

Polychlorierte Dibenzo-p-dioxine, Dibenzofurane und Benzole in der Asche kommunaler und industrieller Verbrennungsanlagen

Autor(en): **Buser, H.R. / Bosshardt, H.-P.**

Objektyp: **Article**

Zeitschrift: **Mitteilungen aus dem Gebiete der Lebensmitteluntersuchung und
Hygiene = Travaux de chimie alimentaire et d'hygiène**

Band (Jahr): **69 (1978)**

Heft 2

PDF erstellt am: **22.07.2024**

Persistenter Link: <https://doi.org/10.5169/seals-983322>

Nutzungsbedingungen

Die ETH-Bibliothek ist Anbieterin der digitalisierten Zeitschriften. Sie besitzt keine Urheberrechte an den Inhalten der Zeitschriften. Die Rechte liegen in der Regel bei den Herausgebern.

Die auf der Plattform e-periodica veröffentlichten Dokumente stehen für nicht-kommerzielle Zwecke in Lehre und Forschung sowie für die private Nutzung frei zur Verfügung. Einzelne Dateien oder Ausdrucke aus diesem Angebot können zusammen mit diesen Nutzungsbedingungen und den korrekten Herkunftsbezeichnungen weitergegeben werden.

Das Veröffentlichen von Bildern in Print- und Online-Publikationen ist nur mit vorheriger Genehmigung der Rechteinhaber erlaubt. Die systematische Speicherung von Teilen des elektronischen Angebots auf anderen Servern bedarf ebenfalls des schriftlichen Einverständnisses der Rechteinhaber.

Haftungsausschluss

Alle Angaben erfolgen ohne Gewähr für Vollständigkeit oder Richtigkeit. Es wird keine Haftung übernommen für Schäden durch die Verwendung von Informationen aus diesem Online-Angebot oder durch das Fehlen von Informationen. Dies gilt auch für Inhalte Dritter, die über dieses Angebot zugänglich sind.

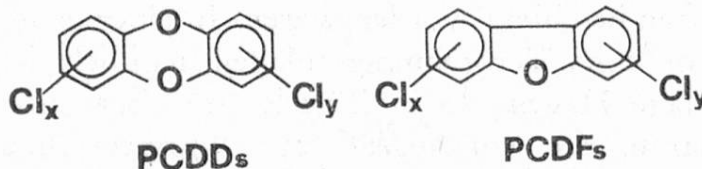
Polychlorierte Dibenzo-p-dioxine, Dibenzofurane und Benzole in der Asche kommunaler und industrieller Verbrennungsanlagen

H. R. Buser und H.-P. Bosshardt

Eidgenössische Forschungsanstalt für Obst-, Wein- und Gartenbau,
Sektion Pflanzenschutz, Wädenswil

Einleitung

Polychlorierte Dibenzo-p-dioxine (PCDD's) und Dibenzofurane (PCDF's) sind Begleitstoffe technischer Chemikalien, die in unzähligen Bereichen des täglichen Lebens zur Anwendung gelangen. Viele Substanzen aus diesen Verbindungsgruppen zeichnen sich durch große Stabilität und Toxizität aus (1—4). Da es sich zudem um fettlösliche Stoffe handelt, besteht die Möglichkeit der Anreicherung in Nahrungsketten.



Seit einiger Zeit sind analytische Techniken entwickelt worden, die es erlauben, geringste Mengen PCDD's und PCDF's in Agrochemikalien und in anderen technischen Produkten nachzuweisen. Zur Verhinderung der Kontamination von Böden, Pflanzen und Nahrungsmitteln wurde für das hochtoxische 2.3.7.8-Tetrachlordibenzo-p-dioxin in der Schweiz ein Maximalgehalt von 0,05 ppm in 2.4.5-T-Herbiziden vorgeschrieben und analytisch sichergestellt (5). In Pentachlorphenol-Präparaten, wie sie z. B. im Holzschutz zur Anwendung gelangen, wurden Hexachlordibenzo-p-dioxine (hexa-CDD's) in Konzentrationen bis zu 10 ppm und Hexachlordibenzofurane (hexa-CDF's) bis zu 40 ppm nachgewiesen (6). Hexa-CDD's und hexa-CDF's sind im Vergleich zu 2.3.7.8-tetra-CDD wohl etwas weniger toxisch, dafür jedoch stabiler.

