

Report der gewerblichen Berufs-
genossenschaften, der Unfallversicherungsträger
der öffentlichen Hand und des BIA

Dioxine am Arbeitsplatz



HVBG
Hauptverband der
gewerblichen
Berufsgenossenschaften

Titelbild: Wiedergegeben mit freundlicher Genehmigung
des VDI-Verlages, Düsseldorf, aus: Agricola, G.:
De Re Metallica Libri. Düsseldorf: VDI-Verlag 1978

Verfasser: (siehe Autoren-Verzeichnis)

Herausgeber: Hauptverband der gewerblichen
Berufsgenossenschaften (HVBG)
Alte Heerstraße 111, 53754 Sankt Augustin
Tel.: 0 22 41 / 2 31 - 01
Fax: 0 22 41 / 2 31 - 3 33
— Oktober 1997 —

Satz und Layout: HVBG, Abteilung Öffentlichkeitsarbeit

Druck: DCM — Druck Center Meckenheim

ISBN: 3-88383-457-2

ISSN: 0173-0387

Autoren-Verzeichnis

Reinhard Stockmann

Jens-Uwe Hahn

Norbert Lichtenstein

Eberhard Nies

Wolfgang Pflaumbaum

Berufsgenossenschaftliches Institut für
Arbeitssicherheit — BIA des HVBG,
Sankt Augustin

Margret Böckler

Berufsgenossenschaft der Feinmechanik
und Elektrotechnik, Köln

Wilfried Boveleth

Maschinenbau und Metall-Berufs-
genossenschaft, Düsseldorf

Dirk Dahmann

Institut für Gefahrstoff-Forschung (IGF)
der Bergbau-Berufsgenossenschaft,
Bochum

Harald Erhard

Berufsgenossenschaft der chemischen
Industrie, Heidelberg

Joachim Gebert

Hütten- und Walzwerks-Berufsgenossen-
schaft, Düsseldorf

Heinz-Dieter Neumann

Gemeindeunfallversicherungsverband
Westfalen-Lippe, Münster

Willi Schick

Edel- und Unedelmetall-Berufsgenossen-
schaft, Stuttgart

Helmut Thamm

Süddeutsche Metall-Berufsgenossen-
schaft, Mainz

Kurzfassung

Der vorliegende Report faßt die Ergebnisse eines Projektes zusammen, das das BIA in den Jahren 1992 bis 1996 gemeinsam mit den gewerblichen Berufsgenossenschaften und den Gemeindeunfallversicherungsverbänden durchgeführt hat. Ziel war es, die bestehenden deutlichen Kenntnislücken zur Expositionssituation gegenüber Dioxinen und Furanen an Arbeitsplätzen zu ermitteln und weitgehend zu schließen.

Im Rahmen eines aufwendigen Meßprogramms wurden nahezu 100 Messungen in den Bereichen Müllverbren-

nung, Nichteisenmetallrecycling, Stahlindustrie, Kokerei und Kunststoffverarbeitung durchgeführt. Die vermessenen Arbeitsplätze wurden so ausgewählt, daß eine repräsentative Nutzung der Erkenntnisse für vergleichbare andere Fälle möglich ist.

Neben einer genauen Beschreibung der Arbeitsplatzsituation zum Zeitpunkt der Messung werden die Ergebnisse auch bewertet und — wenn möglich — Vorschläge für Schutzmaßnahmen gemacht und ein Resümee zur Situation in den betroffenen Bereichen gezogen.

Abstract

This report summarises the results of a project which was conducted between 1992 and 1996 by the institute for occupational safety of the accident insurance institutions — BIA, together with the industrial Berufsgenossenschaften and local accident insurance associations, with the aim of establishing and, to a large extent, filling in the obvious gaps in knowledge relating to exposure to dioxins and furans in the workplace.

As part of an extensive measuring programme, almost 100 measurements were taken in the areas of waste in-

cineration, non-ferrous metal recycling, the steel industry, coking and the plastics industry. The workplaces used for the project were chosen so that the findings would be representative of and applicable to other comparable cases.

Following a precise description of the circumstances in the workplace at the time when the measurements were taken, the results are analysed and, wherever possible, protective measures are put forward and a report drawn up summarising the situation in the affected areas.

Résumé

Le présent compte rendu résumé les résultats d'un projet réalisé de 1992 à 1996 par l'Institut pour la sécurité du travail des caisses mutuelles d'assurance accident — BIA en coopération avec les Berufsgenossenschaften industrielles et les associations communales d'assurance contre les accidents. L'objectif consistait à déterminer, et à combler dans une large mesure, les lacunes évidentes dans la connaissance des situations d'exposition aux dioxines et aux furanes aux postes de travail.

Dans le cadre d'un programme de mesure ambitieux, près de 100 mesures ont été réalisées dans les domaines de

l'incinération des ordures ménagères, le recyclage des métaux non ferreux, la sidérurgie, la cokerie et le traitement des matières plastiques. Les postes de travail soumis aux mesures ont été choisis en vue d'une exploitation comparative des résultats pour des cas similaires.

Après une description exacte de la situation au poste de travail au moment de la mesure, les résultats font l'objet d'une évaluation, des propositions de mesures protectrices sont le cas échéant avancées et un résumé de la situation dans les domaines concernés est établi.

Resumen

El presente informe resume los resultados de un proyecto que realizó el instituto para la seguridad laboral de las cajas patronales de seguros contra accidentes de trabajo — BIA en los años de 1992 hasta 1996 junto con las Berufsgenossenschaften de la industria y las asociaciones municipales de los seguros de accidentes. El objetivo de este proyecto era el de determinar y, en lo posible, el de cerrar las lagunas de conocimientos evidentes que existen respecto a la situación de la exposición a las dioxinas y furanos en los puestos de trabajo.

En el marco de un amplio programa de medición se realizaron aproximadamente 100 mediciones en los sectores

de incineración de basuras, reciclaje de materiales no férricos, la industria del acero, instalaciones de coquefacción y transformación de plásticos. El criterio de selección de los puestos de trabajo medidos se hizo en función de facilitar una utilización representativa de los conocimientos para otros casos similares.

Junto a una descripción exacta de la situación del puesto de trabajo en el momento de la medición, se evalúan los resultados y — a ser posible — se hacen sugerencias tendentes a tomar las medidas de protección adecuadas y se proporciona un resumen de la situación existente en las áreas afectadas.

Inhaltsverzeichnis

	Seite
1 Einleitung	13
2 Die Substanzklassen der Dioxine und Furane	15
3 Physikalisch-chemische Eigenschaften der Dioxine und Furane	19
4 Bildung von Dioxinen und Furanen	23
5 Quellen für Dioxine und Furane	25
5.1 Chemische Industrie	25
5.2 Thermische Quellen	26
6 Toxikologie der chlorierten Dioxine und Furane	29
6.1 Aufnahme, Speicherung, Ausscheidung	29
6.2 Biologische Wirkungen	30
6.3 Mechanismus der Giftwirkung	35
7 Toxikologie der bromierten Dioxine und Furane	37
8 Gesundheitsbasierte Richtwerte, Technische Richtkonzentrationen	39
8.1 Giftigkeit der einzelnen Kongeneren: Toxizitätsäquivalenzfaktoren	39
8.2 Risikobetrachtungen, Richtwerte	42
8.3 Luftgrenzwert (TRK)	46

	Seite
9	Vorschriften und Regelwerk 47
9.1	Chemikalien-Verbotsverordnung 47
9.2	Gefahrstoffverordnung 47
9.3	Technische Regeln für Gefahrstoffe 49
9.3.1	TRGS 900 49
9.3.2	TRGS 905 50
9.3.3	TRGS 901 50
9.3.4	TRGS 518 51
9.3.5	TRGS 557 51
9.4	Immissionsschutzrecht 51
9.5	EU-Richtlinien und ausländische Vorschriften 54
10	Probenahme und Analytik von Dioxinen und Furanen 55
10.1	Probenahme 55
10.2	Probenaufarbeitung 57
10.3	Analytische Bestimmung 60
11	Ermittlungs- und Beurteilungsmöglichkeiten 63
11.1	Ermittlung 63
11.2	Beurteilung 66
12	Allgemeine Schutzmaßnahmen und arbeitsmedizinische Vorsorge 69
12.1	Persönliche Schutzausrüstung 69
12.2	Arbeitsmedizinische Vorsorge 70

	Seite
13 Arbeitsbereiche, in denen Dioxine und Furane vermutet wurden . . .	73
14 Arbeitsplatz-Meßwerte	75
14.1 Müllverbrennungsanlagen	75
14.1.1 Meßorte und Expositionsverhältnisse	77
14.1.2 Meßergebnisse	84
14.1.3 Diskussion der Meßwerte und Fazit	85
14.2 Aluminiumrecycling	106
14.2.1 Meßorte und Expositionsverhältnisse	108
14.2.2 Meßwerte	111
14.2.3 Diskussion der Meßwerte und Fazit	111
14.2.4 Probenahme und Analytik von Dioxinen und Furanen im Rahmen des Sondermeßprogramms der Edel- und Unedelmetall-Berufgenossenschaft	115
14.3 Messing-, Kupfer- und Edelmetallrecycling	120
14.3.1 Meßorte und Expositionsverhältnisse	121
14.3.2 Meßwerte	122
14.3.3 Diskussion der Meßwerte und Fazit	123
14.4 Eisen und Stahl	124
14.4.1 Meßorte und Expositionsverhältnisse	126
14.4.2 Meßwerte	128
14.4.3 Diskussion der Meßwerte und Fazit	128
14.4.4 Schweißen und Brennen von Eisen und Stahl	132
14.5 Kokereitechnik	134
14.5.1 Meßorte und Expositionsverhältnisse	135
14.5.2 Meßwerte	137
14.5.3 Diskussion der Meßergebnisse und Fazit	137

	Seite
14.6 Kunststoff-Verarbeitung (PVC)	144
14.6.1 Meßorte und Expositionsverhältnisse	144
14.6.2 Meßwerte	146
14.6.3 Diskussion der Meßwerte und Fazit	146
14.7 Polybromierte Dibenzo-p-dioxine und Dibenzofurane	147
14.7.1 Meßorte und Expositionsverhältnisse	148
14.7.2 Meßergebnisse	149
14.7.3 Diskussion der Meßwerte und Fazit	154
15 Literaturverzeichnis	155

1 Einleitung

Kaum eine andere Stoffklasse hat in der Öffentlichkeit so langanhaltende und massive Verunsicherung bewirkt wie die der polyhalogenierten Dibenzop-dioxine und Dibenzofurane (im folgenden kurz „Dioxine und Furane“ genannt). Ausgelöst wurde diese öffentliche Diskussion durch den „Chemieunfall“ von Seveso im Jahre 1976. Die wissenschaftliche Aufarbeitung dieses Unfalles führte zunächst zu großer Meßaktivität in allen Bereichen der Umwelt und gleichzeitig zur Untersuchung des Gefährdungspotentials für den Menschen. Nur am Rande beschäftigte sich die Fachwelt im Zusammenhang mit den Entstehungsmechanismen der Dioxine auch mit Problemen des Arbeitsschutzes an industriellen Arbeitsplätzen.

Auf Anregung verschiedener gewerblicher Berufsgenossenschaften sowie der Gemeindeunfallversicherungsverbände veranstaltete das Berufsgenossenschaftliche Institut für Arbeitssicherheit — BIA vom 9. bis 10. Juli 1991 ein Fachgespräch zum Thema Dioxine und Furane, da verstärkter Bedarf gesehen wurde, diesen Stoffgruppen auch an Arbeitsplätzen nachzugehen und mögliche Gefährdungen für den Arbeitnehmer zu ermitteln. Ziel der Veranstaltung, an der neben berufsgenossenschaftlichen auch externe Fachleute aus den Bereichen Analytik, Toxikologie

und Ökochemie teilnahmen, war, vorhandene Informationen zum Themenkomplex Dioxine und Furane aus der Sicht des Arbeitsschutzes zusammenzutragen und zu sichten, um zukünftige Aufgabenschwerpunkte für die Unfallversicherungsträger abzustimmen. Im Laufe der engagierten und intensiven Diskussion wurde deutlich, daß zur schnellen Behebung bestehender Informationsdefizite zu diesem Thema die Aktivitäten der einzelnen Unfallversicherungsträger gestrafft und stärker strukturiert werden müßten. Aus diesem Grunde wurde eine Arbeitsgruppe „Dioxine und Furane“ ins Leben gerufen, die folgende Schwerpunkte bearbeiten sollte:

- Festlegung potentiell belasteter Arbeitsplätze und Durchführung von Messungen auf Dioxine und Furane in diesen Bereichen
- Entwicklung geeigneter Probennahmesysteme, die den Anforderungen an Arbeitsplatzmessungen genügen
- Zusammenführung bereits vorhandener Arbeitsplatzmeßdaten verschiedener Unfallversicherungsträger
- Unterstützung der entsprechenden Gremien (z.B. Ausschuß für Gefahrstoffe [AGS], Unterausschüsse

1 Einleitung

des AGS [UA I, UA V] zur Aufstellung von Grenzwerten und zur Erarbeitung technischer Regeln

- Festlegung von Schutzmaßnahmen

Die Federführung der Arbeitsgruppe wurde dem BIA übertragen.

Mit dem vorliegenden Report werden die von der Arbeitsgruppe erarbeiteten Ergebnisse dargestellt und der Öffentlichkeit zugänglich gemacht.

2 Die Substanzklassen der Dioxine und Furane

Dioxine und Furane sind halogenierte tricyclische aromatische Verbindungen, bei denen zwei Benzolringe über zwei bzw. ein Sauerstoffatom miteinander verbunden sind (Abbildung 1).

Als Halogensubstituenten in den Positionen 1 bis 4 und 6 bis 9 spielen ins-

besondere Chlor, aber auch Brom eine Rolle. Die Anzahl der Chlor- bzw. Bromatome kann zwischen eins und acht liegen. Zu jeder Anzahl ($N=n+m$) von Chlor- bzw. Bromatomen gibt es Strukturisomeren (Ausnahme $N = 8$), deren Anzahl in Tabelle 1 genannt ist.

Abbildung 1:
Strukturen von „Dioxinen und Furanen“

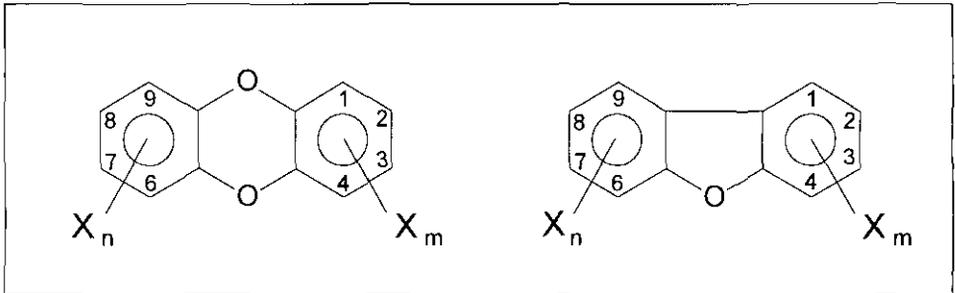


Tabelle 1:
Anzahl der Isomeren für verschiedene Anzahl von Halogenatomen

Anzahl der Halogenatome	Anzahl der Isomeren	
	PXDD	PXDF
1	2	4
2	10	16
3	14	28
4	22	38
5	14	28
6	10	16
7	2	4
8	1	1
Summe	75	135

2 Die Substanzklassen der Dioxine und Furane

Als Oberbegriff für die Summe aller Isomeren hat sich die Bezeichnung „Kongener“ eingebürgert. So sind bei den polychlorierten Dioxinen (PCDD) 75, bei den polychlorierten Furanen (PCDF) 135 Kongeneren denkbar. Analoges gilt für die bromierten Kongeneren (PBDD/

PBDF). Nimmt man die gemischthalogениerten Verbindungen hinzu, erhöht sich ihre Anzahl auf ca. 5000 [1].

Die Nomenklatur der Dioxine und Furane soll anhand zweier Beispiele erläutert werden (Abbildungen 2 und 3).

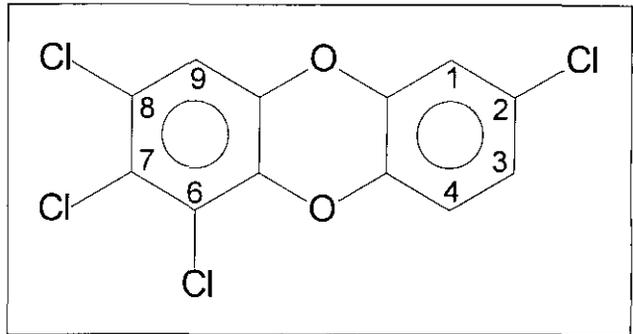


Abbildung 2:
Beispiel 1

2,6,7,8-Tetrachlordibenzo(p)dioxin oder in Kurzform: 2,6,7,8-Cl₄-DD

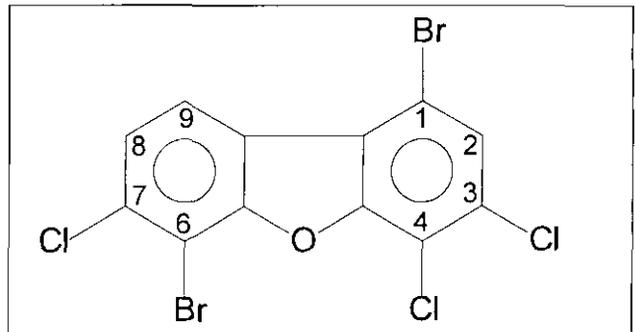


Abbildung 3:
Beispiel 2

1,6-Dibrom-3,4,7-trichlorodibenzofuran oder in Kurzform: 1,6-Br₂-3,4,7-Cl₃-DF

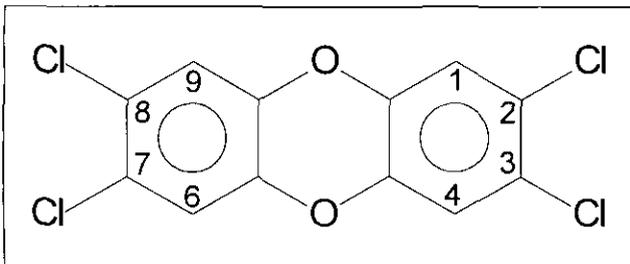
Dioxine und Furane sind nie das Ziel industrieller chemischer Synthesen bzw. technischer Verfahren gewesen. Vielmehr fielen sie in der Vergangenheit als Verunreinigungen z.B. bei der Pestizid-Herstellung an oder entstehen in Spuren bei technischen, sehr häufig thermischen Prozessen wie z.B. bei der Müllverbrennung. Hierbei spielen überwiegend chlorierte Dioxine und Furane eine Rolle. Das Auftreten bromierter Kongeneren beschränkt sich auf wenige spezielle Fälle (siehe Kapitel 4 und 5).

Ihre umweltchemische Relevanz verdanken die Dioxine und Furane der besonderen *Toxizität einiger Kongeneren*. An erster Stelle muß hier das sogenannte „Seveso-Dioxin“ (Abbildung 4) genannt werden, das 2,3,7,8-Tetrachlor-dibenzo(p)dioxin.

Es wurde erstmals von Sandermann 1957 beschrieben, als es bei Pyrolyseversuchen [2] mit Chlorphenolen anfiel.

Neben dem 2,3,7,8-Cl₄-DD heben sich alle Kongeneren der sogenannten „2,3,7,8-Klasse“ aufgrund ihrer Toxizität heraus (siehe hierzu Kapitel 8). Unter der „2,3,7,8-Klasse“ versteht man die 17 Kongeneren, bei denen mindestens die Positionen 2,3,7 und 8 mit Chloratomen besetzt sind. Eine Übersicht gibt Tabelle 2 (siehe Seite 18).

Die 17 Kongeneren werden quasi als *Leitkomponenten für die Beurteilung von Belastungen durch Dioxine und Furane* benutzt. Sie spielen daher auch die herausragende Rolle in der Dioxinanalytik.



