ng BGA-TEQ/kg TS die höchsten bisher in Hessen gefundenen Werte. Im A<sub>he</sub>-Horizont (4-8 cm) ist die Konzentration auf 5,8 ng TEQ/kg TS abgefallen und im B<sub>v</sub>-Horizont (Unterboden, 8-30 cm) wurden nur noch 0,6 ng TEQ/kg TS nachgewiesen. Diese Werte belegen, daß eine Verlagerung von PCDD/PCDF selbst in diesem empfindlichen Bodenprofil nicht in nenneswertem Umfang stattfindet.

#### 4 SCHLUßFOLGERUNGEN

Anhand archivierter Boden- und Sedimentproben (Sedimentkerne) wurden frühere Einträge und Belastungen mit PCDD/PCDF festgestellt. Alle Proben zeigten einen raschen Anstieg der PCDD/PCDF-Konzentrationen von 1933/1940 bis Mitte der 70er Jahre; seitdem ist eine Abnahme der Gehalte zu beobachten. Dieses Ergebnis wird Beleg dafür gewertet, daß die Quellen für PCDD/PCDF überwiegend anthropogen sind und die heutige Belastungen ein Resultat der menschlichen Aktivitäten vor allem im 20. Jahrhundert (SAB 1995). Den rückläufigen Trend der Einträge von PCDD/PCDF in die Umwelt bestätigen auch Analysen von Vogeleiern, Gras/Heu, Muttermilch und Humanblut (DIOXIN'94).

## 5 LITERATUR

BGA/UBA (1993): Dioxine und Furane - ihr Einfluß auf Umwelt und Gesundheit. Erste Auswertung des 2. Internationalen Dioxin-Symposiums und der fachöffentlichen Anhörung des Bundesgesundheitsamtes und des Umweltbundesamtes in Berlin vom 9. bis 13.11.1992. Bundesgesundheitsbl. **Sonderheft/93** (36. Jahrgang, Mai 1993)

BLAG, Bund/Länderarbeitsgruppe DIOXINE (1992): Umweltpolitik: Bericht der Bund/Länder-Arbeitsgruppe DIOXINE. Rechtsnormen, Richtwerte, Handlungsempfehlungen, Meßprogramme, Meßwerte und Forschungsprogramme. Bundesminister für Umwelt, Naturschutz und Reaktorsicherheit (Hrsg.), Bonn, Januar 1992.

Blüthgen A., W. Heesch und U. Ruoff (1994): Zum Carry-over toxikologisch relevanter Polychlordibenzodioxin- und -furankongenere in die Milch laktierender Kühe. Kieler Milchwirtschaftl. Forschungsberichte **46**, 130-150

Bruckmann P. (1994): Ergebnisse aus dem Dioxinmeßprogramm Nordrhein-Westfalen. Landesumweltamt NRW, Düsseldorf

BUA (1992): Chloranil (2,3,5,6-Tetrachlor-2,5-cyclohexadien-1,4-dion). BUA-Stoffbericht 85 (Februar 1992). Beratergremium für umweltrelevante Altstoffe (BUA) der Gesellschaft Deutscher Chemiker (Hrsg.), VCH, Weinheim - New York - Basel - Cambridge

Bumb R.R., W.B. Crummett, S.S. Artie, J.R. Gledhill, R.H. Hummel, R.O. Kagel, L.L. Lamparski, E.V. Luoma, D.L. Miller, T.J. Nestruck, L.A. Shadoff, R.H. Stahl und J.S. Woods (1980): Trace Chemistries of Fire: A Source of Chlorinated Dioxins. *Science* **210**, 385-390

Butzkamm-Erker R. und R.E. Mach (1990): Neuere Daten über Dioxingehalte in Klärschlamm. *Korrespondenz Abwasser* **37**, 161-163

Christmann W., K.D. Klöppel, H. Partscht, W. Rotard (1989b): Tetrachlorobenzochinones, a Source of PCDD/PCDF. *Chemosphere* **18**, 789-792

DIOXIN'94 (1994): DIOXIN'94, 14th International Symposium on Chlorinated Dioxins, PCB and Related Compounds, November 21-25, 1994 Kyoto. Tagungsbände. *Organohalogen Compounds* **19-21**, Kyoto University (Hrsg).