In japanischem Reisöl wurde neben polychlorierten Biphenylen (PCB's) das hochtoxische 2.3.7.8-Tetrachlordibenzofuran festgestellt (7—9). Dieses Reisöl war bei der Herstellung durch einen Unglücksfall mit Wärmeübertragungsflüssig-

keit (PCB's) verunreinigt worden und verursachte in der Folge eine Vergiftungs-epidemie, die unter dem Namen «Yusho» weltweit bekannt geworden ist.

Die Substanzgruppe der polychlorierten Dibenzo-p-dioxine und Dibenzofurane setzt sich aus einer großen Anzahl von Isomeren zusammen (75 PCDD's und 135 PCDF's), die sich in ihren physikalisch-chemischen und toxikologischen Eigenschaften und demzufolge auch in ihrem Verhalten in der Umwelt wesentlich unterscheiden. Wegen der Vielzahl der Isomeren und der extremen Toxizität einzelner dieser Substanzen ist eine äußerst empfindliche Nachweismethodik notwendig, wie sie in der hochauflösenden Kapillargaschromatographie gekoppelt mit Massenspektrometrie (GC-MS) zur Verfügung steht. Im Zusammenhang mit der Giftkatastrophe von Seveso, wo 2.3.7.8-Tetrachlordibenzo-p-dioxin in die Umwelt geriet, gelangte diese Analytik zum Einsatz (10).

Mit dieser Katastrophe wurde die Frage aktuell, ob PCDD's und PCDF's auch unter anderen Bedingungen entstehen und in die Umwelt gelangen könnten. Besonders aktuell war die Frage nach den möglichen Folgen eines Brandes in einem Chemikalienlager, in dem polychlorierte Phenole oder deren Derivate aufbewahrt werden. Es stellten sich außerdem Fragen nach der Vernichtung chemischer Abfälle:

- Wie werden Industrieabfälle chlorierter Phenole vernichtet?
- Was entsteht, wenn Holz verbrannt wird, das mit chlorierten Phenolen imprägniert wurde?
- Was entsteht bei der unbeabsichtigten Verbrennung chlorierter Phenole oder Biphenyle in Kehrlichtverbrennungsanlagen?

Vorgängig zur Abklärung dieser letzten Frage wollten wir Flugasche und Rauchgase kommunaler und industrieller Verbrennungsanlagen untersuchen, die nicht mit diesen Stoffen beschickt worden waren. In einer ersten Phase untersuchten wir Flugasche von zwei Verbrennungsanlagen, nämlich der städtischen Kehrlichtverbrennungsanlage Hagenholz in Zürich und einer industriellen Verbrennungsanlage bei Aarau, die vorwiegend zur Wärmeerzeugung benützt wird und wo hauptsächlich Altöle verbrannt werden. Entgegen aller Erwartung fanden wir in der Asche beider Anlagen zu verschiedenen Zeitpunkten und in mehreren Proben polychlorierte Dibenzo-p-dioxine und Dibenzofurane sowie Hexachlorbenzol (HCB) und weitere chlorierte Aromaten. Der Gehalt dieser potentiell gefährlichen Stoffe in solcher Asche ist zwar gering, doch durchaus groß genug, um eine sichere Identifikation zu erlauben. Dieser Befund deckt sich mit demjenigen einer kürzlich publizierten Arbeit über das Vorkommen solcher chlorierter Verbindungen in Kehrlichtverbrennungsanlagen in den Niederlanden (11). Soweit uns bekannt, wurden diese Substanzen vorher in diesem Zusammenhang nicht erwähnt.