2,3,7,8-Tetrachlordibenzo(p)dioxin oder in Kurzform: 2,3,7,8-Cl₄-DD

Abbildung 4:
„Seveso-Dioxin“

2 Die Substanzklassen der Dioxine und Furane

Tabelle 2:
Kongeneren der „2,3,7,8-Gruppe“

Dibenzofurane	Dibenzodioxine
2,3,7,8-Cl ₄ -DF	2,3,7,8-Cl ₄ -DD
1,2,3,7,8-Cl ₅ -DF	1,2,3,7,8-Cl ₅ -DD
2,3,4,7,8-Cl ₅ -DF	1,2,3,4,7,8-Cl ₆ -DD
1,2,3,4,7,8-Cl ₆ -DF	1,2,3,6,7,8-Cl ₆ -DD
1,2,3,6,7,8-Cl ₆ -DF	1,2,3,7,8,9-Cl ₆ -DD
1,2,3,7,8,9-Cl ₆ -DF	1,2,3,4,6,7,8-Cl ₇ -DD
2,3,4,6,7,8-Cl ₆ -DF	Cl ₈ -DD
1,2,3,4,6,7,8-Cl ₇ -DF	
1,2,3,4,7,8,9-Cl ₇ -DF	
Cl ₈ -DF	

3 Physikalisch-chemische Eigenschaften der Dioxine und Furane

Wegen der großen Anzahl von Verbindungen liegen nur für wenige Dioxine und Furane Informationen über physikalisch-chemische Daten vor, die noch dazu sehr lückenhaft und teilweise auch widersprüchlich sind. Diese Daten beziehen sich in den meisten Fällen auf die chlorierten Dioxine und sind beispielhaft im folgenden genannt.

Dioxine und Furane sind Festsubstanzen mit hohen Schmelzpunkten.

2,3,7,8-Cl₄-DD und Cl₈-DD werden als farblose kristalline Stoffe beschrieben [3].

Die Schmelzpunkte einiger Dioxine sind in Tabelle 3 angegeben.

Tabelle 3:
Schmelzpunkte von Dioxinen

PCDD-Kongener	Schmelzpunkt [°C]	Quelle
1-Chlor-	80 - 90	[4]
2-Chlor-	88 - 89	[4]
1,3-Dichlor-	113,5 - 114,5	[5]
2,3-Dichlor-	163 - 164	[4]
2,7-Dichlor-	209 - 210	[4]
2,8-Dichlor-	150,5 - 151	[4]
1,2,4-Trichlor-	128 - 129	[4]
2,3,7-Trichlor-	157 - 158	[5]
2,3,7,8-Tetrachlor-	305 - 306	[4]
2,3,7,8-Tetrachlor-	305 - 307	[5]
1,2,3,4-Tetrachlor-	188 - 190	[4]
1,3,7,8-Tetrachlor-	193,5 - 195	[5]
1,3,6,8-Tetrachlor-	219 - 219,5	[4]
1,2,3,4,7-Pentachlor-	195 - 196	[5]
1,2,3,4,7,8-Hexachlor-	275	[4]
1,2,4,6,7,9-Hexachlor-	238 - 240	[4]
1,2,3,4,6,7,8-Heptachlor-	263	[6]
Octachlor-	330	[4]

3 Physikalisch-chemische Eigenschaften der Dioxine und Furane

Entsprechend niedrig sind auch die Dampfdrücke, die für einige Dioxine in Tabelle 4 aufgeführt sind.

Dioxine sind lipophile (fettlösliche) Substanzen. Die Löslichkeit in Wasser ist

sehr gering (siehe Tabelle 5) und nimmt mit steigendem Chlorgehalt ab.

Höher ist die Löslichkeit hingegen in organischen Lösemitteln. Beispiele für 2,3,7,8-Cl₄-DD finden sich in Tabelle 6.

Tabelle 4:
Dampfdrücke von Dioxinen nach [6]

PCDD-Kongener	Dampfdruck bei 25 °C [Pa]
2,3,7,8-Cl ₄ -DD	$6,2 \cdot 10^{-7}$
1,2,3,4,7-Cl ₅ -DD	$8,8 \cdot 10^{-8}$
1,2,3,4,7,8-Cl ₆ -DD	$5,1 \cdot 10^{-10}$
1,2,3,4,6,7,8-Cl ₇ -DD	$7,5 \cdot 10^{-10}$
Cl ₈ -DD	$1,1 \cdot 10^{-10}$

Tabelle 5:
Löslichkeit von Dioxinen in Wasser

Kongener	Wasserlöslichkeit [$\mu\text{g/l}$] bei 20 °C	Quelle
1,3,6,8-Cl ₄ -DD	0,32	[7]
1,2,3,7-Cl ₄ -DD	0,43	[7]
2,3,7,8-Cl ₄ -DD	0,2 (25 °C)	[8]
1,2,3,4,7-Cl ₅ -DD	0,12	[7]
1,2,3,4,7,8-Cl ₆ -DD	0,004	[7]
1,2,3,4,6,7,8-Cl ₇ -DD	0,002	[7]
Cl ₈ -DD	0,0004	[7]

Tabelle 6:

Löslichkeit von 2,3,7,8-Cl₄-DD in verschiedenen Lösemitteln bei 25 °C nach [8]

Lösemittel	Löslichkeit [g/l]
o-Dichlorbenzol	1,8
Chlorbenzol	0,8
Perchlorethylen	0,68
Chloroform	0,55
Benzol	0,47
Aceton	0,09
Methanol	0,01
Wasser	$2 \cdot 10^{-7}$

Dioxine und Furane sind chemisch sehr reaktionsträge. Sie reagieren nicht mit Säuren. Mit Laugen kommt es erst bei erhöhten Temperaturen zur Reaktion [9]. Von kurzweiligem Licht werden Dioxine und Furane abgebaut,

wobei Chloratome abgespalten werden [10, 11]. Die thermische Stabilität von Dioxinen und Furanen ist sehr hoch. So zersetzt sich 2,3,7,8-Cl₄-DD erst bei Temperaturen oberhalb von 750 °C [12].

4 Bildung von Dioxinen und Furanen

Obwohl Dioxine und Furane niemals in technischem Maßstab hergestellt wurden, sind sie ubiquitär vorkommende Stoffgruppen. Ihre Bildung geschieht somit ungewollt, wobei als Quellen für den Eintrag in die Umwelt zum einen Produktion und Verwendung chlororganischer Produkte und zum anderen thermische Prozesse eine Rolle spielen (vgl. Kapitel 5). Dabei werden heute Neueinträge in die Atmosphäre in erster Linie durch thermische Prozesse verursacht [13]. Seit 1990 geht die Gesamtemission an Dioxinen kontinuierlich zurück. Sie dürfte zur Zeit bei ca. 0,3 kg bis 1,0 kg TE¹⁾ p.a. liegen, während in den 80er Jahren noch 1 bis 2 kg TE p.a. (zuzüglich des Eintrags durch Erzeugung und Verwendung chlororganischer Produkte) emittiert wurden. Es ist zu erwarten, daß sich dieser Trend — bedingt durch Maßnahmen zur Emissionsminderung — weiter fortsetzen wird [14].

Die relativ leichte Bildung von Dioxinen und Furanen ist wohl darauf zurückzuführen, daß die Strukturen der entstehenden Verbindungen (vgl. Kapitel 1) äußerst stabile Atomanordnungen darstellen, die zudem in Abhängigkeit von ihrem Halogenierungsgrad gegenüber Reaktionen mit Sauerstoff geschützt sind [15].

Hauptbildungsweg bei der Entstehung von Dioxinen und Furanen dürften radikalische Reaktionen mit den entsprechenden Vorläufersubstanzen sein. Hier sind bereits ligninartige²⁾ Strukturen ausreichend [16]. Andere wichtige Vorläufersubstanzen sind z.B. Chlorphenole oder Chlorbenzole, wie sie z.B. bei der Herbizidherstellung notwendig sind [17, 18].

Allgemein läßt sich feststellen, daß Dioxine und Furane bei jeder Art von Pyrolyseprozessen/Verbrennungsvorgängen entstehen, an denen neben Kohlenstoffverbindungen auch anorganische oder organische Chlor- bzw. Halogenverbindungen beteiligt sind. Ein gewisser Eintrag in die Umwelt muß also bereits in vorindustriellem Zeitalter stattgefunden haben, etwa durch Waldbrände, beim Verglimmen von Torf oder durch die früher übliche Verfeuerung von Holz zu Heizzwecken. Schließlich sind nach heutigem Wissen ca. 1,5 % der Naturstoffe chlorhaltig [19]. Jedoch geht man davon aus, daß früher die Dioxinbelastung annähernd um den Faktor 100 niedriger gelegen hat als heute. Der rapide Anstieg der Dioxinbelastung in den Jahren 1920 bis 1950 ist dagegen

¹⁾ TE = Toxizitätsäquivalente, vgl. Kapitel 8

²⁾ Hochmolekulare Abkömmlinge des Phenylpropan, bei denen der Phenyl-Ring mit ein bis zwei Methoxy-Gruppen und die Propan-Einheit mit Hydroxygruppen substituiert ist.

4 Bildung von Dioxinen und Furanen

mit hoher Wahrscheinlichkeit auf anthropogene Einflüsse zurückzuführen.

Die relativ mäßigen Temperaturen bei konventionellen Verbrennungsprozessen bieten gute physikalisch-chemische Voraussetzungen für die Bildung von Dioxinen und Furanen. Im Temperaturbereich um 300 °C verläuft die Bildung am schnellsten und nimmt dann bis 600 °C wieder schnell ab. Sauerstoffmangel und die Anwesenheit von Kupfersalzen fördern die Bildung im niedrigen Temperaturbereich. Auf der anderen Seite sorgen Kupfersalze bei Temperaturen über 600 °C auch für einen schnelleren Zerfall der Dioxine/Furane. Allerdings hatte die Zugabe von Kupfersalzen in Müllverbrennungsanlagen keinen Einfluß auf Bildungs- oder Rückbildungsmechanismen von Dioxinen [20]. Generell läßt

sich feststellen, daß Dioxine und Furane im Temperaturbereich zwischen 600 °C und 800 °C relativ stabil sind und erst bei weiterer Temperaturerhöhung ein merklicher Zerfall durch Pyrolyse oder durch Reaktion mit Sauerstoff beobachtet wird.

Grundsätzlich gelten die beschriebenen Bildungswege auch für entsprechende polybromierte Dibenzodioxine oder -furane, sofern die analogen Bromverbindungen an den Reaktionen beteiligt sind. Ebenso ist die Bildung gemischt-halogenierter Verbindungen sowie eine größere Zahl weiterer Verbindungen möglich, die zur Gruppe der cyclischen halogenierten aromatischen Ether (Furane) oder Diether (Dioxine) gezählt werden (z.B. Halogenbenzophthodioxine/-furane) [21, 22].

5 Quellen für Dioxine und Furane

In Abhängigkeit von den vielfältigen Entstehungsmöglichkeiten für Dioxine und Furane ergeben sich mindestens ebenso viele potentielle Quellen für Emissionen. Dementsprechend lassen sich einzelne Einträge in die Umwelt nur selten definitiv einer bestimmten Quelle zuordnen. Ebenso wenig ist es möglich, durch Summation bekannter Quellen auf die Gesamtbelastung durch Dioxine und Furane zu schließen, zumal eine Differenzierung zwischen Emissionen und Immissionen anhand von Kongenerenmustern in der Regel nicht gelingt.

Die Anreicherung von Dioxinen und Furanen erfolgt in Böden, Sedimenten und Klärschlämmen sowie in biologischem Material, wobei die Dioxine und Furane zunächst in die Luft emittiert (z.B. als Dampf — wie die meisten tetrachlorierten Dioxine — oder adsorbiert an Aerosolen — wie viele hepta- und octachlorierten Dioxine und Furane) und dann in Abhängigkeit von ihren physikalisch-chemischen Eigenschaften mehr oder weniger schnell abgeschieden werden. Innerhalb dieses Zeitraums beginnt bereits der photochemische Abbau niedriger chlorierter, leichterflüchtiger Dioxine und Furane [13].

5.1 Chemische Industrie

In der Vergangenheit waren die industrielle Synthese, die Verwendung und

Weiterverarbeitung bestimmter chlororganischer Produkte wesentliche Quellen für den Eintrag von Dioxinen und Furanen in die Umwelt. Viele dieser Chemikalien wiesen als technische Produkte z.T. erhebliche Verunreinigungen mit Dioxinen/Furanen oder entsprechenden Vorläufersubstanzen auf. Besonders die breite Anwendung von polychlorierten Biphenylen (PCB) auch in offenen Systemen (z.B. als Kühllöle), Pentachlorphenol (PCP) als Holzschutzmittel und 2,4,5-T (Trichlorphenoxyessigsäure) in der Landwirtschaft führte innerhalb eines relativ kurzen Zeitraums zu einer deutlichen Erhöhung der Dioxin- und Furanbelastung der Böden [23, 24].

Zur Emissionsminderung aus diesen Quellen trugen sicherlich auch eine Reihe von Verwendungsverböten sowie die Substitution chlor- oder bromhaltiger Stoffe in bestimmten Anwendungsbereichen bei, so daß die chemische Industrie vordergründig als Ursache für Altlasten anzusehen ist.

Chlorchemie

Die Chlorchemie ist heute durch Änderung von Produktions- und Synthesewegen nur in geringem Maße an Neueinträgen beteiligt. Die unmittelbare Emission mit Abgasen aus diesen Prozessen liegt unter $0,1 \text{ ng TE/m}^3$ [23].

5 Quellen für Dioxine und Furane

Zellstoff- und Papierindustrie

Durch Verzicht auf die Chlorbleiche wird in Deutschland nur noch Sulfitzellstoff produziert, der frei von Dioxinen und Furanen ist. Durch den Import von Sulfatzellstoff, der z.T. bis zu 1,3 ng TE/kg Dioxine/Furane enthalten kann, werden jedoch auch weiterhin Dioxine und Furane in die Umwelt eingetragen. In der Papierindustrie ist besonders die Verwendung von Altpapier problematisch. Vermutlich sind Tiefdruckfarben oder Papierhilfsstoffe Quellen für Dioxine und Furane [25].

Farbmittel

Durch Verwendung bestimmter Farbmittel können Dioxine und Furane in die Umwelt gelangen. In diesem Zusammenhang wären Phthalocyanin- und Bisazinfarbstoffe im allgemeinen und bis 1990 das Farbpigment C.I. Pigment Violett 23 im besonderen zu nennen. Der jährliche Beitrag zur Dioxinbelastung in der Bundesrepublik betrug ca. 100 g TE (zum Vergleich: 1988/89 ergab sich eine Gesamtemission von 400 g TE p.a. durch die Verbrennung von Hausmüll) [23].

Flammschutzmittel

Flammschutzmittel für Kunststoffe wie bromierte Diphenylether (PBDE),

Bromphenole oder bromierte Biphenyle können herstellungsbedingt Dioxine und Furane enthalten, die bereits im Normalbetrieb (Wärmeentwicklung) z.B. aus Elektrogeräten freigesetzt werden können. Bei erhöhter thermischer Belastung oder bei Bränden dieser Kunststoffe können erhebliche Mengen polybromierter Dibenzofurane entstehen.

5.2 Thermische Quellen

Heute tragen thermische Prozesse verschiedener Art hauptsächlich zur Belastung der Atmosphäre durch Dioxine und Furane bei.

Aluminium-Umschmelzanlagen

Beim Recycling von Aluminium in Trommelöfen muß mit der Bildung von Dioxinen und Furanen gerechnet werden, da das Schmelzgut häufig mit organischen Materialien (Öle, Farben, Kunststoffe) behaftet ist und der Schmelze Salze (NaCl, KCl) zugesetzt werden. Hinzu kommt eine lange Verweilzeit des Abgases im Temperaturbereich von 250 °C bis 450 °C. Chargenabhängig ergeben sich Dioxin- und Furanemissionen von 0,1 bis 14 ng TE/m³. Dies entspricht einer Gesamtemission von ca 25 g TE p.a. [23].

Nichteisenmetallrecycling

Aus ähnlichen Gründen wie oben beschrieben ist auch bei der Verarbeitung anderer Altmetalle wie Blei, Kupfer, Zink oder Nickel (thermische Regenerierung von Katalysatoren) mit der Emission von Dioxinen und Furanen zu rechnen.

Sinteranlagen

Bei der Eisenerzverhüttung können besonders Sinteranlagen zur „Dioxinbelastung“ beitragen. Die zur Bildung notwendigen Chlorverbindungen stammen aus dem Koks oder aus dem Erz. Zu Beginn der 90er Jahre lagen die Emissionen zwischen $0,8 \text{ ngTE/m}^3$ und 3 ng TE/m^3 . Durch Optimierung der Reinigungstechniken (zusätzliche Verwendung hochwirksamer Gewebefilter) ist in Zukunft mit Emissionswerten um $0,1 \text{ ng TE/m}^3$ zu rechnen [26].

Eisen- und Stahlschmelzen

Beim Schmelzen von Eisen und Stahl können insbesondere bei Zusatz von Schrott Dioxine und Furane über das Abgas emittiert werden. Dabei spielt der Grad der Verunreinigung des Einsatzschrottes durch organische Stoffe eine wesentliche Rolle für die Höhe der Emission.

Die Schwankungsbreite für Dioxin- und Furanemissionen liegt zwischen $0,1$ und $9,2 \text{ ng TE/m}^3$ (entsprechend einer Gesamtemission ca. 7 bis 25 ng TE p.a.) [23].

Zementindustrie und sonstige Baustoffherstellung

Obwohl bei der Zementherstellung Altreifen oder Altöl den Drehrohröfen als Brennstoff zugesetzt werden und damit Chlorverbindungen zur Bildung von Dioxinen und Furanen zur Verfügung stehen, liegen die Konzentrationen im Abgas meist unter $0,1 \text{ ng TE/m}^3$. Dies gilt auch für andere Bereiche der Baustoffindustrie wie die Baustoffherstellung in Ziegel- oder Kalkbrennöfen [23].

Kabelverschmelzung

Zur Wiedergewinnung von Altmetallen aus Kabeln wurden diese bis 1990 verschmolzt, d.h. die Kunststoffummantelung thermisch entfernt. Dabei wurden größere Mengen (bis zu 100 ng TE/m^3) Dioxine und Furane mit dem Abgas emittiert.

Abfallverbrennung

Die Emission von Dioxinen und Furanen bei der Verbrennung von Hausmüll (mit

5 Quellen für Dioxine und Furane

Emissionsmaxima in den Jahren 1960 bis 1970) wird hauptsächlich durch die Gegenwart organischer Chlor/Bromverbindungen aus Kunststoffen (z.B. PVC) und günstige Bildungstemperaturen bewirkt [27, 28].

Die Konzentration für Dioxine und Furane im Abgas lag bis etwa 1993 im Mittel bei 8 ng TE/m^3 . Für 1996 wurde für alle Abfallverbrennungsanlagen eine maximale Emission von $0,1 \text{ ng TE/m}^3$ angestrebt (17. BImSchV).

Feuerungsanlagen/Kraftwerke/ Krematorien

Für industrielle Feuerungsanlagen sind erhöhte Dioxin- und Furankonzentrationen nur bei Holzfeuerungsanlagen [30] zu erwarten, die z.B. mit kunststoffbeschichteten oder pestizidbehandelten Hölzern betrieben werden. In diesen Fällen sind Abgaskonzentrationen bis 10 ng TE/m^3 gemessen worden. Ein Chloreintrag durch naturbelassene Höl-

zer ist ebenfalls gegeben, jedoch nur in geringem Ausmaß. Für kohle-, heizöl- und gasbefeuerte Anlagen wurden Konzentrationen $\leq 0,1 \text{ ng TE/m}^3$ ermittelt.

Dagegen tragen Hausbrandfeuerstätten wegen ihrer meist schlechteren Verbrennungsbedingungen bis max. 8 ng TE/m^3 (für Holz/Verpackungsmaterial) stärker zur allgemeinen Belastungssituation bei. Dies gilt auch für Krematorien, die Emissionen bis 6 ng TE/m^3 aufweisen können [27].

Kraftfahrzeugverkehr

Mit Einführung von unverbleitem Benzin und der Katalysatortechnik konnten die Emissionen in diesem Bereich für das einzelne Kraftfahrzeug deutlich abgesenkt werden. Bei Verwendung von blei- und scavengerhaltigem Kraftstoff (Zusatz von Dichlor- und Dibromethan) wird pro kg Benzin ca. 1 ng TE (TE nach BGA) emittiert [23, 29].