ECETOC (1992): Exposure of Man to Dioxins: A Perspective on Industrial Waste Incineration. Technical Report No. 49. European Centre for Ecotoxicology and Toxicology of Chemicals, Bruxelles, Belgium, September 1992

Esposito M.P., T.O. Tiernan and F.E. Dryden (1980): Dioxins. EPA/600/2-80-197

FhG-ILV (1993): Untersuchung der Entstehung und des Verbleibs toxischer Halogenorganischer Verbindungen in der Zellstoff- und Papierindustrie (Phase I). Abschlußbericht des Fraunhofer-Instituts für Lebensmitteltechnologie und Verpackung, München, im Auftrag des Bundesministeriums für Forschung und Technologie, Kz.: 01ZU9004, Februar 1993

FHH (1993): Untersuchungen zum Transfer von Dioxinen und Furanen. Ergebnisse von Parallelbestimmungen im Boden, Staubniederschlag und Gras sowie in Lebensmitteln tierischer und pflanzlicher Herkunft im Hamburger Südosten. Freie und Hansestadt Hamburg, Behörde für Arbeit, Gesundheit und Soziales und Umweltbehörde, August 1993

Fiedler H. (1995): EPA DIOXIN-Reassessment: Implications for Germany. *Organohalogen Compounds* **22**,

Fiedler H., G. Gaßner, C. Lau und O. Hutzinger (1995): Abschlußbericht zum Ökosystemaren Biomonitoring-Programm in der Region Biebesheim. Bericht im Auftrag des Hessischen Ministeriums für Umwelt, Energie und Bundesangelegenheiten, Wiesbaden (im Druck)

Fiedler H. (1994a): Sources of PCDD/PCDF and Impact on the Environment. *Organohalogen Compounds* **20**, 229-236

Fiedler H. (1994b): Dioxine im Biokompost. Veröffentlichung der Ergebnisse des Workshops über die Neubildung von Dioxinen während des Kompostierungsprozesses am 17./18. Februar 1994 im Hessischen Umweltministerium, Wiesbaden, und des Protokolls zum Fachgespräch „Bedeutung organischer Schadstoffe in Komposten hinsichtlich der Verwertung in Landwirtschaft und Gartenbau“ am 28. Februar 1994 an der Landtechnik, Weißenstephan. Mit Beiträgen von L.G. Öberg, N. Wågman, R. Andersson und C. Rappe; P. Krauß, Th. Krauß und H. Hagenmaier; S. Sievers und U. Schacht; K. Fricke; A. Zeddel, A. Majcherzyk, A. Hüttermann, T. Wiedmann, K. Ballschmiter, H. Fiedler und M. McLachlan sowie H. Fiedler. *Organohalogen Compounds* **18** (124 Seiten), ECOINFORMA Press, Bayreuth

Fiedler H. (1993): Formation and Sources of PCDD/PCDF. *Organohalogen Compounds* **11**, 221-228. Umweltbundesamt (Hrsg.), Wien, Österreich, 1993

Fiedler H., K. Fricke und H. Vogtmann (1994): Bedeutung polychlorierter Dibenzo-*p*-Dioxine und polychlorierter Dibenzofurane (PCDD/PCDF) in der Abfallwirtschaft. *Organohalogen Compounds* **17** (156 Seiten), ECO-INFORMA Press, Bayreuth

Fürst P., G.H.M. Krause, D. Hein und T. Delschen (1992): Influence of PCDD/PCDF Levels in Grass and Soil on the Contamination of Cow's Milk. *Organohalogen Compounds* **8**, 333-336, Finnish Institute of Occupational Health (Hrsg.), Helsinki, Finnland

Gillespie W.J. (1994): A Summary of Data Reflective of U.S. Pulp and Paper Industry Progress in Reducing the TCDD/TCDF Content of Effluents, Pulps and Wastewater Treatment Sludges. *Organohalogen Compounds* **20**, 255-260. Kyoto University, Kyoto, Japan, 1994

GLA (1994): Hintergrundbelastung bayerischer Böden mit organischen Problemstoffen. GLA Fachberichte **12** (55 Seiten). M Joneck und R. Prinz, Bayerisches Geologisches Landesamt, München, 1994

Hagenmaier H. (1994): Contributions of Diesel-Powered Vehicles and Wood Burning to Overall PCDD/PCDF Emissions. *Organohalogen Compounds* **20**, 267-270. Kyoto University, Kyoto, Japan, 1994

Hagenmaier H. (1988): Untersuchungen der Gehalte an polychlorierten Dibenzodioxinen, polychlorierten Dibenzofuranen und ausgewählten Chlorkohlenwasserstoffen in Klärschlämmen. Universität Tübingen, Februar 1988. Im Auftrag des Umweltbundesamtes, Berlin, Report Nr. 103 03 305

Horstmann M. (1994): Untersuchungen zu nicht-industriellen Quellen von polychlorierten Dibenzop-dioxinen und polychlorierten Dibenzofuranen (PCDF) in einem kommunalen Entwässerungssystem. Dissertation, Universität Bayreuth. Shaker-Verlag, Aachen