Experimentelles

Probenaufbereitung

Ascheproben (5—10 g) wurden durch Schütteln mit Methylenchlorid mehrmals extrahiert und die vereinigten Extrakte nach allfällig notwendiger Zentrifu-

gation oder Filtration vorsichtig konzentriert. Eine erste Reinigung wurde durch Chromatographie an einer Kieselgel-Mikrosäule (0,5 g Kieselgel, 70—230 mesh, Merck, in 150 × 5 mm Pasteurpipette) erzielt durch Elution der PCDD's und PCDF's mit 5 ml n-Hexan. Falls erwünscht, wurde eine zweite Reinigung an basischem Aluminiumoxid (Aktivität I, Woelm, 1,0 g in Pasteurpipette) durchgeführt: die Elution von Chlorbenzolen erfolgte mit 10 ml 2%igem Methylenchlorid-n-Hexan (Fraktion 1) von PCDD's und PCDF's mit 50%igem Methylenchlorid-n-Hexan (Fraktion 2). Nach Konzentration wurde ein Aliquot direkt zur Analyse verwendet.

GC-MS-Analyse

Ein Aliquot (2-5 µl von ca. 100 µl) der gereinigten Extrakte wurde splitlos auf eine 25 m 0,35 mm ID OV-17 Glaskapillarsäule injiziert. Die gaschromatographischen Bedingungen waren wie folgt: Injektor 270°; Säule 120°, 2 min isotherm, dann 15°/min auf 240°; Platin Interface 250°; Heliumträgergasdruck 0,80 atm. Ein Quadrupol Massenspektrometer Finnigan 4000 ausgerüstet mit einem Datensystem 6111 wurde verwendet. Die Elektronenstoß-Ionisationsquelle wurde bei 250° mit 70 eV betrieben. Mehrere hundert Massenspektren (m/e 35 bis 470, Durchlaufzeit 1,4 sec) wurden für eine Probe registriert, gespeichert und anschließend mittels des Datensystems ausgewertet. Dazu wurde die Intensität einzelner, für eine Substanz charakteristischer Ionen in den Massenspektren einer Probe bestimmt und in sogenannten Massenchromatogrammen aufgezeichnet. Konzentrationen wurden anhand der erhaltenen Peakhöhen im Vergleich zu bekannten Mengen an Referenzsubstanzen bestimmt. Die endgültige Identifikation einzelner Komponenten erfolgte anhand vollständiger Massenspektren.

Resultate

Asche der Kehrlichtverbrennungsanlage Zürich-Hagenholz

Ascheproben wurden an verschiedenen Stellen im Rauchgasstrom der Anlage zu zwei Zeitpunkten entnommen. Die Resultate einer Serie von Proben sind in Tabelle 1 aufgeführt. Die Temperaturen der Probestellen reichten von ca. 900°C im Feuerraum bis zu 260° nach dem Elektrofilter, der letzten zugänglichen Stelle vor dem Hochkamin. Vom Hochkamin selbst waren mangels Ablagerungen keine Ascheproben erhältlich. Probe 4, nach dem Elektrofilter entnommen, enthielt deutlich nachweisbare Mengen an Dibenzo-p-dioxinen und Dibenzofuranen mit 4—8 Chloratomen. Die Ascheproben 1—3, die bei wesentlich höheren Probetemperaturen entnommen wurden, enthielten nur die höchstchlorierten (schwerstflüchtigen) Verbindungen wie hepta- und octa-CDD/CDF.

In allen Proben wurden zudem wesentliche Mengen an chlorierten Benzolen festgestellt, z. B. in Probe 4 800 und 1500 ppm an Penta- und Hexachlorbenzol. Diese Probe enthielt außerdem polychlorierte Biphenyle (PCB's), Naphthaline

Tabelle 1. Gehalt an PCDD's und PCDF's in Ascheproben der Kehrichtverbrennung Zürich-Hagenholz

(Proben vom 5. Oktober 1977; Resultate in ppb; 1 ppb = 0,001 ppm)