6 Toxikologie der chlorierten Dioxine und Furane

6.1 Aufnahme, Speicherung, Ausscheidung

Die Aufnahme von Dioxinen und Furanen in den menschlichen Organismus wird entscheidend bestimmt von den drei Faktoren:

- Aufnahmeweg
- Kongener
- Trägermaterial („Matrix“)

Bei der Allgemeinbevölkerung gelangen Dioxine und Furane vorwiegend über die Nahrung (z.B. Fleisch, Fisch, Milchprodukte) in den Körper. Man schätzt, daß auf diese Weise täglich 2 bis 3 pg TE (= 2,3,7,8-Cl₄-DD-Toxizitätsäquivalente, siehe Kapitel 8) pro Kilogramm Körpergewicht aufgenommen werden [23]. Für relativ gut wasserlösliche Kongeneren (z.B. 2,3,7,8-Cl₄-DF) ist der Durchtritt durch die Darmwand leichter als für schwerlösliche Vertreter der Stoffgruppe (z.B. Cl₈-DD). Es ist darüber hinaus von erheblicher Bedeutung, in welcher „Formulierung“ die Dioxine und Furane vorliegen. So werden an Erde, Flugasche oder Aktivkohle gebundene Kongeneren über den Verdauungstrakt schlechter aufgenommen als beispielsweise alkoholische Lösungen [31].

An belasteten Arbeitsplätzen stehen die Einatmung dioxin- und furanhaltiger Stäube und der Hautkontakt im Vorder-

grund. Die Aufnahme über die Lunge scheint ähnlich gut vonstatten zu gehen wie über den Magen-Darm-Trakt. Tierexperimente deuten darauf hin, daß Dioxine und Furane — wenn auch sehr langsam — die Hautbarriere überwinden können.

Dioxine und Furane können in der Regel erst nach Stoffwechselung mit dem Kot oder Urin ausgeschieden werden. Verglichen mit den Ausgangssubstanzen sind die Abbauprodukte viel weniger giftig. Da der Stoffwechsel besonders bei denjenigen Verbindungen, die benachbarte halogensubstituierte Kohlenstoffatome im Ring besitzen (z.B. 2,3,7,8-Cl₄-DD), äußerst langsam abläuft, kommt es zu einer Anreicherung, vor allem im Fettgewebe und in der Leber. Die Halbwertszeit von 2,3,7,8-Cl₄-DD in menschlichem Gewebe beträgt ca. sieben Jahre [32]; pro Lebensjahr nimmt der Gehalt an Dioxinen und Furanen um rund 0,8 pg TE pro Kilogramm Körpergewicht zu [23].

Dioxine und Furane passieren auch die Plazentarschranke, d.h., sie gehen teilweise von der schwangeren Frau auf die Leibesfrucht über. Muttermilch enthält etwa 6 bis 87 ng TE pro Kilogramm Milchfett. Daraus läßt sich eine relativ hohe tägliche Aufnahme des Säuglings von 30 bis 420 pg TE pro Kilogramm Körpergewicht errechnen. Interessanter-

weise fanden sich aber niedrigere Konzentrationen im Körper verstorbener Säuglinge als nach dieser Schätzung zu erwarten gewesen wäre. Die Gründe für diesen Befund sind unklar [33].

6.2 Biologische Wirkungen

In der Toxikologie unterscheidet man akute Giftwirkungen — die nach einmaligem, kurzem Kontakt mit einer Substanz auftreten — von chronischen Effekten, welche sich nach längerer Exposition zeigen. Im Falle der Dioxine und Furane muß man wegen ihrer beträchtlichen Verweildauer im Körper davon ausgehen, daß auch jede akute Vergiftung für die Betroffenen zugleich eine innere Langzeitbelastung zur Folge hat.

Epidemiologische Antworten auf die Frage nach dem Einfluß von Dioxinen und Furanen auf die menschliche Gesundheit erhält man durch die Untersuchung von Personengruppen, welche im Vergleich zur Normalbevölkerung einer erhöhten Dioxin- und Furankonzentration ausgesetzt sind oder waren. Solche Personengruppen sind z.B. an der Herstellung bestimmter chlorierter Aromaten beteiligte Arbeiter oder amerikanische Soldaten, die im Vietnamkrieg das 2,3,7,8-Cl₄-DD-kontaminierte Herbizid „Agent Orange“ ausbringen mußten, aber auch Menschen, welche an ihrem Wohnort

durch unfallartiges Freiwerden von Dioxinen und/oder Furanen exponiert wurden. In der Vergangenheit kam es bei der industriellen Produktion von Trichlorphenol bzw. 2,4,5-Trichlorphenoxyessigsäure (2,4,5-T) mehrfach zu 2,3,7,8-Cl₄-DD-Freisetzungen. Am bekanntesten sind in diesem Zusammenhang die Störfälle bei der BASF in Ludwigshafen (1953) und der ICMESA im italienischen Seveso (1976); das erste größere Unglück dieser Art ereignete sich 1949 auf dem Gelände der Monsanto-Fabrik in Nitro/USA. Mehrere tausend Menschen erkrankten 1968 in Japan (Yusho) und 1979 in Taiwan („Yu-Cheng“) nach Genuß von Reisöl, das mit polychlorierten Biphenylen (PCB) und Quaterphenylen sowie geringeren PCDF-Anteilen verunreinigt war.

Gerade das letzte Beispiel macht ein grundlegendes Problem der epidemiologisch orientierten Humantoxikologie deutlich: An Arbeitsplätzen oder nach Chemie-Unfällen kommt es in der Regel zu Mischexpositionen, wobei der Beitrag eines Einzelstoffes bzw. einer definierten Stoffgruppe zur Entstehung beobachteter Vergiftungserscheinungen oft schwer abzuschätzen ist. Vielfach sehen sich die Epidemiologen darüber hinaus vor die schwierige Aufgabe gestellt, rückwirkend Aussagen über die Schadstoffdosis machen zu müssen. Dabei vermögen Hilfsmittel, wie die Bestimmung des Rest-

gehalten im Körper (Blut, Fettgewebe) oder des Ausprägungsgrads charakteristischer Krankheitssymptome, je nach zeitlichem Abstand zum Expositionsende nur mehr oder weniger grobe Näherungen zu liefern.

Exaktere Informationen lassen sich aus sorgfältig konzipierten Tierexperimenten gewinnen, wobei sich hier allerdings die Frage einer Übertragbarkeit der Ergebnisse auf den Menschen erhebt. Selbst innerhalb der Klasse der Säugetiere, deren Vertreter untereinander vergleichsweise eng verwandt sind und zu denen aus biologischer Sicht auch der Mensch gehört, beobachtet man nach Einwirkung von Dioxinen und Furanen höchst unterschiedliche Effekte. Die orale LD_{50} (d.h. diejenige Dosis, die nach einmaliger Aufnahme über den Verdauungstrakt den Tod von 50 % eines Tierkollektivs hervorruft) für 2,3,7,8-Cl₄-DD beträgt im Falle des Meerschweinchens nur etwa 0,6 bis 2 $\mu\text{g}/\text{kg}$ Körpergewicht, während sie beim Hamster in einer Größenordnung von 5 000 $\mu\text{g}/\text{kg}$ Körpergewicht liegt! Kaninchen und Affen reagieren nach Exposition gegen 2,3,7,8-Cl₄-DD primär mit Hautveränderungen wie sie typischerweise auch beim Menschen diagnostiziert werden können; Ratten und Mäuse hingegen erleiden unter vergleichbaren Versuchsbedingungen Leberschäden.

Der folgenden knappen Darstellung wichtiger gesundheitlicher Störungen, die mit chlorierten Dioxinen und Furanen in Verbindung gebracht werden, sei der Hinweis vorausgeschickt, daß aus tierexperimentellen Studien und aus Beobachtungen am Menschen die weitaus meisten Erfahrungen für das 2,3,7,8-Cl₄-DD gewonnen wurden, welches als das aktivste Kongener gilt. Auf die toxische Potenz anderer Vertreter dieser Stoffgruppe wird in Kapitel 8 ausführlich eingegangen.

Hauterkrankungen

Unter den klinischen Befunden steht die Chlorakne eindeutig im Vordergrund. Charakteristisch sind Hauterhebungen mit einem Durchmesser von 1 bis 10 mm und einer Öffnung in der Mitte, Mitesser und eitrig-pustulöse, die meist narbig verheilen. Betroffen ist überwiegend der unbehaarte Kopf (Wangen, Schläfen, Kinn, Region hinter den Ohren), manchmal auch Ohrkanal, Hals, Oberarme, Rücken, Unterleib, äußere Oberschenkel und Genitalien [34]. Der Arzt kann diese Krankheitserscheinungen von der Jugendakne abgrenzen. Obgleich die Chlorakne oft als „Leitsymptom“ einer Dioxin- und Furan- und insbesondere 2,3,7,8-Cl₄-DD-Intoxikation gewertet wird, sollte nicht vergessen werden, daß dieses Krankheitsbild auch beispiels-

weise durch andere polychlorierte aromatische Kohlenwasserstoffe (PCB, Chlornaphthaline usw.) hervorgerufen werden kann. Mitunter kommt es auch zu weiteren Hautveränderungen (z.B. Dunkelfärbung, verstärkter Haarwuchs).

Die Chlorakne entwickelt sich wenige Wochen bis Monate nach relativ starker Dioxin- und Furan-Einwirkung (akute oder Langzeitexposition!) und heilt oft nach einiger Zeit wieder ab. In Einzelfällen ist die Erkrankung aber auch nach mehreren Jahrzehnten noch nicht zum Stillstand gekommen. Überhaupt scheinen die Exponierten mit einer erheblichen Schwankungsbreite zu reagieren. Langzeituntersuchungen an BASF-Arbeitern ergaben, daß der Chloraknebefall um so gravierender ausfiel, je jünger und schlanker die Menschen zum Zeitpunkt des Störfalls in der 2,4,5-T-Produktionsanlage waren. Man vermutet, daß im Fettgewebe gespeicherte Dioxine und Furane aus toxikologischer Sicht weniger bedeutsam sind [35].

Leberschäden

2,3,7,8-Cl₄-DD erzeugte bei allen bisher untersuchten Tierarten eine Vergrößerung sowie Funktionsstörungen der Leber. Bei 2,3,7,8-Cl₄-DD-exponierten Menschen (z.B. Vietnam-Veteranen oder Kindern aus Seveso) fand man teilweise

veränderte „Leberwerte“. Namentlich sind Erhöhungen des γ -Glutamyltranspeptidase-Spiegels (GGT) im Blutserum als signifikant anzusehen, wobei die Bedeutung dieses Befundes unklar ist. Ein Anstieg der Serumkonzentration dieses Enzyms kann Störungen des Leber-Galle-Systems anzeigen, ist aber auch allgemeines Zeichen für Fremdstoffabbau und gilt beispielsweise als „Marker“ für Alkoholkonsum.

Reproduktionstoxizität

Mit zahlreichen Tierversuchen konnte die fruchtschädigende Wirkung von 2,3,7,8-Cl₄-DD belegt werden. Nach Verabreichung höherer Dosen wurden auch Störungen der Fortpflanzungsfähigkeit registriert [36].

Trächtige Affenweibchen, die mit 2,3,7,8-Cl₄-DD behandelt worden waren, erlitten überdurchschnittlich viele Fehl- bzw. Totgeburten. Bei Mäusen führte 2,3,7,8-Cl₄-DD zu Mißbildungen (Gaumenspalte, Wassersackniere oder Hydronephrose = Erweiterung des Nierenbeckens und der Nierenkelche) in der Nachkommenschaft. Im „Reagenzglas-Versuch“ mit Kulturen von isolierten embryonalen Gaumenplattenzellen zeigten menschliche Zellen die gleichen Entwicklungsstörungen unter 2,3,7,8-Cl₄-DD-Einwirkung wie Rattenzellen, aller-

dings erst bei einer 200fach höheren Konzentration [33].

Nach den Massenvergiftungen mit kontaminiertem Speiseöl in Japan und Taiwan kamen teilweise Kinder mit Hautverfärbungen zur Welt und hatten u.a. ein verzögertes Wachstum sowie Unregelmäßigkeiten bei der Zahnbildung. Veränderungen des Menstruationszyklus bei erwachsenen Frauen wurden ebenfalls beschrieben. Es ist nicht genau bekannt, inwieweit die neben PCB in geringerem Maße aufgenommenen Furane bei der Ausprägung dieser Symptome eine Rolle spielten [34].

Umfangreiche Untersuchungen an Frauen, die zum Zeitpunkt des Seveso-Unfalls schwanger gewesen waren, ergaben keine Anhaltspunkte für eine Erhöhung der Fehl- und Totgeburtenraten oder ein vermehrtes Auftreten von Abnormitäten bei Neugeborenen.

An in Vietnam Exponierten erhobene Daten erbrachten keine eindeutigen Ergebnisse zur Frage einer möglichen Beeinträchtigung der Fortpflanzungsfähigkeit oder einer Fruchtschädigung durch 2,3,7,8-Cl₄-DD. Unter anderem wurde von einer Verkleinerung der Hoden berichtet.

Meßergebnisse aus mehreren männlichen Kollektiven deuten auf einen Zu-

sammenhang zwischen 2,3,7,8-Cl₄-DD-Exposition und Veränderungen des Geschlechtshormonspiegels (Testosteron, Gonadotropine) im Blut hin [37]. Es bedarf weiterer Klärung, ob sich daraus Konsequenzen für die Sexualfunktion ableiten lassen.

Krebserzeugende Wirkungen

Unterschiedliche Tierarten bekamen nach 2,3,7,8-Cl₄-DD-Gabe Tumoren an verschiedenen Organen. Die „MAK-Kommission“ der Deutschen Forschungsgemeinschaft stufte 2,3,7,8-Cl₄-DD in die Gruppe III A2 ein, die solche Stoffe enthält, welche sich im Tierversuch nach Meinung der Kommission eindeutig als krebserzeugend erwiesen haben, und zwar unter Bedingungen, die der möglichen Exposition des Menschen vergleichbar sind bzw. aus denen Vergleichbarkeit abgeleitet werden kann [38].

Ein Gemisch aus 1,2,3,6,7,8- und 1,2,3,7,8,9-Cl₆-DD erzeugte in Ratten und Mäusen beiderlei Geschlechts Lebertumoren.

In den letzten Jahren wurden mehrere große epidemiologische Untersuchungen veröffentlicht, die sich mit der Krebssterblichkeit bei Personengruppen beschäftigen, welche beruflichen Kontakt

mit 2,3,7,8-Cl₄-DD hatten (z.B. 2,4,5-T-Produktion im Werk Hamburg-Moorfleet der Firma Boehringer Ingelheim oder Unfall bei der Firma BASF, Ludwigshafen). Einige Studien machen auch Schätzungen zur Expositionshöhe, die sich auf Biomonitoring gründen [39 - 42]. Zumindest für Untergruppen mit langer Latenzzeit bzw. Exposition ergaben diese Studien eine signifikant erhöhte Sterblichkeit an Krebs (alle bösartigen Tumorraten zusammengenommen).

Schwieriger ist es, Aussagen darüber zu machen, welche Krebsarten beim Menschen expositionsbedingt überhäufig auftreten. Es gibt u.a. vage Hinweise auf eine erhöhte Sterblichkeit an Weichteilsarkomen (bösartige Geschwulste bestimmter innerer, nicht dem Skelett zugehöriger Gewebe) und Tumoren der Atemwege. Letztere scheinen sich jedenfalls nicht ausschließlich durch Rauchgewohnheiten erklären zu lassen. Auch bei Betroffenen der japanischen Reisöl-Katastrophe in Yusho gibt es Hinweise auf eine vermehrte Entstehung von Tumoren der Lunge sowie der Niere.

Angesichts der relativ langen Latenzzeiten bis zur Entstehung von Krebs-erkrankungen lassen vor einiger Zeit erschienene „Trendmeldungen“ zur Tumorfrequenz von Opfern des Seveso-Unglücks im Jahre 1976 [43] noch keine gesicherten Schlußfolgerungen zu. Mög-

liche Beziehungen zwischen der räumlichen Nähe zum ICMESA-Werk und Tumoren des blutbildenden Systems oder anderer Neubildungen werden diskutiert (vgl. [35]).

Die bisher vorliegenden Resultate liefern starke Verdachtsmomente, daß hohe 2,3,7,8-Cl₄-DD-Dosen für den Menschen krebserzeugend sind [44].

Immuntoxizität

Eine Beeinträchtigung der körpereigenen Immunabwehr führt zu einer verstärkten Anfälligkeit gegenüber Infektionskrankheiten und u.U. zur Ausbildung von Tumoren. Das Immunsystem der Säugetiere (einschließlich des Menschen) umfaßt auf der einen Seite bestimmte Moleküle in Zellen, Körperflüssigkeiten und Sekreten, welche bakterielle und virale Strukturen angreifen („humorale Abwehr“), und andererseits spezialisierte Zellen, die Fremdkörper erkennen und zerstören („zelluläre Abwehr“).

2,3,7,8-Cl₄-DD kann im Tierversuch eine Beeinträchtigung sowohl in der humoralen Abwehr als auch der zellulär vermittelten Immunantwort auslösen. Dies könnte u.a. in Zusammenhang mit einer Schädigung der Thymusdrüse stehen. Die Thymusdrüse ist ein sogenanntes primäres Immunitätsorgan (wie z.B. auch

unsere Rachenmandeln) und steuert die Reifung spezieller Immunzellen. Im Gegensatz zu vielen Tierarten (darunter Ratten und Mäuse) bildet sich die Thy-musdrüse beim Menschen nach der Geschlechtsreife zurück.

Nach derzeitigem Kenntnisstand scheint der Einfluß von Dioxinen und Furanen auf das menschliche Immunsystem — wenn überhaupt meßbar — eher gering zu sein. Es besteht weiterer Forschungsbedarf auf diesem Gebiet.

Sonstige Effekte

Neben den im vorliegenden Kapitel diskutierten potentiellen gesundheitlichen Wirkungen auf den Menschen wurde den Dioxinen und Furanen von einzelnen Forschergruppen auch eine Vielzahl anderer toxikologischer Eigenschaften zugeschrieben. Dazu gehören Leberzirrhose, bestimmte Lungen- und Nierenschädigungen, Störungen des Nerven- und Herz-Kreislauf-Systems, Erhöhung der Blutfettwerte oder eine verstärkte Neigung zu Diabetes. In vielen Fällen bewegt man sich aber aufgrund der unbefriedigenden Datenlage (noch) auf weniger sicherem Terrain.

Im Tierexperiment registriert man nach der Verabreichung relativ hoher 2,3,7,8-Cl₄-DD-Dosen einen ausgepräg-

ten Gewichtsverlust (sog. „Wasting Syndrome“). Nach chronischer Gabe von PCDD im Futter kam es bei Affen zu Zellvermehrungen und Geschwürbildung der Magenschleimhaut.

Nach akuter 2,3,7,8-Cl₄-DD-Exposition wurden für den Menschen eher unspezifische Symptome wie Schwäche, Übelkeit, Kopfschmerzen, Nervosität und Schlaflosigkeit beschrieben, aber auch Beeinträchtigungen der Libido oder vorübergehende Impotenz.

6.3 Mechanismus der Giftwirkung

Nach Eintritt in die Körperzelle werden Dioxine und Furane an einen Rezeptor gebunden. Es handelt sich dabei um ein Protein (Eiweiß), das eine Bindungsstelle für strukturell ähnliche fettlösliche und planare aromatische Kohlenwasserstoffe besitzt, weshalb man auch vom „Ah-Rezeptor“ (Ah = **A**romatic **H**ydrocarbon) spricht [45].

Der Ah-Rezeptor kommt nicht nur in zahlreichen Organen der Säugetiere einschließlich des Menschen vor, sondern wurde beispielsweise auch in Hühner- und Forellengewebe nachgewiesen. Für welchen natürlichen Bindungspartner (Liganden) der Ah-Rezeptor im Laufe der biologischen Evolution „erfunden“ wurde, ist bislang unbekannt.

Nach der Bindung des Liganden erfährt der Rezeptor bestimmte Veränderungen, an denen weitere Proteine beteiligt sind, und geht in eine aktivierte Form über. Schließlich gelangt dieser Komplex in den Zellkern und bindet an spezifische Abschnitte der DNA.

Die DNA (Desoxyribonukleinsäure) ist ein Makromolekül, in welchem alle nötigen Informationen über Bau und Funktion der Zelle indirekt in den sogenannten Genen abgelegt sind. Als „Alphabet“ dienen die vier chemischen DNA-Grundbausteine, die Desoxyribonukleotide. Der Informationsgehalt wird durch Reihenfolge der Desoxyribonukleotide bestimmt. Da deren Sequenz in allen Körperzellen eines Individuums identisch ist und die DNA-Moleküle stets die gesamte Genpalette enthalten, läßt sich folgern, daß niemals gleichzeitig die gespeicherte Information vollständig abgerufen werden muß. Je nach Funktion und Zustand der betreffenden Zelle sind vielmehr nur einzelne Gene „angeschaltet“, eben nur diejenigen, welche zum jeweiligen Zeitpunkt benötigt werden.