Hutzinger O. und H. Fiedler (1988): Formation of Dioxins and Related Compounds in Combustion Processes and Formation of Dioxins and Related Compounds in Industrial Processes. Pilot Study on International Information Exchange on Dioxins and Related Compounds, Report Number **173**, August 1988, North Atlantic Treaty Organization, Committee on Challenges of Modern Society

HLfU (1991): Dioxine und Furane in der hessischen Umwelt - Meßergebnisse aus Hessen. Schriftenreihe der Hessischen Landesanstalt für Umwelt Heft Nr. **126**, Wiesbaden, August 1991

Hülster A. und H. Marschner (1992): Transfer of PCDD/PCDF from Contaminated Soils to Food and Fodder Crop Plants. *Organohalogen Compounds* **8**, 351-354, Finnish Institute of Occupational Health (Hrsg.), Helsinki, Finnland

LfU (1992): Polychlorierte Dioxine und Furane in der Umwelt - Meßergebnisse aus Bayern (Stand: 15.11.1992). Bayerisches Landesamt für Umweltschutz, München

LfU-BW (1993): Dioxine in Böden Baden-Württembergs. Materialien zum Bodenschutz Band **1**. Landesanstalt für Umweltschutz Baden-Württemberg (Hrsg.), Karlsruhe, Februar 1993

Marklund S., M. Tysklind, R. Andersson, K. Ljung und C. Rappe (1990): Environmental Analysis of PCDDs and PCDFs as Determined by the Analysis of Snow Samples from the North Part of Sweden. *Organohalogen Compounds* **1**, 437-440. ECO-Inforna Press, Bayreuth

McLachlan, M.S. (1992): Das Verhalten hydrophober chlororganischer Verbindungen in laktierenden Rindern. Dissertation, Universität Bayreuth

McLachlan M.S. und M. Horstmann (1994): Polychlorinated Dibenzop-dioxins and Dibenzofurans in Textiles and Their Transfer to Human Skin, Sewage Sludge and Other Matrices. *Organohalogen Compounds* **20**, 251-254. Universität Kyoto (Hrsg.), Kyoto, Japan

MURL (1991): NRW-Meßprogramm: Chloraromaten - Herkunft und Transfer, Abschlußbericht. Ministerium für Umwelt, Raumordnung und Landwirtschaft, Düsseldorf

NRW (1995): Presseerklärung des Ministers für Umwelt, Raumordnung und Landwirtschaft des Landes Nordrhein-Westfalen, Düsseldorf, März 1995

Öberg L.G., B. Glas, S.E. Swanson, C. Rappe und K.G. Paul (1990): Peroxidase-catalyzed Oxidation of Chlorophenols to Polychlorinated Dibenzo-*p*-dioxins and Dibenzofurans. *Arch. Environ. Contam. Toxicol.* **19**, 930-938

Rappe C., R. Andersson, G. Karlaganis und R. Bonjour (1994): PCDDs and PCDFs in Samples of Sewage Sludge from Various Areas in Switzerland. *Organohalogen Compounds* **20**, 79-84. Kyoto University, Kyoto, Japan, 1994

SAB (1995): Science Advisory Board Review Committee. Anhörung zum US-EPA Dioxin Reassessment, Washington, DC (USA), 15.-16. Mai 1995

Sachs-Paulus N. (1992): Die Belastung kommunaler Klärschlämme durch polychlorierte Dioxine/Furane und polychlorierte Biphenyle; Ergebnisse von 30 Kläranlagen im Gebiet des Umlandverbandes Frankfurt. *In: Organische Schadstoffe - Möglichkeiten und Grenzen ihrer Bewertung in der Praxis*, S. 70-88. 19. Fachtagung Technisches Gesundheitswesen, Gießen, 15. und 16. Oktober 1992

Schatowitz B., E. Brandt, E. Gafner, E. Schlumpf, R. Bühler, P. Hasler und T. Nusbauer (1993): Dioxin Emissions from Wood Combustion. *Organohalogen Compounds* **11**, 307-310. Umweltbundesamt (Hrsg.), Wien, Österreich, 1994

US-EPA (1994): Estimating Exposure to Dioxin-like Compounds, Vols. 1-3. Office of Health and Environmental Assessment, Office of Research and Development. EPA/600/6-88/005

Vogg H. (1994): Restmüllverbrennung - Ziele und aktueller Stand der Technik. *UWSF-Z. Umweltchem. Ökotox.* **6**, 367-374

Zeddel A., A. Zeddel, A. Majcherczyk, A. Hüttermann, K. Ballschmiter, H. Fiedler und M. McLachlan (1994): Die Rolle von Weißfäulepilzen bei Abbau und Neubildung von chlororganischen Verbindungen in Festphasensystemen. *Organohalogen Compounds* **18**, 89-100. ECO-Infoma Press, Bayreuth