	Asche 1 Feuerraum 900°C	Asche 2 nach Ueberhitzer 480°C	Asche 3 vor Economizer 480°C	Asche 4 nach Elektrofilter 260°C
octa-CDD	6	18	n. n.	120
hepta-CDD	n. n.	n. n.	n. n.	60
hexa-CDD	n. n.	n. n.	n. n.	30
penta-CDD	n. n.	n. n.	n. n.	8
tetra-CDD	n. n.	n. n.	n. n.	2
octa-CDF	n. n.	15	n. n.	10
hepta-CDF	n. n.	12	n. n.	40
hexa-CDF	n. n.	1	n. n.	30
penta-CDF	n. n.	n. n.	n. n.	4
tetra-CDF	n. n.	n. n.	n. n.	1

n. n. = nicht nachweisbar. Nachweisgrenzen 0,2 (tetra-) bis 1 ppb (octa-CDD/CDF)

M/E 320+354+388+422+456 I=35000

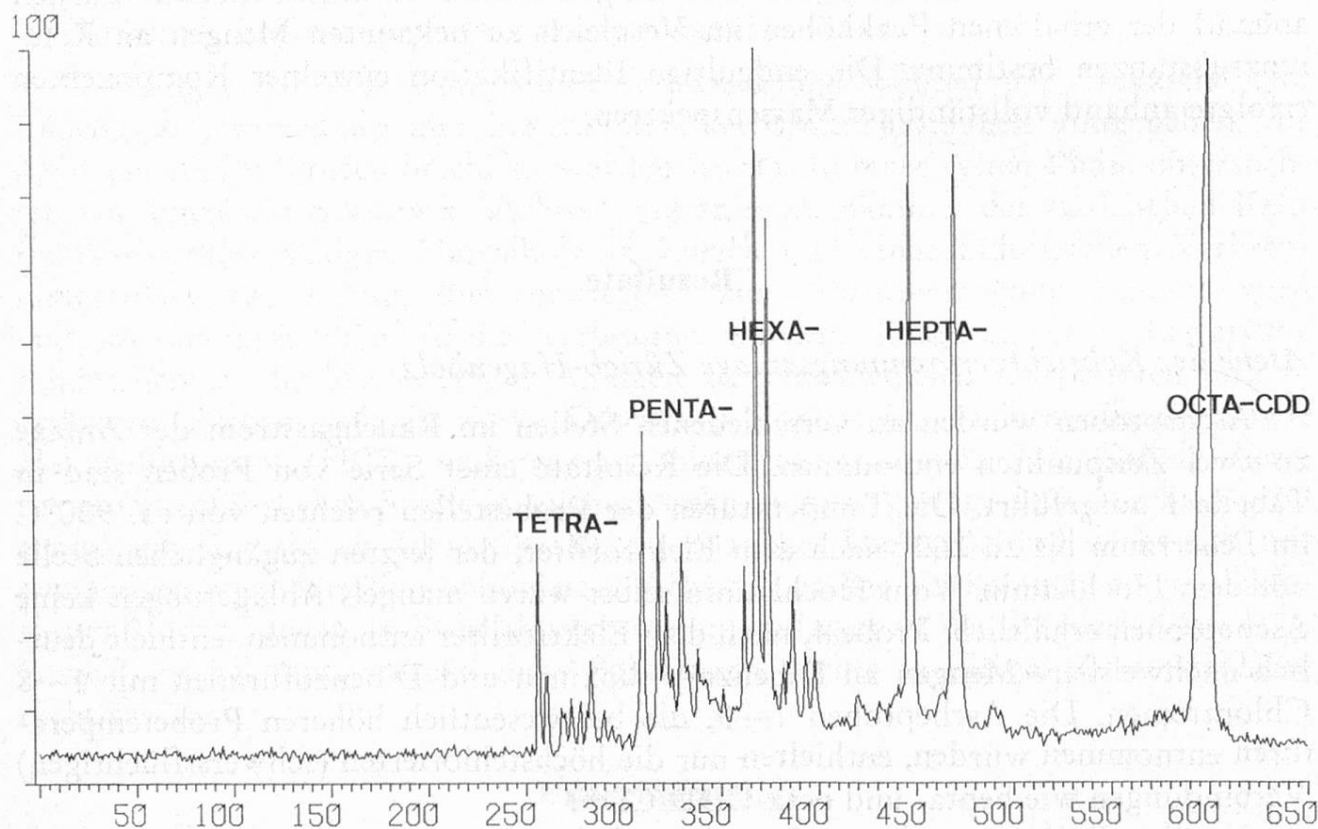


Abb. 1. Massenchromatogramm von Ascheprobe 4, Hagenholz für Tetra-CDD's (m/e 320) bis Octa-CDD (m/e 456). Ordinate: Ionenintensität; Abszisse: Spektrumnummer, Multiplikation mit Faktor 1.4 ergibt Retentionszeit in sec.

(PCN's) und eine ganze Reihe weiterer, zum Teil noch nicht vollständig identifizierter chlorierter Verbindungen.

Abbildung 1 zeigt ein kombiniertes Massenchromatogramm der Ascheprobe 4, charakteristisch für die Tetra- bis Octachlordibenzo-p-dioxine (m/e 320, 354 usw.). Das Chromatogramm zeigt die Elution mehrerer Tetra-, Penta- und Hexa-CDD-Isomeren sowie der beiden Hepta- und Octachlorverbindungen. Ähnliche Massenchromatogramme wurden für die Serie der polychlorierten Dibenzofurane erhalten.

Die einzelnen Komponenten wurden anhand ihrer Massenspektren identifiziert, und zwar aufgrund der Molekülionen (M^+), deren Isotopenhäufigkeit und der damit bestimmbaren Zahl der Chloratome, sowie der charakteristischen Fragmentierung dieser