Durch die Anlagerung des Ah-Rezeptor-Ligand-Komplexes an die DNA werden nun bestimmte Gene angeschaltet bzw.

in ihrer Aktivität verstärkt. Man bezeichnet diesen Effekt allgemein als Enzyminduktion. Es kommt u.a. zu einer vermehrten Produktion bestimmter Stoffwechsellzyme sowie zu Veränderungen bei der Regulation des Zellwachstums.

Nach unserem gegenwärtigen Kenntnisstand setzen die meisten toxischen Wirkungen der Dioxine und Furane deren Bindung an den Ah-Rezeptor voraus. Wie die einzelnen Schritte von der Enzyminduktion bis hin zu auffälligen Krankheitserscheinungen aussehen, ist weitgehend unerforscht. Es wird jedoch angenommen, daß auch die unkontrollierte Teilung von Zellen, die schließlich zu einem Tumor führt, ihren Ausgang in der beschriebenen Aktivierung und DNA-Bindung des Ah-Rezeptors nehmen kann.

Zelluläre Reaktionen, die auf die Interaktion einer Substanz mit einem spezifischen Rezeptor und nachfolgender Genaktivierung zurückzuführen sind, stellen übrigens bei höheren Lebewesen keine ungewöhnliche Erscheinung dar. Viele körpereigenen Hormone entfalten über solche Mechanismen ihre spezifischen Wirkungen.

7 Toxikologie der bromierten Dioxine und Furane

Über die toxikologische Bedeutung von bromierten Dioxinen und Furanen wissen wir erst relativ wenig [46]. Aufnahme und Verteilung im Säugetierorganismus sowie die Ausscheidung scheinen den Verhältnissen bei den chlorierten Dioxinen und Furanen zu entsprechen. Nach den bisherigen Erkenntnissen verursachen bromierte Dioxine und Furane beim Tier dasselbe Symptomspektrum wie deren Chloranaloge (Haut- und Leberschäden, Gaumenspalte, Immuntoxizität u.a.) und binden an den zellulären Ah-Rezeptor. Zur Frage einer möglichen krebs-erzeugenden Wirkung liegen noch keine tierexperimentellen Ergebnisse vor.

Es ist toxikologisch sinnvoll, beim Vergleich der biologischen Wirkungsstärken (siehe Kapitel 8) zwischen bromierten Dioxinen und Furanen einerseits und chlorierten Dioxinen und Furanen andererseits das relativ höhere Molekulargewicht der bromierten Derivate zu berücksichtigen (Dosisangaben auf molarer Basis!). Größenordnungsmäßig bewegt sich die Wirkungsstärke der analogen

Vertreter beider Stoffgruppen im selben Bereich; möglicherweise ist sie für die bromierten Verbindungen geringfügig niedriger. Lediglich bezüglich des Endpunkts „Chlor“-Akne am Kaninchenohr wird eine um den Faktor 1000 deutlich verminderte Potenz von 2,3,7,8-Br₄-DD und 2,3,7,8-Br₄-DF gegenüber 2,3,7,8-Cl₄-DD angegeben.

Das ehemalige Bundesgesundheitsamt [47] sprach die Empfehlung aus, für Risikoabschätzungen die bromierten und chlorierten Kongenere vorläufig hinsichtlich ihrer Wirkpotenz gleichzustellen und auf das System der 2,3,7,8-Cl₄-DD-Toxizitätsäquivalenzfaktoren zurückzugreifen. Auch die tolerierbaren Aufnahmemengen (1 bis 10 pg TE/kg Körpergewicht/Tag) sollen für bromierte Dioxine und Furane gelten (siehe Kapitel 8). Bei gleichzeitiger Exposition gegenüber chlorierten und bromierten Dioxinen und Furanen sollte die Gesamtmenge den Bereich von 1 bis 10 pg ITE pro Kilogramm Körpergewicht täglich nicht überschreiten, wobei als Zielgröße der untere Wert anzustreben ist.

8 Gesundheitsbasierte Richtwerte, Technische Richtkonzentrationen

8.1 Giftigkeit der einzelnen Kongeneren: Toxizitäts-äquivalenzfaktoren

Soweit wir wissen, erzeugen grundsätzlich alle Dioxine und Furane bei ein und derselben Tierart gleichartige Giftwirkungen, die einzelnen Kongeneren unterscheiden sich jedoch hinsichtlich ihrer Wirkstärke. So ist bekannt, daß Kongeneren mit weniger als vier lateralen Substituenten weniger giftig sind als die extrem toxischen Tetra- bis Hexachlordibenzodioxine und -furane, welche an den C-Atomen 2, 3, 7 und 8 substituiert sind [48]. Innerhalb dieser Gruppe, die salopp auch als „Dreieckiges Dutzend“ bezeichnet wird (Tabelle 7), muß das 2,3,7,8-Cl₄-DD als aktivster Vertreter angesehen werden.

Die Differenzen in der gesundheitsschädigenden Potenz der einzelnen Kongeneren lassen sich erklären durch Unter-

schiede der Aufnahmeraten in das Zielorgan, der Abbau- bzw. Ausscheidungsgeschwindigkeit und nicht zuletzt der „Paßform“ für die Bindungsstelle am Ah-Rezeptor. Man geht davon aus, daß die Stabilität der Bindung zwischen Ah-Rezeptor und seinen Liganden mit dem Schweregrad der zellulären Antwort korreliert. Die höchste Affinität zum Ah-Rezeptor weist wiederum das 2,3,7,8-Cl₄-DD auf.

Mehrere Forschergruppen und Behörden in europäischen Staaten und in Übersee haben sich bemüht, die relativen Wirkstärken der Dioxin- und Furankongeneren zu quantifizieren und sogenannte Toxizitätsäquivalenzfaktoren (TEF) zu bestimmen. Eine Übersicht über die Ergebnisse gibt Tabelle 8 (siehe Seite 40). In Abhängigkeit vom Ausprägungsgrad ihrer biologischen Wirkung bei gegebener Dosis unterscheiden sich die TEF der einzelnen Kongeneren mehr oder weniger

Tabelle 7:
Dioxine und Furane mit der höchsten Toxizität

PCDD	PCDF
2,3,7,8-Cl ₄ -DD	2,3,7,8-Cl ₄ -DF
1,2,3,7,8-Cl ₅ -DD	1,2,3,7,8-Cl ₅ -DF
	2,3,4,7,8-Cl ₅ -DF
1,2,3,4,7,8-Cl ₆ -DD	1,2,3,4,7,8-Cl ₆ -DF
1,2,3,6,7,8-Cl ₆ -DD	1,2,3,6,7,8-Cl ₆ -DF
1,2,3,7,8,9-Cl ₆ -DD	1,2,3,7,8,9-Cl ₆ -DF
	2,3,4,6,7,8-Cl ₆ -DF

8 Gesundheitsbasierte Richtwerte, Technische Richtkonzentrationen

deutlich von der Zahl 1, welche für die potenteste Verbindung 2,3,7,8-Cl₄-DD festgelegt wurde. Auf Initiative des „Committee on the Challenges of

Modern Society“ (CCMS) der NATO einigte man sich 1988 auf die Internationalen Toxizitätsäquivalenzfaktoren (ITEF).

Tabelle 8:
Toxizitätsäquivalenzfaktoren nach [3]

Kongener	New York 1982	Schweiz 1982	Nordische TEF 1985	BGA ¹⁾ 1985	EPA ²⁾ 1987	Schweiz 1988	Nieder- lande 1989	ITEF ³⁾ 1988
2,3,7,8-Cl ₄ -DD	1	1	1	1	1	1	1	1
übrige Cl ₄ -DD	0	0,01	0	0,01	0,01	0	0	0
1,2,3,7,8-Cl ₅ -DD	1	0,1	0,5	0,1	0,5	0,4	0,5	0,5
übrige Cl ₅ -DD	0	0,01	0	0,01	0,005	0	0	0
1,2,3,4,7,8-Cl ₅ -DD	0,03	0,1	0,1	0,1	0,04	0,1	0,1	0,1
1,2,3,7,8,9-Cl ₆ -DD	0,03	0,1	0,1	0,1	0,04	0,1	0,1	0,1
1,2,3,6,7,8-Cl ₆ -DD	0,03	0,1	0,1	0,1	0,04	0,1	0,1	0,1
übrige Cl ₆ -DD	0	0,01	0	0,01	0,004	0	0	0
1,2,3,4,6,7,8-Cl ₇ -DD	0	0,01	0,01	0,01	0,001	0,01	0,01	0,01
übrige Cl ₇ -DD	0	0,01	0	0,001	0,00001	0,01	0	0
Cl ₈ -DD	0	0	0,001	0,001	0	0,001	0,001	0,001
2,3,7,8-Cl ₄ -DF	0,33	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1
übrige Cl ₄ -DF	0	0,1	0	0,01	0,001	0	0	0
2,3,4,7,8-Cl ₅ -DF	0,33	0,1	0,5	0,1	0,1	0,4	0,5	0,5
1,2,3,7,8-Cl ₅ -DF	0,33	0,01	0,01	0,1	0,1	0,01	0,05	0,05
übrige Cl ₅ -DF	0	0,1	0	0,01	0,001	0	0	0
1,2,3,4,7,8-Cl ₆ -DF	0,01	0,1	0,1	0,1	0,01	0,1	0,1	0,1
1,2,3,7,8,9-Cl ₆ -DF	0,01	0,1	0,1	0,1	0,01	0,1	0,1	0,1
1,2,3,6,7,8-Cl ₆ -DF	0,01	0,1	0,1	0,1	0,01	0,1	0,1	0,1
2,3,4,6,7,8-Cl ₆ -DF	0,01	0,1	0,1	0,1	0,01	0,1	0,1	0,1
übrige Cl ₆ -DF	0	0,01	0	0,01	0,0001	0	0	0
1,2,3,4,6,7,8-Cl ₇ -DF	0	0,01	0,01	0,01	0,001	0,01	0,01	0,01
1,2,3,4,7,8,9-Cl ₇ -DF	0	0,01	0,01	0,01	0,001	0,01	0,01	0,01
übrige Cl ₇ -DF	0	0,001	0	0,001	0,00001	0	0	0
Cl ₈ -DF	0	0	0,001	0,001	0	0,001	0,001	0,001

¹⁾ Bundesgesundheitsamt

²⁾ Environmental Protection Agency (US-Umweltschutzbehörde)

³⁾ NATO/CCMS (siehe Text)

Beim Vergleich der TEF-Listen fällt auf, daß die Rangfolge der Kongeneren im allgemeinen recht gut übereinstimmt, während die absoluten Zahlenwerte miteinander voneinander abweichen. Dies hängt damit zusammen, daß Art und Ausmaß biologischer Effekte in Toxizitätsuntersuchungen von vielen Parametern abhängig sein können. Als Beispiele seien Tierart, Geschlecht, Alter, Expositionsdauer und Aufnahmeweg genannt. Für einige Kongeneren (dies gilt insbesondere für das 2,3,7,8-Cl₄-DD) wurden in zahlreichen Tierexperimenten Dosis-Wirkungs-Beziehungen in Hinblick auf die unterschiedlichen toxikologischen Endpunkte aufgestellt, während für andere nur wenige karge Daten über Enzyminduktion oder Rezeptorbindung zur Verfügung stehen. Auch die Qualität der Versuchsdurchführung und -dokumentation ist uneinheitlich. Zur Aufstellung von TEF-Listen muß das vorgefundene Datenmaterial deshalb zunächst gewichtet werden, was zu differierenden Resultaten führen kann.

Trifft die Annahme zu, daß die Bindung der Dioxine und Furane an den Ah-Rezeptor eine notwendige Bedingung für die meisten toxischen Effekte darstellt, muß man bei Vorliegen mehrerer Kongeneren, die um die Bindungsstelle konkurrieren, von einer additiven biologischen Wirkung ausgehen. Eine „Potenzierung“, die einen größeren Gesamteffekt

ergäbe als die einfache Addition, kann dann eintreten, wenn zwei oder mehrere Stoffe verschiedene Angriffspunkte haben. Versuche mit Mischungen aus PCDD und PCDF haben gezeigt, daß es höchstens zu einer Addition der Einzelkomponenten-Wirkungsgrößen kommt.

Dieses Wissen ermöglicht für Dioxin- und Furangemische bekannter Zusammensetzung eine Abschätzung der biologischen Wirkungsstärke durch Berechnung der sog. 2,3,7,8-Cl₄-DD-Toxizitätsäquivalente (TE):

$$TE = \sum_{i=1}^n (\text{Konzentration}_{\text{Kongener } i} \cdot \text{TEF}_{\text{Kongener } i})$$

Unzweifelhaft hat das TE-Faktor-Konzept einige Mängel, die u.a. in der unzureichenden Datenlage begründet sind. So gibt es nur für wenige Dioxin- und Furankongeneren quantitative Angaben zur Immuntoxizität oder zur krebserzeugenden Potenz. Diese Endpunkte blieben deshalb bei der TE-Faktor-Ableitung weitgehend unberücksichtigt [23]. Liegen die Dioxine und Furane mit strukturell ähnlichen Substanzen vergesellschaftet vor, kann es auch zu antagonistischen Effekten kommen, also zu einer Abschwächung der Giftwirkung. So vermindern bestimmte chlorierte Biphenyle nachweislich die 2,3,7,8-Cl₄-DD-Toxi-

8 Gesundheitsbasierte Richtwerte, Technische Richtkonzentrationen

zität. Dennoch sind die TE-Faktoren als brauchbares Werkzeug zur Risikoabschätzung zu werten, das mit dem Fortschritt wissenschaftlicher Erkenntnis weitere Verbesserungen erfahren könnte.

Die TE-Faktor-Listen in Tabelle 8 vergleichen die Toxizität der Dioxine und Furane untereinander. Tabelle 9 nennt die tödlichen Mindestdosen einiger anderer — überwiegend organischer — Gifte. Die Werte wurden an Mäusen durch Spritzen der Substanzen unter die Haut ermittelt. Es wird deutlich, daß es einige Naturstoffe gibt, die eine höhere biologische Wirksamkeit als 2,3,7,8-Cl₄-DD besitzen.

Tabelle 9:
Akute Toxizität einiger Stoffe im Vergleich (nach [49])

Substanz	Bemerkungen	tödliche Dosis [µg/kg/Körpergewicht]
Botulinustoxin A	bakterielles Gift in verdorbenen Lebensmitteln	0,00003
Tetanustoxin	Gift des Wundstarrkrampf-Erregers	0,0001
Ricin	Gift des Gemeinen Wunderbaums	0,02
Diphtherietoxin		0,3
2,3,7,8-Cl ₄ -DD		1
Tetrodotoxin	Gift des Kugelfisches	10
Aflatoxin B ₁	Schimmelpilzgift	10
Curarin	Indianer-Pfeilgift	500
Strychnin	Gift der Brechnuß	500
Nicotin		1 000
Natriumcyanid		10 000
Phenobarbital	Epilepsiemittel	100 000

8.2 Risikobetrachtungen, Richtwerte

Quantitative Risikoabschätzungen im Bereich der Toxikologie, die sich im wesentlichen auf Tierexperimente stützen, setzen zwei Extrapolationschritte voraus:

- Extrapolation vom Hoch- in den Niedrigdosisbereich
- Extrapolation vom Tier auf den Menschen

Um statistisch signifikante Effekte bei einer relativ geringen Zahl von Versuchstieren zu erzielen, müssen in der

Regel sehr hohe Dosen verabreicht werden, die am Arbeitsplatz oder in der privaten Lebensumwelt völlig inakzeptabel wären. Es besteht daher die Notwendigkeit, aus dem tierexperimentell erhaltenen Bruchstück einer Dosis-Wirkungs-Kurve im oberen Dosisbereich den Verlauf bei niedrigen Expositionskonzentrationen zu rekonstruieren. Dafür stehen verschiedene mathematische Extrapolationsmodelle zur Verfügung, die sehr sorgfältig ausgewählt und auf ihre biologische Plausibilität geprüft werden müssen. In diesem Zusammenhang muß auch die bedeutsame Frage angegangen werden, ob die Dosis-Wirkungs-Kurve vermutlich durch den Ursprung geht, d.h. schon bei kleinsten Aufnahmemengen des betrachteten Stoffes negative gesundheitliche Effekte zu erwarten sind, oder ob es Anhaltspunkte dafür gibt, daß diese Effekte erst oberhalb eines bestimmten Schwellenwertes einsetzen.

Als Stoffe ohne Schwellenwert gelten gentoxische Substanzen, die direkt an der DNA (vgl. Abschnitt 6.3) angreifen. Man nimmt an, daß bereits ein einzelner DNA-Schaden an der „richtigen“ Stelle eine Änderung der im Makromolekül gespeicherten Informationen dahingehend hervorrufen kann, daß eine Ereigniskette angestoßen wird, die zur unkontrollierten Vermehrung der betreffenden Zelle und letztlich zu einem klinisch manifesten Tumor führt.

Die Resultate der meisten Untersuchungen sprechen nicht für gentoxische Eigenschaften des im Tierversuch kanzerogenen 2,3,7,8-Cl₄-DD. Wie bereits dargestellt, handelt es sich bei der Krebsentstehung durch 2,3,7,8-Cl₄-DD und andere Dioxine und Furane wahrscheinlich um einen rezeptorvermittelten indirekten Vorgang. Man vermutet, daß es sich bei 2,3,7,8-Cl₄-DD um einen sog. Tumorpromotor handelt. Tumorpromotoren sind Substanzen, die für sich alleine normalerweise nicht krebserzeugend sind, aber offenbar die Entwicklung von Tumoren aus bereits durch Genschäden vorbelasteten („initiierten“) Zellen fördern. Dieses Phänomen ist möglicherweise umkehrbar und scheint abhängig von einer Schwellendosis zu sein.

TDI-Werte

„Der wohl kritischste Schritt bei der Interpretation tierexperimenteller Daten ist deren Übertragung auf den Menschen“ [50]. Oft wissen wir nur sehr wenig über die biologischen Faktoren, die die Wirkung eines Stoffes auf Tier oder Mensch beeinflussen.

Ein sehr einfacher Ansatz zur Ermittlung eines akzeptierbaren Expositionsniveaus beim Menschen geht für Stoffe mit Schwellenwert von der höchsten Dosis

8 Gesundheitsbasierte Richtwerte, Technische Richtkonzentrationen

aus, bei der im Tierversuch gerade noch kein negativer gesundheitlicher Effekt zu beobachten ist (NOAEL = **N**o **O**bserved **A**dverse **E**ffect **L**evel). Um den unterschiedlichen Verhältnissen bei Tier und Mensch Rechnung zu tragen, müssen Sicherheitsfaktoren eingeführt werden (besser wäre in diesem Zusammenhang der Begriff „Ungewißheitsfaktor“, vgl. [51]). Die noch zu dulddende tägliche Aufnahme für den Menschen (DTA oder TDI = **T**olerable **D**aily **I**ntake) stellt sich dann als Quotient aus dem NOAEL (Tagesdosis bei chronischer Aufnahme) und einem oder mehreren Sicherheitsfaktoren dar:

$$\text{TDI}_{\text{Mensch}}[\text{mg/kg Körpergewicht/Tag}] = \frac{\text{NOAEL}_{\text{Tier}}[\text{mg/kg Körpergewicht/Tag}]}{\text{Sicherheitsfaktor(en)}}$$

Oft wird sowohl für die Variabilität zwischen den Arten (z.B. Maus — Mensch) als auch für die innerartlichen Schwankungen (Empfindlichkeitsunterschiede zwischen einzelnen Personen) ein Sicherheitsfaktor 10 angesetzt. Somit wäre der im Tierexperiment ermittelte NOAEL durch den Betrag $10 \cdot 10 = 100$ zu dividieren. Diese Zahl ist einigermäßen willkürlich und erscheint relativ hoch; sie soll gewährleisten, daß man trotz vorhandener wissenschaftlicher Kenntnis-

lücken bei der Festlegung des TDI „auf der sicheren Seite“ ist.

Es gibt aber auch andere, toxikologisch sauberer begründete Verfahren zur Ableitung von Extrapolationsfaktoren [50]. Je vollständiger das Wissen über Wirkmechanismus, Verstoffwechslung und andere toxikologische Parameter ist, desto besser können die Extrapolationsfaktoren stoffspezifisch angepaßt und verfeinert werden. Der Gesamt-Sicherheitsfaktor muß selbstverständlich erhöht werden, wenn man sich beispielsweise nur auf Kurzzeit-Tierexperimente stützen kann oder statt des NOAEL die niedrigste Dosis mit bereits sichtbar negativer Auswirkung auf die Gesundheit des Tiers (LOAEL = **L**owest **O**bserved **A**dverse **E**ffect **L**evel) zugrunde gelegt wird.

Geht man davon aus, daß 2,3,7,8-Cl₄-DD als Tumorpromotor eine Wirkungsschwelle besitzt, kann das TDI-Konzept auch auf diesen Stoff angewandt werden. Setzt man ferner einen gemeinsamen Wirkungsmechanismus für alle Dioxine und Furane voraus, ist eine Ausweitung auf die anderen Kongeneren unter Verwendung der Toxizitätsäquivalenzfaktoren vertretbar. Zahlreiche Staaten und internationale Organisationen haben diesen Weg gewählt [23].

Grundlage aller Ableitungen einer noch zu dulddenden täglichen Aufnahme von

Dioxinen und Furanen ist ein chronisches Experiment mit 2,3,7,8-Cl₄-DD, das an Ratten durchgeführt wurde und einen NOAEL von 1 ng/kg Körpergewicht/Tag ergab [52]. Mit einem Sicherheitsfaktor 100 erhält man eine TDI von 10 pg TE/kg Körpergewicht/Tag, die beispielsweise in Kanada gilt. Mit einem anderen, die toxikologischen Erfahrungen stärker berücksichtigenden Rechenmodell kam das europäische Regionalbüro oder die Weltgesundheitsorganisation (WHO) zum selben Ergebnis; der Wert wurde danach in den Niederlanden übernommen. Der Nordische Rat hat sich für einen Sicherheitsfaktor von 200 entschieden und folgerichtig einen TDI-Wert von 5 pg TE festgelegt.

Das frühere Bundesgesundheitsamt hat ein dreistufiges Konzept vorgeschlagen, bei dem Sicherheitsfaktoren zwischen 100 und 1000 Anwendung finden (Tabelle 10).

Es wird unterschieden zwischen einem Vorsorgewert, einem Risikobereich und einem Interventionswert, die wie folgt erläutert werden [53]:

- Liegt die tägliche Dioxin- und Furanaufnahme unter dem Vorsorgewert, können nach dem jetzigen Kenntnisstand gesundheitliche Schäden für den Menschen mit hoher Wahrscheinlichkeit ausgeschlossen werden.
- Liegt die tägliche Aufnahme im Risikobereich, sind keine konkreten Gesundheitsschäden anzunehmen. Ein hinreichender, an den Prinzipien des vorsorgenden Gesundheitsschutzes zu messender Sicherheitsabstand ist jedoch nicht mehr gegeben.
- Wird der Interventionswert längerfristig überschritten, sind Sofortmaßnahmen erforderlich; Zielgröße der Sofortmaßnahmen sollte hierbei die Reduktion der täglichen Aufnahme auf weniger als 1 pg TE/kg Körpergewicht sein.

Tabelle 10:
TDI-Werte in Deutschland

1	pg TE/kg Körpergewicht/Tag	VORSORGEWERT
1 - 10	pg TE/kg Körpergewicht/Tag	RISIKOBEREICH
10	pg TE/kg Körpergewicht/Tag	INTERVENTIONSWERT

8 Gesundheitsbasierte Richtwerte, Technische Richtkonzentrationen

VSD-Konzept der EPA

Die US-amerikanische Umweltschutzbehörde EPA (**E**nvironmental **P**rotection **A**gency) hat — ebenfalls unter Zugrundelegung des erwähnten Rattenexperiments — eine mathematische Dosis-Wirkungs-Kurvenanpassung vorgenommen, die keinen Schwellenwert vorsieht. Damit errechnet sich auch bei kleinsten Dosen ein — wenn auch sehr geringes — Risiko. Als akzeptabel wurde diejenige Dosis festgelegt, bei der zusätzlicher Lebenszeit-Krebsfall pro eine Million Personen zu erwarten ist. Diese Größe, die auch als „scheinbar sichere Dosis“ oder VSD (**V**irtually **S**afe **D**ose) bezeichnet wird, beruht auf Übereinkunft. Mit dem sehr „vorsichtigen“ EPA-Modell wurde eine extrem niedrige VSD von 0,0064 pg/kg Körpergewicht/Tag abgeleitet. Inzwischen hat die EPA eine wissenschaftliche Neubewertung der Daten zu 2,3,7,8-Cl₄-DD initiiert [54], die aber noch nicht abgeschlossen ist.

8.3 Luftgrenzwert (TRK)

Der an deutschen Arbeitsplätzen verbindliche Luftgrenzwert (TRK = Technische Richtkonzentration) wurde 1993 nach dem Stand der Technik aufgestellt und beträgt 50 pg ITE/m³ [55]. Setzt man die pro Achtstunden-Arbeitstag eingeatmete Luftmenge mit 10 m³ an, so kommt man bei Einhaltung des Grenzwerts auf eine inhalative Belastung von maximal rund 7 pg/kg Körpergewicht bei einem 75 kg schweren Arbeiter. Davon wird nur ein Bruchteil tatsächlich resorbiert. Der Ausschuß für Gefahrstoffe überprüft derzeit Höhe und Geltungsbereich des Luftgrenzwertes. Es zeichnet sich ab, daß der Luftgrenzwert in seiner Höhe beibehalten wird. Eine Ausweitung des Geltungsbereiches auf bromierte Dioxine und Furane ist nicht geplant. Zu diesen Stoffen sollen im Rahmen eines Erläuterungspapiers Informationen gegeben werden.

9 Vorschriften und Regelwerk

In den letzten Jahren sind erhebliche Anstrengungen unternommen worden, gesetzliche Regelungen für die Stoffgruppe der Dioxine und Furane zu erarbeiten. Dieser Prozeß erfolgte nicht kontinuierlich, sondern zumeist als Antwort auf gerade aktuell diskutierte Problemfälle. Bis heute sind in wesentlichen Teilen des Umwelt- und des Arbeitsschutzrechtes Regelungen zu Dioxinen und Furanen aufgenommen worden. Daneben existieren für sehr spezifische Problemfälle noch Regelungen der Länder.

Tabelle 11:
Gesetzliche Regelungen für Dioxine und Furane

Gesetzliche Vorschriften
Chemikaliengesetz
Gefahrgutrecht
Abfallrecht
Immissionsschutzrecht

Für viele Bereiche, für die bisher keine gesetzlichen Regelungen aufgestellt worden sind, sind Empfehlungen von z.B. dem ehemaligen Bundesgesundheitsamt (BGA), dem Länderausschuß für Arbeitsschutz und Sicherheitstechnik (LASI) sowie dem Länderausschuß für Immissionsschutz (LAI) ausgesprochen worden.

Im wesentlichen beziehen sich die nachfolgenden Abschnitte auf das Chemikaliengesetz sowie die dazu gehörige

Gefahrstoffverordnung und in Teilbereichen auf das Immissionsschutzrecht.

9.1 Chemikalien-Verbotsverordnung

In der Chemikalien-Verbotsverordnung [56] ist nach § 1 „Verbote“ und Anhang Abschnitt 4 das Inverkehrbringen gefährlicher Stoffe, Zubereitungen und Erzeugnisse verboten, wenn in diesen bestimmte Gehaltsgrenzen an 25 Dioxinen und Furanen überschritten werden. Die in fünf Gruppen unterteilten 25 Dioxine und Furane sind in Tabelle 12 (siehe Seite 48) aufgeführt.

In Tabelle 13 (Seite 49) sind die Konzentrationen (Massengehalte) — bezogen auf die Gruppeneinteilung in Tabelle 12 — angegeben, ab welchen Stoffe, Zubereitungen und Erzeugnisse nicht in Verkehr gebracht werden dürfen.

Ausnahmen (wie z.B. bestimmte Farbstoffpigmente, Zwischenprodukte) sind in der Spalte 3 des Abschnitts 4 (Chem-VerbotsV) geregelt.

9.2 Gefahrstoffverordnung

Nach dem 6. Abschnitt § 35 Abs. 3 GefStoffV [57] sind Zubereitungen als krebserzeugend einzustufen, wenn der

	PHDD/PHDF
Nr. 1	
1)	2,3,7,8-Tetrachlordibenzo-p-dioxin
2)	1,2,3,7,8-Pentachlordibenzo-p-dioxin
3)	2,3,7,8-Tetrachlordibenzofuran
4)	2,3,4,7,8-Pentachlordibenzofuran
Nr. 2	
5)	1,2,3,4,7,8-Hexachlordibenzo-p-dioxin
6)	1,2,3,7,8,9-Hexachlordibenzo-p-dioxin
7)	1,2,3,6,7,8-Hexachlordibenzo-p-dioxin
8)	1,2,3,7,8-Pentachlordibenzofuran
9)	1,2,3,4,7,8-Hexachlordibenzofuran
10)	1,2,3,7,8,9-Hexachlordibenzofuran
11)	1,2,3,6,7,8-Hexachlordibenzofuran
12)	2,3,4,6,7,8-Hexachlordibenzofuran
Nr. 3	
13)	1,2,3,4,6,7,8-Heptachlordibenzo-p-dioxin
14)	1,2,3,4,6,7,8,9-Octachlordibenzo-p-dioxin
15)	1,2,3,4,6,7,8-Heptachlordibenzofuran
16)	1,2,3,4,7,8,9-Heptachlordibenzofuran
17)	1,2,3,4,6,7,8,9-Octachlordibenzofuran
Nr. 4	
18)	2,3,7,8-Tetrabromdibenzo-p-dioxin
19)	1,2,3,7,8-Pentabromdibenzo-p-dioxin
20)	2,3,7,8-Tetrabromdibenzofuran
21)	2,3,4,7,8-Pentabromdibenzofuran
Nr. 5	
22)	1,2,3,4,7,8-Hexabromdibenzo-p-dioxin
23)	1,2,3,7,8,9-Hexabromdibenzo-p-dioxin
24)	1,2,3,6,7,8-Hexabromdibenzo-p-dioxin
25)	1,2,3,7,8-Pentabromdibenzofuran

Tabelle 12:
In der Chemikalien-Verbots-
verordnung aufgeführte
Dioxine und Furane

Summe aus	Konzentrationen
Nr. 1	> 1 µg/kg
Nr. 1 und Nr. 2	> 5 µg/kg
Nr. 1, Nr. 2 und Nr. 3	> 100 µg/kg
Nr. 4	> 1 µg/kg
Nr. 4 und Nr. 5	> 5 µg/kg

Tabelle 13:
Verbote nach ChemVerbotsV

Massengehalt an 2,3,7,8-Cl₄-DD
 $\geq 0,000\ 000\ 2$ von Hundert beträgt.

Gemäß dem 7. Abschnitt § 41 Abs. 9 „Behördliche Anforderungen und Befugnisse“ kann die zuständige Behörde, soweit es zum Schutz von Leben und Gesundheit des Menschen oder zum Schutz der Umwelt erforderlich ist, dem Arbeitgeber die Anwendung von Verfahren untersagen, bei denen die im Anhang V Nr. 3.1 genannten Stoffe, Zubereitungen oder Erzeugnisse den Grenzwert von 0,01 mg/kg an 2,3,7,8-Cl₄-DD oder den Grenzwert von 0,1 mg/kg aller im Anhang V Nr. 3.1 aufgeführten Dioxine und Furane überschreiten. Der Verweis auf den Anhang V Nr. 3 der GefStoffV bezieht sich auf die Fassung der GefStoffV vom 19. September 1994 (BGBl. I S. 2557).

Dieser Anhang V Nr. 3 ist mit der letzten Änderung der Gefahrstoffverordnung vom 12. Juni 1996 (BGBl. I S. 820) ersatzlos gestrichen worden. Hinsichtlich

der Schutzmaßnahmen, Anzeigepflicht sowie der behördlichen Anordnungen und Befugnisse gelten somit die Vorschriften der Abschnitte 5 bis 7 der GefStoffV.

9.3 Technische Regeln für Gefahrstoffe

In mehreren Technischen Regeln für Gefahrstoffe (TRGS) befinden sich Regelungen zu Dioxinen und Furanen.

9.3.1 TRGS 900 „Grenzwerte in der Luft am Arbeitsplatz — Luftgrenzwerte“

In dieser TRGS [58] ist ein Luftgrenzwert für polychlorierte Dioxine und Furane von 50 pg TE/m³ genannt. Zwei Bemerkungen sind zu diesem Luftgrenzwert in der TRGS aufgeführt:

„(1) Die Stoffgruppe kann partikel- und dampfförmig auftreten. Der TRK-Wert

gilt nicht für Sanierungs- und Abbrucharbeiten sowie unfallartige Ereignisse“.

„(2) Einer oder mehrere der durch diesen Eintrag erfaßten Stoffe sind nach TRGS 905 'Verzeichnis krebserzeugender, erbgutverändernder oder fortpflanzungsgefährdender Stoffe' als krebserzeugend Kategorie 1 oder 2 nach Anhang I Nr. 1.4.2.1 GefStoffV anzusehen. Für diese gelten die Vorschriften des Sechsten Abschnitts GefStoffV.“

Die Bemerkung (2) kann so interpretiert werden, daß die Vorschriften des sechsten Abschnitts der GefStoffV nur beim Vorhandensein von 2,3,7,8-Cl₄-DD gelten.

Der Luftgrenzwert selber bezieht sich auf die Summe der gewichteten Konzentrationen der 17 chlorierten Dioxine und Furane nach dem NATO/CCMS-Toxizitätsäquivalenzmodell.

Für die bromierten oder auch die gemischt halogenierten Dioxine und Furane gibt es bislang noch keinen Luftgrenzwert.

9.3.2 TRGS 905 „Verzeichnis krebserzeugender erbgutverändernder oder fortpflanzungsgefährdender Stoffe“

In dieser TRGS [59] ist nur das 2,3,7,8-Cl₄-DD mit der nationalen Bewertung

K2 (krebserzeugend Kategorie 2) und dem Hinweis auf § 35 Abs. 3 GefStoffV aufgenommen worden. Für die restlichen 24 in der ChemVerbotsV genannten halogenierten Dioxine und Furane ergeben sich somit aus der TRGS 905 und der Bekanntmachung nach § 4a GefStoffV [60] keine Hinweise auf eine krebserzeugende Wirkung. Die Begründung für die Einstufung des 2,3,7,8-Cl₄-DD findet sich in der TRGS 910 Nr. 64 [61]. Die dort angegebenen Gefährdungsgruppen basieren noch auf der GefStoffV vom 26. August 1986 und wurden mit der GefStoffV vom 26. Oktober 1993 aufgehoben.

9.3.3 TRGS 901 (früher Anhang zur TRGS 102) „Begründungen und Erläuterungen zu Grenzwerten in der Luft am Arbeitsplatz“

Unter der lfd. Nr. 42 [62] ist die Begründung für die TRK chlorierter Dioxine und Furane veröffentlicht. Neben der Begründung für die TRK ist im Abschnitt „Anwendung des Grenzwertes“ ein Rechenmodell angegeben, mit dem Messungen durch Berechnungen im Rahmen des Kontrollmeßplanes nach TRGS 402 ersetzt werden können (siehe Kapitel 11).

9.3.4 TRGS 518 „Elektroisierflüssigkeiten, die mit PCDD oder PCDF verunreinigt sind“

Diese TRGS [63] ist noch vor der Gefahrstoffverordnung in der Fassung vom 19. September 1994 entstanden, so daß in dieser TRGS noch die Konzentrationsangaben, bezogen auf die in der Gefahrstoffverordnung in der Fassung vom 26. Oktober 1993 genannten Dioxine und Furane, aufgeführt sind. Zwischenzeitlich hat sich die Gefahrstoffverordnung zweimal, bezogen auf den Anhang V Nr. 3 der GefStoffV, geändert, so daß diese TRGS hinsichtlich des Anwendungsbereiches (welche Dioxine und Furane und in welchen Konzentrationshöhen) überarbeitungsbedürftig ist.

9.3.5 TRGS 557 „Dioxine“ (polyhalogenierte Dibenzop-dioxine und -furane)

In dieser TRGS [64] werden Hinweise zur Ermittlungspflicht und zur Gefährdungsabschätzung sowie eine Konkretisierung hinsichtlich der zu treffenden Schutzmaßnahmen gegeben. Für den Anwendungsbereich gilt folgendes:

„(1) TRGS 557 gilt für den Umgang mit Stoffen, Zubereitungen und Erzeugnissen, die halogenierte Dibenzodioxine und Dibenzofurane enthalten

oder aus denen diese entstehen können.

(2) TRGS 557 gilt auch für Wartungs- und Instandhaltungsarbeiten, jedoch nicht für Sanierungs- und Abbrucharbeiten sowie unfallartige Ereignisse wie z.B. Brände. Bei derartigen Ereignissen sind die dafür geltenden Vorschriften [64] zu beachten.“

Im zweiten Teil dieser TRGS finden sich Hinweise zu Schutzmaßnahmen in besonderen Bereichen wie z.B. chemische Industrie, Kabelverschweissanlagen und Anlagen der Metallerzeugung und des Metallgusses. In Kapitel 11 und 12 wird noch näher auf diese TRGS eingegangen.

9.4 Immissionsschutzrecht

Die Technische Anleitung zur Reinhaltung der Luft (TA Luft) [65] vom 27. Februar 1986 weist an vier Stellen Bezüge zu Dioxinen und Furanen auf.

□ TA Luft Nr. 2.3

In Nr. 2.3 der TA Luft wird ein Minimierungsgebot für krebserzeugende Gefahrstoffe ausgesprochen:

„Die im Abgas enthaltenen Emissionen krebserzeugender Stoffe sind unter Be-

achtung des Grundsatzes der Verhältnismäßigkeit soweit wie möglich zu begrenzen. Auf Teil III A 1 und A 2 der MAK-Werte-Liste (Liste der Maximalen Arbeitsplatzkonzentrationen der Senatskommission zur Prüfung gesundheitsschädlicher Arbeitsstoffe der Deutschen Forschungsgemeinschaft) wird hingewiesen“.

Dies betrifft das 2,3,7,8-Cl₄-DD, da nur dieses als krebserzeugend eingestuft ist.

Durch Nr. 3.1.7 wird der Geltungsbereich der Nr. 2.3 auf weitere Dioxine und Furane ausgedehnt.

„Bei organischen Stoffen, die sowohl schwer abbaubar und leicht anreicherbar als auch von hoher Toxizität sind, oder die aufgrund sonstiger besonders schädlicher Umwelteinwirkungen keiner der drei vorgenannten Klassen zugeordnet werden können (z.B. polyhalogenierte Dibenzodioxine, polyhalogenierte Dibenzofurane oder polyhalogenierte Biphenyle), ist der Emissionsmassenstrom unter Beachtung des Grundsatzes der Verhältnismäßigkeit soweit wie möglich zu begrenzen. Hierbei sind neben der Abgasreinigung insbesondere prozeßtechnische Maßnahmen sowie Maßnahmen mit Auswirkungen auf die Beschaffenheit von Einsatzstoffen und Erzeugnissen zu treffen“.

Dieses generelle Dioxin-Minimierungsgebot betrifft demnach nicht nur das 2,3,7,8-Cl₄-DD, sondern die ganze Gruppe der „Dioxine und Furane“.

□ 12. BImSchV

Mit der 12. Verordnung zur Durchführung des Bundesimmissionsschutzgesetzes (Störfallverordnung — 12. BImSchV) [66] wurde bundeseinheitlich festgelegt, daß alle Anlagen nach Anhang II der o.g. Verordnung, die im bestimmungsgemäßen Betrieb mehr als

0,002 mg/kg

2,3,7,8-Tetrachlordibenzo-p-dioxin,

0,005 mg/kg

1,2,3,4,7,8-Hexachlordibenzo-p-dioxin,

0,005 mg/kg

1,2,3,7,8,9-Hexachlordibenzo-p-dioxin,

0,005 mg/kg

1,2,3,6,7,8-Hexachlordibenzo-p-dioxin

enthalten, bei Störfällen (z.B. größeren Emissionen, Bränden, Explosionen) das Leben von Menschen, die Gesundheit einer großen Zahl von Menschen und die Umwelt (Tiere, Pflanzen, Boden, Wasser, Atmosphäre, wertvolle Kultur- und Sachgüter) ernsthaft gefährden können.