Verbindungen ($M^+ - \text{COCl}$ und $M^+ - 2 \text{COCl}$ für PCDD's; $M^+ - \text{COCl}$ und $M^+ - \text{COCl} - \text{Cl}_2$ für PCDF's). In den Abbildungen 2—5 sind Massenspektren einiger dieser Komponenten wiedergegeben. Die genaue Zuordnung der Chlorsubstitution und damit eine genaue Isomerenbestimmung ist aufgrund der Massenspektren allein nicht möglich.

Asche der Verbrennungsanlage eines Industriebetriebes

Ascheproben aus dem Hochkamin und der Dampfkesselanlage eines Industriebetriebes im Kanton Aargau wurden über einen Zeitraum von 2 Monaten entnommen und analysiert. Wiederum wurden deutlich nachweisbare Mengen an PCDD's und PCDF's festgestellt. Die Resultate einer Ascheprobe aus dem Hochkamin sind in Tabelle 2 zusammengestellt. Diese Probe enthielt ebenfalls chlorierte Benzole (3000 ppb), Phenole und weitere z. T. noch nicht identifizierte Chlorverbindungen. Die größte Konzentration an PCDD's und PCDF's wurde in Asche am Kaminaustritt beobachtet. Es wurden darin Di- bis Octa-chlordibenzo-p-dioxine und Tetra- bis Heptachlordibenzofurane nachgewiesen. Die Isomerenzusammensetzung ist sehr ähnlich wie in der Ascheprobe aus dem Kehrichtwerk Hagenholz.

Tabelle 2. Gehalt an PCDD's und PCDF's in Asche der Verbrennungsanlage eines Industriebetriebes im Kanton Aargau (Probe vom 27. April 1977 vom Hochkamin; Resultate in ppb; 1 ppb = 0,001 ppm)

octa-CDD	40	octa-CDF	n. n.
hepta-CDD	130	hepta-CDF	50
hexa-CDD	180	hexa-CDF	70
penta-CDD	160	penta-CDF	100
tetra-CDD	100	tetra-CDF	100
tri-CDD	20		
di-CDD	10		