□ 17. BImSchV

Mit der 17. Verordnung zur Durchführung des Bundesimmissionsschutzgesetzes (Verordnung über Verbrennungsanlagen für Abfälle und ähnliche brennbare Stoffe) [67] wurde eine bundeseinheitliche Immissionsbegrenzung für polychlorierte Dioxine und Furane festgelegt.

Kernstück dieser Verordnung ist der Emissionsgrenzwert von 0,1 ng TE/m³.

Zur Bestimmung des Gesamtmassenstroms werden die Einzelmassenströme der 17 chlorierten Dioxine und Furane nach dem NATO/CCMS-Modell gewichtet und addiert (siehe Tabelle 14).

□ 19. BImSchV

Mit der 19. Verordnung zur Durchführung des Bundesimmissionsschutzgesetzes (Verordnung über Chlor- und Bromverbindungen als Kraftstoffzusatz) [68],

Tabelle 14:
In der 17. BImSchV aufgeführte polychlorierte Dioxine und Furane

Nr.	PCDD/PCDF	TE-Faktoren (NATO/CCMS)
1	2,3,7,8-Tetrachlordibenzo-p-dioxin	1
2	1,2,3,7,8-Pentachlordibenzo-p-dioxin	0,5
3	2,3,7,8-Tetrachlordibenzofuran	0,1
4	2,3,4,7,8-Pentachlordibenzofuran	0,5
4	1,2,3,4,7,8-Hexachlordibenzo-p-dioxin	0,1
6	1,2,3,7,8,9-Hexachlordibenzo-p-dioxin	0,1
7	1,2,3,6,7,8-Hexachlordibenzo-p-dioxin	0,1
8	1,2,3,7,8-Pentachlordibenzo-p-dioxin	0,05
9	1,2,3,4,7,8-Hexachlordibenzofuran	0,1
10	1,2,3,7,8,9-Hexachlordibenzofuran	0,1
11	1,2,3,6,7,8-Hexachlordibenzofuran	0,1
12	2,3,4,6,7,8-Hexachlordibenzofuran	0,1
13	1,2,3,4,6,7,8-Heptachlordibenzo-p-dioxin	0,01
14	1,2,3,4,6,7,8,9-Octachlordibenzo-p-dioxin	0,001
15	1,2,3,4,6,7,8-Heptachlordibenzo-p-dioxin	0,01
16	1,2,3,4,7,8,9-Heptachlordibenzofuran	0,01
17	1,2,3,4,6,7,8,9-Octachlordibenzofuran	0,001

auch Scavenger-Verbotsverordnung genannt, wird der Einsatz von chlor- und bromhaltigen Additiven in Kraftstoffen zum Betrieb von Kraftfahrzeugen verboten.

9.5 EU-Richtlinien und ausländische Vorschriften

Im Bereich des Immissionschutzes ist eine Richtlinie [69] für Verbrennungsanlagen im Dezember 1994 verabschiedet worden:

□ Richtlinie 94/67/EG des Rates vom 16. Dezember 1994 über die Verbrennung gefährlicher Abfälle

In Artikel 7 Abs. 2 ist ein EU-einheitlicher Grenzwert für „Dioxine und Furane“ festgelegt worden:

„(2) Die Emissionen von Dioxinen und Furanen müssen mit Hilfe der fortschrittlichsten Techniken verringert werden.

Spätestens ab 1. Januar 1997 dürfen alle Durchschnittswerte während der Probenahmezeit von mindestens sechs und höchstens acht Stunden einen Grenzwert von $0,1 \text{ ng/m}^3$ nicht überschreiten, es sei denn, die Kommission hat nicht nach dem Verfahren des Artikels 16 Sorge dafür getragen, daß mindestens sechs Monate vor diesem Zeitpunkt harmonisierte Maßnahmen verfügbar sind. Dieser Grenzwert ist definiert als die Summe der Konzentrationen aller einzelnen Dioxine und Furane, die im Einklang mit Anhang I ermittelt werden. Bis zur Anwendung dieses Grenzwertes sollten die Mitgliedsstaaten ihn zumindest als Richtwert betrachten.“

Der Grenzwert bezieht sich auf das Berechnungsmodell nach NATO/CCMS mit den internationalen Toxizitätsäquivalenzfaktoren (ITEF) für die Berechnung des Gesamtmassenstromes. Im Bereich des Arbeitsschutzes sind keine vergleichbaren Regelungen aus anderen EU-Mitgliedsstaaten bekannt.

10 Probenahme und Analytik von Dioxinen und Furanen

Die qualitative und quantitative Bestimmung von Dioxinen und Furanen stellt, unabhängig von der Matrix, aufgrund der extrem niedrigen nachzuweisenden Konzentrationen sehr hohe Anforderungen an die Analytik. Im Bereich des Arbeitsschutzes ist es z.B. erforderlich, Luftkonzentrationen zu überwachen, die mit dem Grenzwert von 50 pgTE/m^3 zu vergleichen sind. Dies bedeutet den Nachweis einzelner Kongeneren bis in den Femtoogramm/ m^3 -Bereich (10^{-15} g/m^3) hinein. Wegen dieser notwendigen, extrem hohen Nachweisstärke bei gleichzeitig hoher Selektivität basieren alle Meßverfahren auf einer Kombination von Kapillar-Gaschromatographie mit hochauflösender Massenspektrometrie.

Für Luftuntersuchungen wurden in den Bereichen Immission und Emission umfangreiche Richtlinien (Meßverfahren) erarbeitet [70 bis 72]. Für den Bereich Arbeitsschutz existieren z.Z. zwei „anerkannte Verfahren“ [73, 74], die beide noch mit dem Vermerk „in der Erprobung“ versehen sind. Das Verfahren [73] wird derzeit überarbeitet. Die Veröffentlichung wird wahrscheinlich 1997 erfolgen. Bei den oben zitierten Verfahren [70 bis 74] handelt es sich um Verfahren für chlorierte Dioxine und Furane. Für die Messung von bromierten Dioxinen und Furanen liegen bisher noch nicht in gleichem Umfang Erfahrungen vor.

Probleme ergeben sich u.a. bei der Verfügbarkeit entsprechender Standards.

Für die Messungen im Rahmen dieses Reports wurde überwiegend das in [74] zitierte Verfahren verwendet, das im folgenden kurz beschrieben werden soll. Die Messungen, die im Rahmen des Sondermeßprogramms der Edel- und Unedelmetall-Berufsgenossenschaft durchgeführt wurden, erfolgten nach dem im Anhang zu Abschnitt 14.2 beschriebenen Verfahren.

10.1 Probenahme

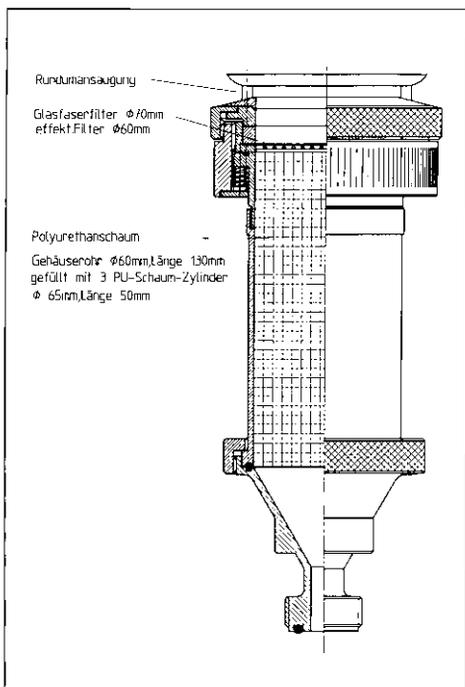
Als Probenahmekopf wurde der vom BIA entwickelte, einfach zu handhabende, robuste Probenahmekopf PM 4 G-D¹⁾ eingesetzt (Abbildung 5, siehe Seite 56), der aufgrund von Staubkanalmessungen den Anforderungen eines Standardprobenahmesystems in bezug auf die Definition der einatembaren Staubfraktion²⁾ (früher Gesamtstaub) [75] entspricht und sich im Laufe des Projektes und bei einem Ringversuch [76] in der Praxis bewährt hat.

¹⁾ Zu beziehen bei Fa. GSA Meßgerätebau GmbH, 41469 Neuss

²⁾ Im folgenden wird für die einatembare Fraktion nach DIN EN 481 der Begriff „Gesamtstaub“ verwendet.

10 Probenahme und Analytik von Dioxinen und Furanen

Abbildung 5:
Probenahmekopf PM 4 G-D



gesaugt. Zur Abscheidung partikelförmiger und partikelgebundener Dioxine und Furanen wird ein bindemittelfreies Glasfaserfilter¹⁾ verwendet. Filtergängige Dioxine und Furanen werden im nachgeschalteten, gereinigten Polyurethanschaum²⁾ (Dichte: 20 bis 25 kg/m³) abgeschieden (Abbildung 6, siehe Seite 58). Zur Differenzierung zwischen partikelförmigen und filtergängigen Dioxinen und Furanen können Filter und PU-Schaum einzeln analysiert werden.

Der Probenahmekopf ist über einen Schlauch mit einer akkubetriebenen durchflußstabilisierten Pumpe verbunden (Abbildung 7, siehe Seite 59). Wegen der Abmessungen und des Gewichtes läßt sich das Gesamtsystem nicht persongetragen einsetzen.

Die Reinigung der Probenahmeköpfe vor jeder Probenahme erfolgt in drei Schritten:

- Reinigung der Einzelteile in einer Laborspülmaschine mit handelsüblichem Spülmittel
- Ausspülen mit destilliertem Wasser

Die von der Probeluft berührten Teile sind aus V2A-Stahl, die Überwurfmuttern zum Zusammenschrauben der Einzelteile aus Polyoxymethylen gefertigt. (Anmerkung: Bei den ersten Messungen wurde ein Prototyp aus Aluminium eingesetzt.) Die Luft wird über einen Ringspalt mit 1,25 m/s (Luftvolumenstrom: 4 m³/h an-

¹⁾ Rundfilter (7 cm), z.B. Macherey und Nagel, MN 85/90 BF

²⁾ TDI-Polyether-Weichschaum, zu beziehen z.B. bei TPC, Klaus Ziemer GmbH, Mannheim

□ Ausspülen der Innenteile (gasberührte Teile) mit Aceton p.a.

Die Lagerung und der Transport der Probenahmeköpfe erfolgt in einem dichtschließenden Aluminiumkoffer. Die PU-Schäume werden durch 24stündige Soxhlet-Extraktion mit Toluol und Aceton gereinigt und anschließend im Vakuumtrockenschrank bei 40 °C getrocknet. Mindestens 24 Stunden vor der Probenahme wird dem ersten, dem Glasfaserfilter nachgeschalteten PU-Schaum zur Überprüfung der Wiederfindung in bezug auf die Probenahme 100 pg $^{13}\text{C}_{12}$ -1,2,3,4-Cl₄-CDD als Spikestandard zugesetzt.

10.2 Probenaufarbeitung

Vor der Extraktion wird der Probe mindestens ein ^{13}C -markierter Dioxin- und Furanstandard je zu quantifizierender Homologengruppe, d.h. zehn Kongeneren, zugegeben:

Furane

$^{13}\text{C}_{12}$ -2,3,7,8-Cl₄-DF
 $^{13}\text{C}_{12}$ -2,3,4,7,8-Cl₅-DF
 $^{13}\text{C}_{12}$ -1,2,3,4,7,8-Cl₆-DF
 $^{13}\text{C}_{12}$ -1,2,3,4,6,7,8-Cl₇-DF
 $^{13}\text{C}_{12}$ -1,2,3,4,6,7,8,9-Cl₈-DF

Dioxine

$^{13}\text{C}_{12}$ -2,3,7,8-Cl₄-DD
 $^{13}\text{C}_{12}$ -1,2,3,7,8-Cl₅-DD
 $^{13}\text{C}_{12}$ -1,2,3,6,7,8-Cl₆-DD
 $^{13}\text{C}_{12}$ -1,2,3,4,6,7,8-Cl₆-DD
 $^{13}\text{C}_{12}$ -1,2,3,4,6,7,8,9-Cl₈-DD

Nach 15 Stunden Soxhlet-Extraktion mit Toluol werden die Extrakte säulenchromatographisch unter Anwendung folgender Techniken gereinigt:

□ Gemischte Säule

Eine Säule (15 · 300 mm) wird von unten nach oben wie folgt beschickt: 3 g Kieselgel, 3 g Kieselgel/33 % 1 N Natronlauge, 3 g Kieselgel, 25 g Kieselgel/44 % konzentrierte Schwefelsäure, 3 g Kieselgel. Die Säule wird mit 40 ml n-Hexan vorgewaschen und die Probe in 2 ml n-Hexan auf die Säule gegeben. Anschließend wird mit 100 ml n-Hexan eluiert und das Eluat am Rotationsverdampfer unter Vakuumkontrolle gerade zur Trockne einrotiert.

□ Aluminiumoxid-B-Säule

Eine Säule (15 · 300 mm) wird mit 10 g basischem Aluminiumoxid der Aktivitätsstufe Super I (ICN Biomedicals) gefüllt und mit 50 ml n-Hexan vorgespült. Nach der Probenaufgabe in 2 ml n-Hexan erfolgt die Elution mit 12 ml Benzol. Anschließend wird die PCDF/D-

10 Probenahme und Analytik von Dioxinen und Furanen

haltige Fraktion durch Elution mit 25 ml Dichlormethan erhalten. Diese Fraktion wird am Rotationsverdampfer unter Vakuumkontrolle gerade zur Trockne einrotiert.

□ Florisil-Säule

Eine Säule (15 · 300 mm) wird mit 6 g Florisil (60 bis 100 mesh, Promochem) gefüllt und mit 30 ml n-Hexan vorgewaschen. Nach der Probenaufgabe in

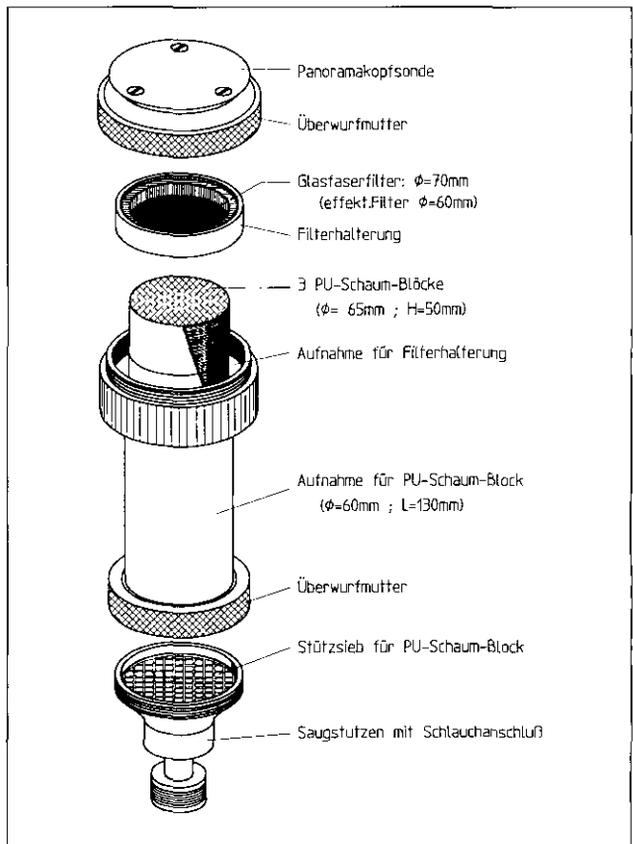


Abbildung 6:
Probenahmekopf PM 4 G-D
in Explosionszeichnung

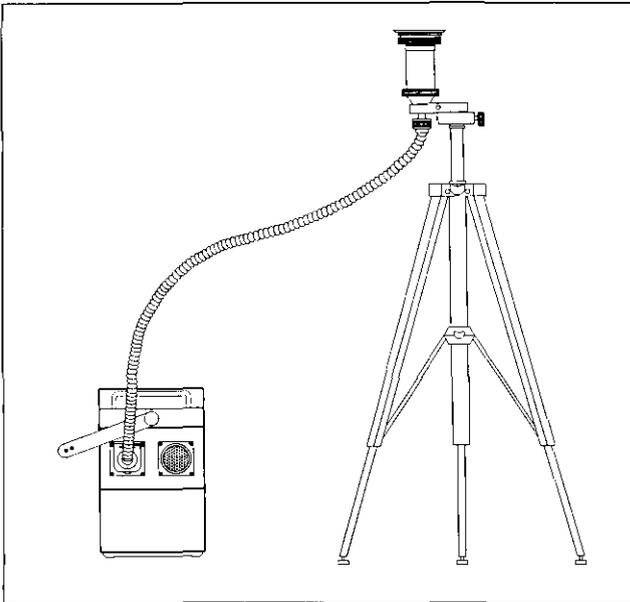


Abbildung 7:
Probenahmesystem für
Dioxine und Furane

2 ml n-Hexan erfolgt die Elution der Säule mit 70 ml n-Hexan. Durch anschließende Elution mit Toluol/Dichlormethan (90 : 10) wird die dioxin- und furanhaltige Fraktion erhalten; diese wird am Rotationsverdampfer unter Vakuumkontrolle gerade zur Trockne einrotiert.

□ Aluminiumoxid-S-Säule
Eine Säule (10 · 300 mm) wird mit 2,5 g saurem Aluminiumoxid der Aktivitätsstufe Super I (ICN Biomedicals) gefüllt und mit 50 ml n-Hexan

vorgespült. Nach der Probenaufgabe in 2 ml n-Hexan erfolgt die Elution mit 30 ml n-Hexan/Toluol (2 : 1). Anschließend wird die PCDF/D-haltige Fraktion durch Elution mit 20 ml Dichlormethan erhalten. Diese Fraktion wird am Rotationsverdampfer unter Vakuumkontrolle bis auf wenige ml eingengt.

Nach Überführung des Konzentrates in einen Spitzkolben werden folgende weitere ¹³C-markierte Dioxin- und Furanstandards, die für die Bestim-

10 Probenahme und Analytik von Dioxinen und Furanen

mung der Wiederfindungsraten der zu Beginn der Probenaufarbeitung zugegebenen Dioxin- und Furanstandards vorgesehen sind, zugesetzt:

$^{13}\text{C}_{6-1,2,3,4-\text{Cl}_4\text{-DD}}$

$^{13}\text{C}_{12-1,2,3,7,8-\text{Cl}_5\text{-DF}}$

$^{13}\text{C}_{12-1,2,3,7,8,9-\text{Cl}_6\text{-DF}}$

$^{13}\text{C}_{12-1,2,3,4,7,8,9-\text{Cl}_7\text{-DF}}$

10.3 Analytische Bestimmung

Zur GC/MS-Analyse wird die Probe am Rotationsverdampfer unter Vakuumkontrolle gerade bis zur Trockne einrotiert und der Probenrückstand mit 20 bis 30 μl Toluol aufgenommen. Mit Hilfe des Kaltaufgabesystems ist es möglich, mittels Autosampler bis zu 5 μl aus 30 μl Probevolumen bzw. mittels Injektion von Hand bis zu 8 μl aus 20 μl Probevolumen auf das Analysensystem aufzugeben. Die Analyse wird mittels Kapillargaschromatographie (Massenspektrometrie unter Verwendung von 50 bis 60 m langen Quarzkapillaren mit polarer Trennphase, z.B. SP 2331, durchgeführt, so daß neben den Homologengruppen der Tetra- bis Octa-Dioxine und -Furane auch möglichst viele Kongeneren mit 2,3,7,8-Chlorsubstitutionsmuster bestimmt werden können.

Wie auch in der Literatur beschrieben, lassen sich das 1,2,3,7,8- $\text{Cl}_5\text{-DF}$ und das 1,2,3,4,8- $\text{Cl}_5\text{-DF}$ sowie das 1,2,3,4,7,8- $\text{Cl}_6\text{-DF}$ und das 1,2,3,4,7,9- $\text{Cl}_6\text{-DF}$ an der GC-Phase SP 2331 nicht trennen. Der jeweils angegebene Summenwert kann zugleich als Maximalwert für das jeweilige Kongener angesehen werden. Ein Ausführungsbeispiel für eine Probe, das unter den nachfolgenden Bedingungen erhalten wurde, zeigt Abbildung 8.

Gerät:

HP 5890/VG-AutoSpec mit Kaltaufgabesystem, Fa. Gerstel und Autosampler

Injiziertes Probevolumen:

5 μl , Lösemittel Toluol

GC-Säule:

60 m · 0,25 mm SP 2331 mit 0,20 μm Filmdicke, direktgekoppelt mit dem HRMS

Trärgas:

He, 180 kPa

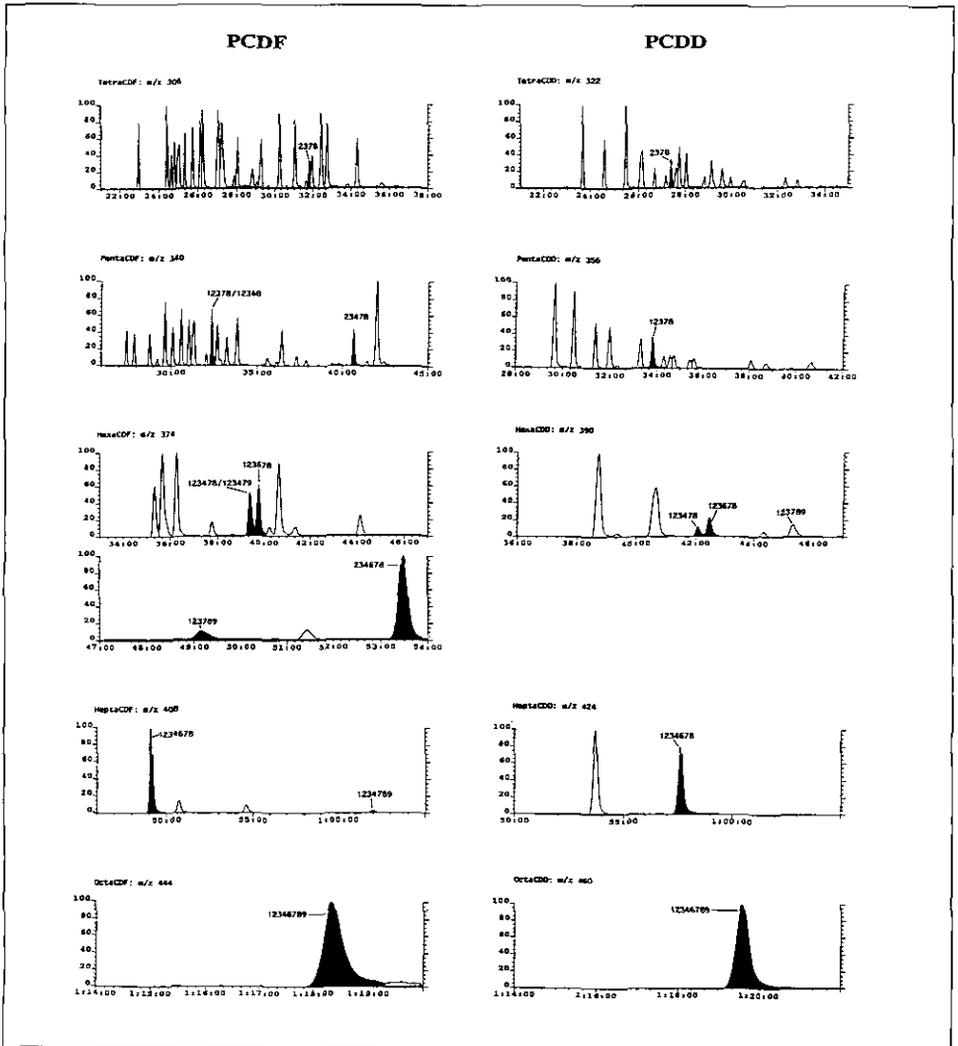
Temperaturprogramm:

2 min 80 °C isotherm,
mit 20 °C/min auf 200 °C,
1 min 200 °C isotherm,
mit 4 °C/min auf 250 °C,
70 min 250 °C isotherm

Transferline:

250 °C

Abbildung 8:
Bei der analytischen Bestimmung von Dioxinen und Furanen erhaltene Massenfragmentogramme



10 Probenahme und Analytik von Dioxinen und Furanen

Ionenquelle:

250 °C

Ionisation:

El positiv

Referenzsubstanz:

Perfluorkerosin (PFK)

Auflösung:

8000

Aufnahmeverfahren:

SIM, bis zu drei Ionen je Isomeren-
gruppe in festgelegten Retentionszeit-
fenstern

Die Identifizierung der Dioxine und
Furane erfolgt über die Einhaltung von
relativen Retentionszeiten, korrekte Iso-
topenverhältnisse im Bereich des Mole-
küllions, Elutionszeitvergleiche mit Stan-
dards sowie Profilvergleiche.

Die quantitative Bestimmung erfolgt über
die ¹³C-markierten Dioxine und Furane
nach der Methode des internen Stan-
dards, die für diese Analytik ausführ-
lich in [73] beschrieben ist. Anhand der
zu verschiedenen Zeiten zugegebenen
¹³C-markierten Dioxin- und Furan-
standards ist bei jeder Probe eine Über-
prüfung der Effektivität der Probe-
nahme sowie der Qualität der Probe-
aufarbeitung möglich. Für den Spike-
Standard werden i.d.R. 80 bis
120 % der eingesetzten Menge wieder-
gefunden. Die Wiederfindungsraten

der vor der Aufarbeitung zugegebenen
¹³C₁₂-Tetra- bis Hexa-Dioxine und
-Furane liegen i.d.R. zwischen 80 und
100 %, die der Hepta- und Octa-
Dioxine und -Furane zwischen 50 und
90 %.

Auf der Basis der so ermittelten Dioxin-
und Furankonzentrationen werden die
TE-Werte nach dem ITE-Modell nach
NATO/CCMS berechnet.

Nach § 16 der Gefahrstoffverordnung
ist der Arbeitgeber verpflichtet zu prü-
fen, ob Umgang mit Gefahrstoffen be-
steht. Wenn dies der Fall ist, sind die
mit dem Umgang verbundenen Gefah-
ren zu ermitteln und zu beurteilen.

Die Ausführungen in 11.1 und 11.2
gelten nur für den Umgang mit Stoffen,
Zubereitungen und Erzeugnissen, die
Dioxine und Furane enthalten oder
aus denen diese entstehen können. Sie
gelten auch für Wartungs- und Instand-
haltungsarbeiten, jedoch nicht für
Sanierungs- und Abbrucharbeiten so-
wie unfallartige Ereignisse. Bei letzt-
genannten Ereignissen können fol-
gende Vorschriften und Leitlinien ange-
wendet werden:

- Leitlinie zur Brandschadensanierung
des Verbandes der Sachversicherer [77]
- ZH1/183 — Richtlinien für Arbeiten
in kontaminierten Bereichen [78]

11 Ermittlungs- und Beurteilungsmöglichkeiten

11.1 Ermittlung

Gefahrstoffverordnung § 16 (Ermittlungspflicht) [57]

„Der Arbeitgeber, der mit einem Stoff, einer Zubereitung oder einem Erzeugnis umgeht, hat festzustellen, ob es sich im Hinblick auf den vorgesehenen Umgang um einen Gefahrstoff handelt. Der Arbeitgeber, der nicht über andere Erkenntnisse verfügt, kann davon ausgehen, daß eine Kennzeichnung, die sich auf der Verpackung befindet und daß Angaben, die in einer beigefügten Mitteilung oder einem Sicherheitsdatenblatt enthalten sind, zutreffend sind. Das Ergebnis der Ermittlung nach Satz 1 ist, soweit dabei Gefahrstoffe festgestellt worden sind, der zuständigen Behörde auf Verlangen darzulegen.“

Der Arbeitgeber hat also insbesondere zu prüfen, inwieweit polyhalogenierte Dioxine und Furane entweder in den eingesetzten Stoffen enthalten sind oder wichtiger, inwieweit Dioxine und Furane bei dem Verfahren in dem zu beurteilenden Arbeitsbereich neu gebildet werden können. Des weiteren kann es wichtig werden zu wissen, in welchem Aggregatzustand (dampfförmig, partikulär) die Dioxine und Furane im Arbeitsbereich vorliegen.

Es können zwei Fälle unterschieden werden:

1. Die Dioxine und Furane liegen partikulär bzw. an Partikeln gebunden vor. In dem zu beurteilenden Arbeitsbereich erfolgt ein Umgang mit Stoffen, die zuvor in anderen Bereichen gebildete Dioxine und Furane enthalten. Die Trennung kann sowohl räumlich als auch zeitlich sein. Beispiele hierfür sind:

- Deponieren von E-Filter-Stäuben aus Müllverbrennungsanlagen (MVA)
- Wartungsarbeiten in rauchgasführenden Anlagenteilen nach erfolgter Abkühlung

Entscheidend ist, daß im Arbeitsbereich keine thermische Belastung dieser Stoffe stattfindet, so daß keine Dioxine und Furane in der Dampfphase vorliegen.

2. Die Dioxine und Furane werden durch Prozesse im Arbeitsbereich gebildet und können zumindest zum Teil in der Dampfphase vorliegen. Beispiele hierfür sind:

- Chargierprozesse an Öfen
- Schweißen von belasteten Teilen

Für den ersten Fall ist in der TRGS 557 [64] ein Rechenverfahren in analoger Form zur TRGS 102 [101, 62] beschrieben, mit dem anhand vorliegender Analysendaten von Materialproben geprüft werden kann, ob weitere Ermittlungen

11 Ermittlungs- und Beurteilungsmöglichkeiten

notwendig sind. Folgende Randbedingungen sind dabei entsprechend der TRGS 557 zu berücksichtigen:

a) Das Analysengut (Materialprobe, z.B. Rückstandsproben für Entsorgungszwecke etc.) muß repräsentativ für den über mehrere Arbeitsschichten auftretenden Staub sein.

b) Das Analysengut muß in bezug auf die Korngröße repräsentativ für den in der Luft am Arbeitsplatz vorkommenden Staub sein.

c) Aus einer Arbeitsbereichsanalyse ist eine Aussage über die „Gesamtstaubbelastung“ des Arbeitsbereiches vorhanden.

d) Die Probenahme des Analysengutes erfolgte deutlich unter 100 °C, um den gasförmigen Bestandteilen die Kondensation zu ermöglichen.

Sind diese Randbedingungen erfüllt, kann folgendes Rechenverfahren zur Abschätzung der Dioxinkonzentration in der Luft am Arbeitsplatz angewendet werden:

$$C = C_{\text{Material}} \cdot C_{\text{Gesamtstaub}}$$

$$C = \text{errechnete Dioxin/Furan-Konzentration [pgTE/m}^3\text{]}$$

$$C_{\text{Material}} = \text{Dioxin/Furan-Konzentration im Material [pgTE/mg]}$$

$$C_{\text{Gesamtstaub}} = \text{„Gesamtstaubkonzentration“ [mg/m}^3\text{]}$$

In Abbildung 9 wird das Rechenverfahren graphisch dargestellt.

Wird bei dieser Abschätzung eine mögliche Dioxinkonzentration von $< 5 \text{ pg TE/m}^3$ (1/10-TRK) errechnet, wird dieser Arbeitsbereich als nicht belastet angesehen (TRGS 557).

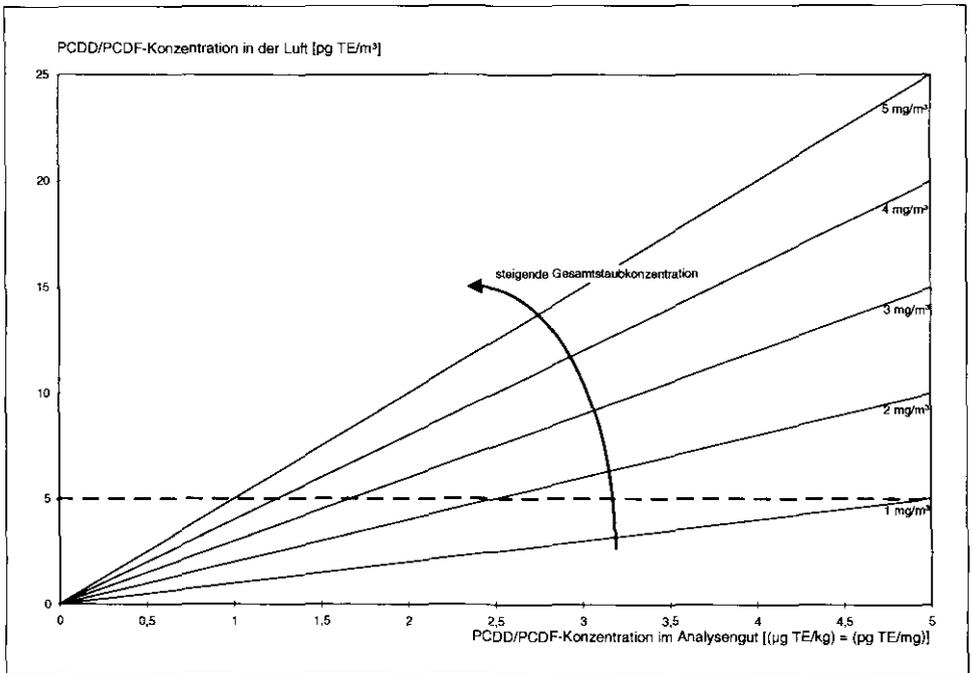
Für den zweiten Fall, d.h., wenn Dioxine und Furane während des Verfahrensprozesses im Arbeitsbereich gebildet werden können (siehe auch Abschnitt 4.5) und diese zumindest zum Teil in der Dampfphase vorliegen, ist dieses Verfahren nicht zulässig.

Die praktische Umsetzung der Ermittlungspflicht läßt sich häufig nur mit einem hohen finanziellen Aufwand durchführen (z.B. Analysekosten etc.). Deswegen ist in der TRGS 557 die Möglichkeit eröffnet worden, aufgrund einer Gefährdungsabschätzung belastete Bereiche zu definieren.

**TRGS 557 „Dioxine“,
Pkt.2 „Begriffsbestimmungen“,
Abs. 2.4 „Belastete Bereiche“**

„PHDD/PHDF-belastete Bereiche sind alle Arbeitsbereiche, an denen als

Abbildung 9:
Graphische Darstellung zur Berechnung der Dioxin- und Furankonzentration
in der Luft am Arbeitsplatz



Ergebnis einer Gefährdungsabschätzung ... ermittelt wurde, daß die Unterschreitung der TRK nicht gesichert werden kann. Diesen Bereichen stehen solche Bereiche gleich, an denen Verdachtsmomente für das Vorliegen von PHDD/PHDF-Belastungen bestehen, auf eine konkrete Bestimmung der Be-

lastung jedoch verzichtet wurde (z.B. das Innere von Gaskanälen einer Anlage).“

Hiermit wird dem Arbeitgeber die Wahl gelassen zwischen

- Aufwand zur Ermittlung nicht belasteter Bereiche

□ Aufwand für die Maßnahmen in belasteten Bereichen

In der Praxis hat sich gezeigt, daß in vielen Fällen Schutzmaßnahmen nicht nur gegen Dioxine und Furane, sondern gleichzeitig auch gegen andere gesundheitsgefährdende Stoffe durchzuführen sind, so daß der Aufwand zur Anpassung der erforderlichen Maßnahmen wesentlich geringer ist als der Aufwand für die meßtechnische Ermittlung.

Beispiel:

Reinigung von Rauchgaskanälen (neben der Belastung durch Dioxine und Furane bestehen auch Belastungen durch z.B. Metallstäube)

11.2 Beurteilung

Stoff

Zur Bewertung von Erzeugnissen und Zubereitungen, die mit Dioxinen und Furanen verunreinigt sind, werden in der Gefahrstoffverordnung [57] sowie in der Chemikalien-Verbotsverordnung [56] Gehaltsgrenzen genannt. Wenn für das 2,3,7,8-Cl₄-DD die Gehaltsgrenze (0,000 000 2 Massen-% = 2 ng/g) überschritten ist, werden zusätzlich die Maßnahmen des 6. Abschnitts der GefStoffV gefordert, da das 2,3,7,8-Cl₄-DD als krebserzeugend in Kategorie K2

eingestuft ist. Die Anzeigepflicht mit den entsprechenden Gehaltsgrenzen wurde bisher von der Gefahrstoffverordnung Anhang V Nr. 3 geregelt. Dieser Anhang ist mit der letzten Änderung der Gefahrstoffverordnung ersatzlos gestrichen worden. Es wäre im Sinne einer pragmatischen Regelung und auch zur Vereinheitlichung wünschenswert, wenn die Anzeigepflicht entsprechend den in der Chemikalienverbotsverordnung aufgeführten Grenzkonzentrationen erfolgt. Die zu treffenden Schutzmaßnahmen in belasteten Bereichen sind in der TRGS 557 „Dioxine“ geregelt.

Exposition

1. Polychlorierte Dibenzo-p-dioxine und Dibenzofurane

Zur Beurteilung der Exposition aufgrund von Messungen im Rahmen der Arbeitsbereichsanalyse muß die Technische Richtkonzentration von 50 pgTE/m³ herangezogen werden. Diese TRK gilt auch für Wartungs- und Instandhaltungsarbeiten, jedoch nicht für Sanierungs- und Abbrucharbeiten sowie unfallartige Ereignisse wie z.B. Brände.

Bei Kontrollmessungen, die sich aus der Arbeitsbereichsanalyse nach TRGS 402 ergeben, kann das unter Abschnitt 12.1 beschriebene Rechenverfahren unter Be-

achtung der Randbedingungen ebenfalls angewendet werden (siehe TRGS 102 Nr. 42).

2. Polybromierte Dibenzo-p-dioxine und Dibenzofurane

Für diese Stoffe existiert kein Luftgrenzwert, so daß die Beurteilung von Expositionen am Arbeitsplatz z.Z. nicht möglich ist. Die in den zuständigen Gremien diskutierte Aufstellung eines technisch begründeten Grenzwertes für bromierte Dioxine und Furane ist aufgrund einer weniger empfindlichen Analytik mit Schwierigkeiten verbunden. So sind die Bestimmungsgrenzen für einige Hexa-

und Hepta-Kongeneren so hoch, daß die Vorgehensweise, bei negativem Nachweis die halben Bestimmungsgrenzen in die Ermittlung der Summenkonzentration einzubeziehen, für die bromierten Dioxine und Furane nicht praktikierbar ist.

Wegen nicht ausreichender toxikologischer Erkenntnisse gibt es auch für die Toxizitätsäquivalenzfaktoren noch keine abschließende Festlegung, wenngleich der Unterausschuß V des AGS in den Beratungen zur Überprüfung des TRK-Wertes eine Übernahme der Faktoren des NATO/CCMS-Modells für die bromierten Kongeneren vorerst empfohlen hat.

12 Allgemeine Schutzmaßnahmen und arbeitsmedizinische Vorsorge

Nach der Gefahrstoffverordnung hat der Arbeitgeber Maßnahmen zu treffen, wenn mit Gefahrstoffen umgegangen wird. Nach § 16 GefStoffV ist zuerst nach Stoffen, Zubereitungen und Erzeugnissen zu suchen, von denen möglichst keine Gesundheitsgefahren ausgehen (Ersatzstofffrage). Weiter ist die Frage zu klären, ob Verfahren zur Verfügung stehen, bei denen keine gesundheitsgefährdenden Stoffe entstehen können.

Ist trotz dieser vorgenannten Maßnahmen mit dem Auftreten von gesundheitsgefährdenden Stoffen zu rechnen, ist das Verfahren in geschlossenen Anlagen zu führen, soweit dies nach dem Stand der Technik möglich ist (§ 19 GefStoffV).

Ist dies ebenfalls nicht möglich, sind die entstehenden gesundheitsgefährdenden Stoffe möglichst vollständig an ihrer Austritts- oder Entstehungsstelle zu erfassen. Ist eine vollständige Erfassung der Stoffe nicht möglich, so sind Lüftungstechnische Maßnahmen erforderlich.

Zur Erfassung luftfremder Stoffe siehe z.B. VDI 3929 „Erfassung luftfremder Stoffe“ [79], zur Minderung der Exposition durch Lüftungstechnische Maßnahmen siehe VDI 2262 Blatt 1, Blatt 3 „Luftbeschaffenheit am Arbeitsplatz,

Minderung der Exposition durch luftfremde Stoffe“ [80].