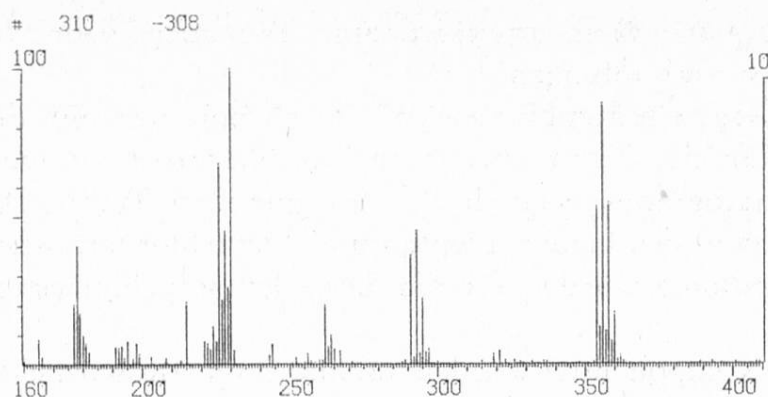


Abb. 2. Massenspektrum No. 310 (m/e 160—410) für ein Penta-CDD. $M^+ = 354, Cl_5$;
 $M^+ - COCl = 291, Cl_4$; $M^{2+} = 177$ usw.

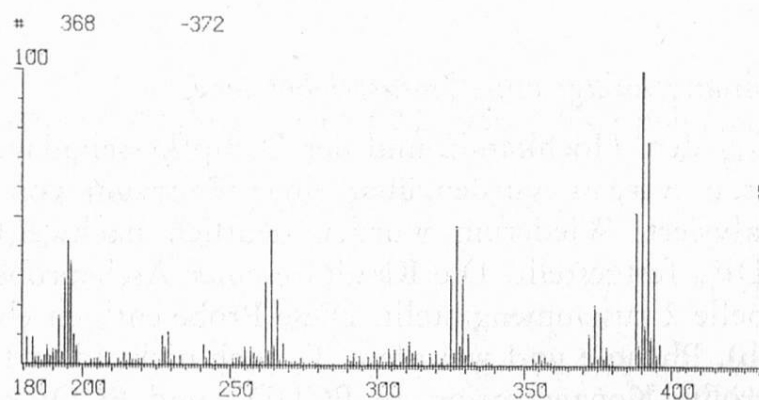


Abb. 3. Massenspektrum No. 368 (m/e 180—430) für ein Hexa-CDD. $M^+ = 388, Cl_6$;
 $M^+ - COCl = 325, Cl_5$; $M^+ - 2 COCl = 262, Cl_4$; $M^{2+} = 194$ usw.
 Das Spektrum zeigt ein gleichzeitig eluierendes Hexa-CDF ($M^+ = 372$) an.

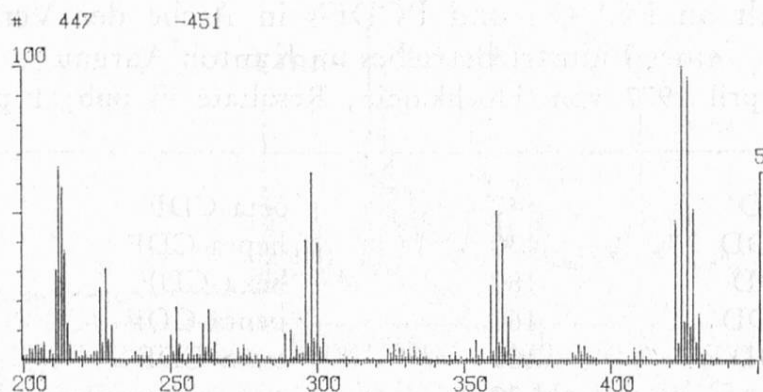


Abb. 4. Massenspektrum No. 447 (m/e 200—450) für ein Hepta-CDD. $M^+ = 422, Cl_7$;
 $M^+ - COCl = 359, Cl_6$; $M^+ - 2 COCl = 296, Cl_5$; $M^{2+} = 211$ usw.

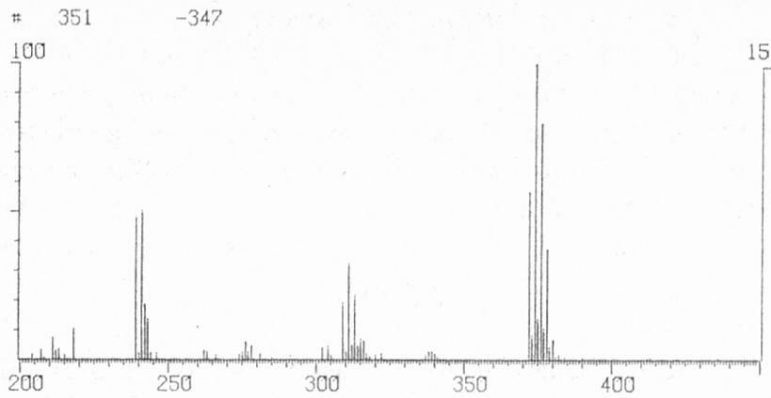


Abb. 5. Massenspektrum No. 351 (m/e 200—450) für ein Hexa-CDF. $M^+ = 372, Cl_6$; $M^+ - COCl = 309, Cl_5$; $M^+ - COCl_2 = 239, Cl_3$.

Diskussion

Der Nachweis polychlorierter Dibenzo-p-dioxine und Dibenzofurane in Asche einer kommunalen und einer industriellen Verbrennungsanlage ist überraschend. Damit erhält das Problem der Umweltkontamination mit diesen potentiell gefährlichen Stoffen eine neue Dimension; diese Stoffe wurden bis jetzt nur als unerwünschte Begleiter in industriellen Chemikalien gefunden oder sind als Folge von Unglücksfällen (Seveso) in die Umwelt gelangt. Es ist uns nicht bekannt, ob diese Stoffe das Verbrennungswerk unverändert durchlaufen — PCDD's und PCDF's zeichnen sich durch hohe Hitzestabilität aus — oder ob sie erst in der Verbrennung gebildet werden. Bemerkenswert ist der Umstand, daß diese Stoffe in beiden Anlagen, die sehr verschiedenartig beschickt werden, gefunden wurden. Die Bildung von PCDD's und PCDF's aus chlorierten aromatischen Vorläufern liegt nahe, doch kann auch die Bildung aus anderen chlorhaltigen Materialien bei hohen Temperaturen nicht ausgeschlossen werden.

Um ein allfälliges Risiko der Belastung der Umgebung von Verbrennungsanlagen mit solchen Stoffen abzuschätzen, sind weitere Untersuchungen notwendig. Mit den vorliegenden Ergebnissen kann die Menge, die mit den Rauchgasen durch den Kamin in die Umwelt gelangt, noch nicht abgeschätzt werden. Zudem sind die genaue Chlorsubstitution der einzelnen Isomeren und damit deren toxikologische Eigenschaften noch unbekannt. Die Beobachtung, daß die Konzentration dieser Stoffe in der Asche entlang dem Gasfluß ansteigt, deutet darauf hin, daß relativ große Mengen mit den Rauchgasen in die Atmosphäre gelangen könnten.

Von Bedeutung dürfte auch der Nachweis polychlorierter Benzole, besonders von Hexachlorbenzol (HCB), in diesen Ascheproben sein. Verbrennungsanlagen könnten demnach als weitere wesentliche Quelle für diese äußerst stabilen Verbindungen, die sich in der Nahrungskette akkumulieren, in Frage kommen. Bisher galten Fungizide als Hauptquelle der landesweiten Kontaminationen; allerdings konnten die in der Landwirtschaft verbrauchten Mengen die beobachteten Kontaminationen nicht voll erklären.

Zusammenfassung

Polychlorierte Dibenzo-p-dioxine, Dibenzofurane und Benzole wurden in Asche einer kommunalen und einer industriellen Verbrennungsanlage nachgewiesen. Die in die Umwelt emittierten Mengen sind unbekannt, so daß auch die ökologische Bedeutung noch nicht abschätzbar ist.

Résumé

Des dibenzo-p-dioxines, dibenzofuranes et benzènes polychlorés ont été décelés dans les cendres d'un incinérateur municipal et d'un incinérateur industriel. Les quantités émises dans l'atmosphère étant inconnues, l'effet sur l'environnement ne peut par conséquent pas encore être évalué.

Summary

Polychlorinated dibenzo-p-dioxins, dibenzofurans and benzenes were found in ashes of a municipal and of an industrial incinerator. The amounts emitted into the environment are unknown and therefore the ecological significance is not yet assessable.

Literatur

1. Schwetz, B. A., Norris, J. M., Sparschu, G. L., Rowe, V. K., Gebring, P. J., Emerson, J. L. and Gerbig, C. G.: Toxicology of chlorinated dibenzo-p-dioxins. *Environ. Health Perspect.* **5**, 87—100 (1973).
2. McKinney, J. D., Chae, K., Gupta, B. N., Moore J. A. and Goldstein, J. R.: Toxicological assessment of hexachlorobiphenyl isomers and 2,3,7,8-tetrachlorodibenzofuran in chicks. I. Relationship of chemical parameters. *Toxicol. Appl. Pharmacol.* **36**, 65—80 (1976).
3. Goldstein, J. A., McKinney, J. D., Lucier, G. W., Hickmann, P., Bergman, H. and Moore, J. A.: Toxicological assessment of hexachlorobiphenyl isomers and 2,3,7,8-tetrachlorodibenzofuran in chicks. II. Effects on drug metabolism and porphyrin accumulation. *Toxicol. Appl. Pharmacol.* **36**, 81—92 (1976).
4. McConnel, E. E. and Moore, J. A.: The comparative toxicity of chlorinated dibenzo-p-dioxin isomers in mice and guinea pigs. *Toxicol. Appl. Pharmacol.* **37**, 146 (1976).
5. Buser, H. R. and Bosshardt, H.-P.: Determination of 2,3,7,8-tetrachlorodibenzo-1,4-dioxin at parts per billion levels in technical-grade 2,4,5-trichlorophenoxyacetic acid, in 2,4,5-T alkyl ester and 2,4,5-T amine salt herbicide formulations by quadrupole mass fragmentography. *J. Chromatog.* **90**, 71—77 (1974).
6. Buser, H. R. and Bosshardt, H.-P.: Determination of polychlorinated dibenzo-p-dioxins and dibenzofurans in commercial pentachlorophenols by combined gas chromatography-mass spectrometry. *J. Assoc. Offic. Analyt. Chemists* **59**, 562—569 (1976).
7. Nagayama, J., Kuratsune, M. and Masuda, Y.: Determination of chlorinated dibenzofurans in kanechlors and «yusho oil». *Bull. Environ. Contam. Toxicol.* **15**, 9—13 (1976).
8. Bowes, G. W., Mulvihill, M. J., Simoneit B. R. T., Burlingame, A. L. and Risebrough, R. W.: Identification of chlorinated dibenzofurans in American polychlorinated biphenyls. *Nature* **256**, 305—307 (1975).

9. *Rappe, Chr., Gara, A., Buser, H. R. and Bosshardt, H.-P.*: Analysis of polychlorinated dibenzofurans in yusho oil using high resolution gas chromatography-mass spectrometry. *Chemosphere* **6**, 231—236 (1977).
10. *Buser, H. R.*: Analysis of TCDDs by gas chromatography-mass spectrometry using glass capillary columns. Workshop on TCDD, Milano 1976.
11. *Olie, K., Vermeulen, P. L. and Hutzinger, O.*: Chlorodibenzo-p-dioxins and chlorodibenzofurans are trace components of fly ash and flue gas of some municipal incinerators in the Netherlands. *Chemosphere* **6**, 445—459 (1977).

H. R. Buser
Dr. H.-P. Bosshardt
Eidg. Forschungsanstalt für Obst-,
Wein- und Gartenbau
Sektion Pflanzenschutz
CH-8820 Wädenswil