Das gesamte Arbeitsverfahren ist ferner so zu gestalten, daß Arbeitnehmer nicht mit den gesundheitsgefährdenden Stoffen in Hautkontakt kommen.

In der TRGS 557 „Dioxine“ [64] sind unter Punkt 5 „Allgemeine Schutzmaßnahmen“ ebenfalls die oben genannten Maßnahmen aufgeführt.

Darüber hinaus ist in Punkt 5.2 noch gefordert, daß in belasteten Bereichen zusätzlich die Maßnahmen gem. § 36 Abs. 6 GefStoffV durchzuführen sind, d.h., insbesondere die Menge der Gefahrstoffe und die Anzahl der potentiell gefährdeten Arbeitnehmer zu begrenzen sowie die belasteten Bereiche abzugrenzen und zu kennzeichnen.

12.1 Persönliche Schutzausrüstung

In der TRGS 557 Nr. 5.3 „Persönliche Schutzausrüstung“ sind Regelungen zur persönlichen Schutzausrüstung getroffen worden. Bei Überschreitung der TRK sind folgende Schutzmaßnahmen erforderlich:

Beim Überschreiten der TRK sind zum Schutz vor Dioxinen und Furanen in der

12 Allgemeine Schutzmaßnahmen und arbeitsmedizinische Vorsorge

Umgebungsatmosphäre entweder ein unabhängig von der Umgebungsatmosphäre wirkendes Isoliergerät oder Filtergeräte mit P3-Filtern zu benutzen. Ist die TRK unterschritten, aber nicht dauerhaft sicher eingehalten, so sind mindestens Filtergeräte mit P2-Filtern zu verwenden. Bei Vorliegen von heißen Quellen, z.B. beim Befahren heißer Anlagenteile, beim Schweißen, bei Schneid- und Lötvorgängen, sind zusätzliche Schutzmaßnahmen gegen dampfförmige Dioxine und Furane zu treffen. Verwendung finden hier entweder Isoliergeräte oder Filtergeräte mit A2P3-Filtern.

Zu Anwendung, Auswahl und Einsatz von Atemschutzgeräten siehe ZH 1/701 „Regeln für den Einsatz von Atemschutzgeräten“ [81]. Die Tragezeitbegrenzung nach TRGA 415 [82] ist zu beachten.

Zum Schutz vor Hautkontakt sind Handschutz sowie Schutzkleidung (z.B. Einwegschutzkleidung) erforderlich. Die Schutzkleidung aus belasteten Bereichen ist getrennt aufzubewahren, zu sammeln, zu reinigen oder ggf. sachgerecht zu entsorgen.

Die Arbeitnehmer haben die zur Verfügung gestellte persönliche Schutzausrüstung zu benutzen.

12.2 Arbeitsmedizinische Vorsorge

In der TRGS 557 „Dioxine“ sind Regelungen zur arbeitsmedizinischen Vorsorge getroffen worden. Da noch kein eigener Grundsatz zur Vorsorge bei Vorliegen von Dioxinen und Furanen existiert, sind die Arbeitnehmer in belasteten Bereichen in Anlehnung an G 40 „Krebserzeugende Stoffe — allgemein“ [83] zu untersuchen, wobei folgende Änderungen gemacht werden:

- Der untersuchende Arzt kann auf die Röntgenaufnahme des Thorax verzichten.
- Es ist eine Anamnese auf Hautkrankheiten, vor allem auf akneähnliche Erkrankungen (Chlorakne), durchzuführen.
- Bei der Erhebung des Hautbefundes sind die bevorzugt von Chlorakne betroffenen Regionen — Jochbein- und Schläfenregion, das männliche äußere Genital sowie die Retroaurikulärregion („hinter den Ohren“) besonders sorgfältig auf Akne bzw. akneähnliche Effloreszenzen und kleine Narben zu untersuchen.
- Zusätzlich zu den im G 40 genannten Punkten sind besonders Veränderungen der Leber, der Schilddrüse und neurologische Störungen zu beachten.

Werden Hinweise für eine Belastung in der Vergangenheit gefunden, so besteht die Möglichkeit des Biological Monitorings durch Analyse der Dioxine und Furane im Blutfett.

Wenn Atemschutz getragen wird, ist zu prüfen, inwieweit die Arbeitnehmer nach G 26 „Atemschutzgeräte“ [84, 85] zu untersuchen sind.

13 Arbeitsbereiche, in denen Dioxine und Furane vermutet wurden

Aufgrund der im Bereich des Umweltschutzes vorhandenen Erkenntnisse zu Dioxin- und Furanquellen sowie zu den Voraussetzungen für ihre Bildung konnten durch die Arbeitsgruppe Bereiche festgelegt werden, in denen an verschiedenen Arbeitsplätzen höhere Belastungen durch Dioxine und Furane vermutet

werden mußten (siehe Tabelle 15). An solchen Arbeitsplätzen sollten dann zur Beurteilung der Expositionssituation Messungen durchgeführt werden. Nicht berücksichtigt wurden Arbeitsbereiche, die ausschließlich bei Störfällen eine Rolle spielen (z.B. Sanierungsarbeiten nach Bränden).

Tabelle 15:
Liste potentiell dioxinbelasteter Arbeitsbereiche

1. **Müllverbrennungsanlagen**
 - Verladung von E-Filter-Stäuben
 - Revisionsarbeiten/Instandhaltungs- und Reinigungsarbeiten
 - Deponierung von Verbrennungsrückständen
2. **Metallrecycling/-erzeugung (Eisen/Stahl und NE-Metalle)**
 - Ofenbeschickung/-überwachung
 - Mahlen von Krätzen und Schlacken
 - Spänetrocknung
 - Wartung Filteranlagen/Öfen*
 - Sinteranlagen
 - Abfüllung von Filterstäuben
 - Schweißen und Brennen von Eisen und Stahl
3. **Chemische Reinigung**
 - Destillationsrückstände
 - Filterrückstände
4. **Chlor-Alkali-Elektrolyse**
5. **Entsorgung/Entleerung von Elektroisierflüssigkeiten**
6. **Wartung/Reparatur elektrischer Betriebsmittel**
7. **Kaminkehrer**
8. **Kunststoffverarbeitung**
 - Verarbeitung von PVC
 - Verarbeitung von flammgeschützten Kunststoffen (bromierte Dioxine und Furane)
9. **Zementherstellung**
 - Beschickung von Drehrohröfen
10. **Kokereien**
11. **Altlastensanierung**

Vergleicht man die in Kapitel 13 aufgeführten potentiell dioxin- und furan-gefährdeten Arbeitsbereiche mit dem tatsächlich durchgeführten Meßprogramm, so wird deutlich, daß nicht in allen Bereichen Messungen durchgeführt wurden. Dies liegt u.a. daran, daß sich das Auffinden entsprechender Betriebe als schwierig erwiesen hat, da bestimmte Produktionszweige und Verfahren mittlerweile ein- bzw. umgestellt worden sind.

Retrospektive Untersuchungen waren demnach nicht durchzuführen.

Trotz der immer noch großen Verunsicherung der Industrie in bezug auf die Dioxin- und Furanproblematik und der damit verbundenen Zurückhaltung war schließlich eine große Zahl von Betrieben bereit, das Meßprogramm zu unterstützen.

So konnten im Rahmen des Projektes in folgenden Bereichen Messungen durchgeführt werden:

- Müllverbrennungsanlagen
- Metallrecycling/-erzeugung (Eisen/Stahl und NE-Metalle)
- Kunststoffverarbeitung
- Kokereien

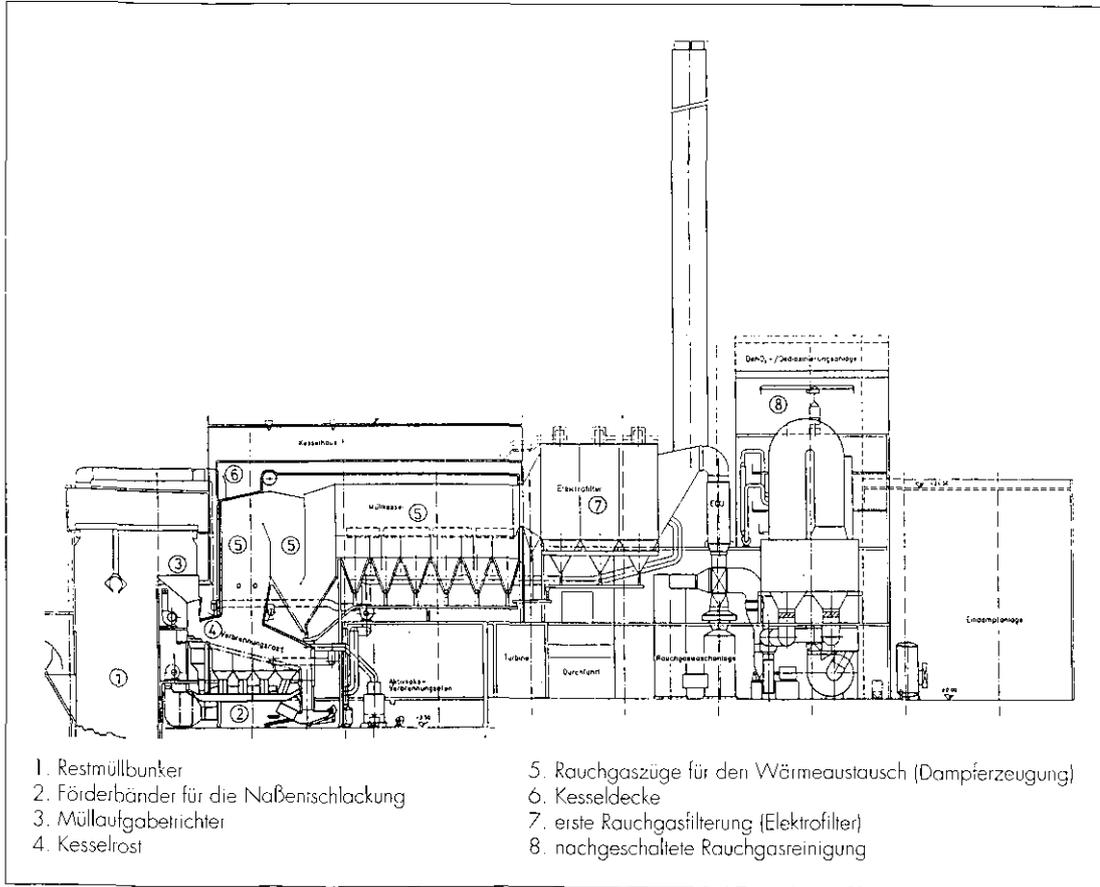
Die Ergebnisse sind in den folgenden Abschnitten dargestellt.

14.1 Müllverbrennungsanlagen

Die Untersuchungen erfolgten in mehreren Müllverbrennungsanlagen (MVA), in denen Restmüll verbrannt und Heißdampf erzeugt wird. Wenngleich die Konstruktion der einzelnen Müllverbrennungsanlagen unterschiedlich ist, läßt sich die grundsätzliche Verfahrensweise bei der Müllverbrennung anhand Abbildung 10 (siehe Seite 76) erläutern.

Die Anlieferung des Restmülls erfolgt zu meist werktags, wobei die Anlieferfahrzeuge den Restmüll in den Müllbunker kippen. Die Beschickung des Ofens aus dem Müllbunker erfolgt mittels Portal-kran, der den Müll in den Müllaufgabetrichter gibt. Gesteuert wird dieser Vorgang aus einer Kranführerkabine, die in der Regel baulich vom Müllbunker getrennt ist und eine Sichtverbindung zum Müllbunker hat. Ein Aufgabeschieber befördert den Müll, je nach Anlagentyp, auf unterschiedlich gestaltete Verbrennungsroste, auf denen der Müll bei einer Temperatur von mindestens 850 °C unter Frischluftzufuhr verbrannt bzw. verascht wird. Bei Müll mit niedrigem Heizwert kann die Einschaltung einer Zusatzfeuerung notwendig sein. Dazu dient in der Regel ein leichtöl- oder erdgasbefeuerter Brenner in der Nachverbrennungszone. Alternativ kann die Zuluft auf 180 °C vorgewärmt werden. Die bei der Verbrennung entstehende Asche

Abbildung 10:
Schemazeichnung einer Müllverbrennungsanlage



wird naß entschlackt und über Förderbänder zur LKW-Verladung in den Schlackenbunker transportiert.

Das Rauchgas wird durch Rauchgasführung in mehreren Zügen und durch Wärmetausch im Dampferzeuger gekühlt. Der Wärmetausch erfolgt über Strahlungs- und Berührungsheizflächen sowie Verdampferschlangen. Die Rauchgastemperaturen liegen im Zug 1 zwischen 850 °C und 1000 °C, im Zug 2 bei ca. 700 °C und ab Zug 3 bei 600 °C. Die Rauchgasaustrittstemperatur vor dem Elektrofilter beträgt etwa 180 °C bis 200 °C.

Die erste Rauchgasreinigung erfolgt durch Filterung mittels Elektro- oder Gewebefilter. Der dabei entstehende Filterstaub wird unterschiedlich entsorgt, und zwar durch:

- Trockenabfüllung in Big-Bags
- Abfüllung in Mulden- oder Silofahrzeuge als Schlämme im Gemisch mit Zement, Wasser oder Klärschlamm
- Trockenverladung des Staubes über Verladegarnitur in Silofahrzeuge
- Naßverladung über Schneckenförderwerk und Abfüllgarnitur bei Anfeuchtung mit Wasser

Die vorgereinigten (entstaubten) Rauchgase gelangen anschließend in die

Rauchgaswäsche, danach in die Entstickung und zuletzt, bei neueren Anlagen, in die Dedioxinierungsanlage (Abscheidung oder Zerstörung von Dioxinen und Furanen), bevor sie über den Schornstein abgeführt werden.

14.1.1 Meßorte und Expositionsverhältnisse

Messungen in der Luft

Insgesamt wurden in vier Müllverbrennungsanlagen Arbeitsplatzmessungen in mehreren Meßserien durchgeführt. Die ersten Messungen [86] erfolgten im Sommer 1992 in drei Anlagen an den Meßstellen

- Müllannahme (Einfüllschacht zum Müllbunker)
- Kesselhaus (Bereich Müllaufgabeschieler)
- Schlackenförderband (Naßentschlackung)
- Filterstaubverladung
- Außenluft (in Luv zur Anlage)

Auf Messungen in den Kranführerkabineen und den Leitwarten wurde verzichtet, da diese in der Regel von staubbelasteten Bereichen baulich getrennt und fremdbelüftet sind.

In zwei weiteren Meßserien (September 1993 und April 1995) wurden in einer der o.g. Anlagen weitere Arbeitsplatzmessungen bei routinemäßigen Wartungsarbeiten durchgeführt, und zwar bei der:

- Besenreinigung eines Kesselinnenraums
- Reinigung der Trichter unter einem Kesselrost
- Grobreinigung im Rauchgaszug (Übergang 3. bis 4. Zug)
- Grobreinigung im Bereich der Leitflächen im Eingang eines Elektrofilters

Die Arbeiten im September 1993 (Besenreinigung im Kessel, Reinigung der Trichter) wurden ausnahmsweise von Beschäftigten der Müllverbrennungsanlage durchgeführt. Normalerweise werden diese Arbeiten von Beschäftigten spezialisierter Fremdfirmen vorgenommen. Die Arbeiten im April 1995 (Grobreinigung) wurden von Beschäftigten einer spezialisierten Fremdfirma durchgeführt.

Des weiteren wurden im Frühjahr 1996 Messungen auf der Kesseldecke und in Bereichen der Rauchgasreinigung vorgenommen:

- Reinigung Glasrohrwärmetauscher
- Reinigung einer Pumpe für Quenchwasser im Pumpenkeller

- Füllkörperstufe
- Ring-Jet-Stufe

Eine Übersicht der durchgeführten Messungen zeigt Tabelle 16.

1. Außenluft (in Luv zur Anlage)

Die Messungen in der Außenluft in Luv zur Anlage (Anlage A, B, C) dienen zur Ermittlung der ubiquitären Außenluftkonzentration im Bereich von Müllverbrennungsanlagen. Die Messungen (Probenahmedauer bis zu 24 Stunden) wurden parallel zu den Expositionsmessungen in den Müllverbrennungsanlagen durchgeführt.

2. Müllannahme

Im Bereich der Müllannahme (Anlage A, B, C) arbeiten Beschäftigte, die den angelieferten Müll kontrollieren, die Müllfahrzeuge einweisen sowie den Müllannahmehbereich säubern. In vielen Fällen überwachen die Beschäftigten aus einer zwangsbelüfteten Kontrollwarte den Müllannahmehbereich. Die Expositionszeit ist somit sehr unterschiedlich und kann bis zu einer Schichtlänge betragen.

3. Arbeitsbereiche im Kesselhaus

Die Messungen in diesen Arbeitsbereichen sollten Angaben zur Belastung der

Tabelle 16:
Übersicht über die durchgeführten Messungen

Nr.	Meßort	Anlage			
		A	B	C	D
1	Außenluft (in Luv zur Anlage)	X	X	X	
2	Müllannahme	X	X	X	
3	Kesselhaus (Müllauftragschieber) Kesselhaus (Kesseldecke) Schlackenförderband	X X	X X	X X	X*)
4	Filterstaubverladung	X	X	X	
5	Besenreinigung im Kessel Reinigung der Trichter unter dem Kesselrost			X X	
6	Grobreinigung im Übergang 3. und 4. Zug Grobreinigung im Eingang des Elektrofilters			X X	
7	Reinigung Glasrohrwärmetauscher Reinigung Quenchenpumpe im Pumpenkeller Füllkörperstufe Ring-Jet-Stufe				X X X X*)

*) In diesen Bereichen wurden im Abstand von einigen Monaten Nachmessungen durchgeführt.

Beschäftigten im Kesselhaus liefern, ohne daß Arbeiten an kritischen Anlagenteilen vorgenommen wurden. Es wurden somit Messungen im Bereich der mittleren Ebene oberhalb der Verbrennung (Müllauftragsschieber) (Anlage A, B, C), auf der Kesseldecke (Anlage D) und am Schlackenförderband (Naßentschlackung) (Anlage A, B, C) durchgeführt. Konkrete Arbeitsplätze können den Beschäftigten nicht zugeordnet werden.

Die Expositionszeit der Beschäftigten im Kesselhaus ist sehr unterschiedlich und kann bis zu einer Schichtlänge betragen.

4. Filterstaubverladung

Je nach Größe der Anlage findet die Filterstaubverladung zwei- bis viermal pro Woche statt. Die Randbedingungen der Messungen sind Tabelle 17 zu entnehmen.

Tabelle 17:
Randbedingungen bei der Filterstaubverladung

Anlage	Art der Filterstaubverladung	Ort der Messung	Tätigkeit/Verfahren	Persönliche Schutzausrüstung	Expositions-dauer [h]
A	Verladung mittels abgesaugtem Fallrohrschacht in Kesselwagen	Oberhalb des Fallschachtes	Kontrolle der Abfüllung	keine	0,5 - 1,5
B	Verladung nach Mischung mit Zement und Wasser über Fallschacht in offene Muldenkipper	Mischerraum	Kontrolle der Anlage Säubern der Anlage durch Naßreinigung mit Wasserschlauch und Abziehbesen	Bei der Reinigung: partikelfiltrierende Halbmaske FFP2	4 - 8
C	Verladung nach Befeuchtung der Filterstäube über Fallschacht in offene Muldenkipper	Mischerraum	Kontrolle der Anlage Säubern der Anlage durch Naßreinigung (Hochdruckwasserstrahl)	Bei der Kontrolle: Einmalschutzanzug, Vollmaske mit A2P3-Filter Bei der Reinigung: keine Schutzausrüstung	2 - 6

5. Reinigungsarbeiten im Kessel

Der Feuerungsraum des Kessels wird in der Regel alle sechs bis acht Monate einer Revision unterzogen. Dazu ist es erforderlich, den Feuerungsraum mit einem Besen vorher zu reinigen. Die Probenahme erfolgte beim Abfegen der Schamottinnenwände und des Gitterrostes. Die Dauer dieser Arbeiten beträgt, durch Pausen unterbrochen, ca. zwei bis drei Stunden am jeweiligen Arbeitstag. Diese Arbeiten werden, in

Abhängigkeit vom konkreten Einzelfall, sowohl von Beschäftigten der MVA wie auch von Beschäftigten spezialisierter Fremdfirmen durchgeführt. Anschließend erfolgte eine Messung bei der Reinigung der Trichter, die sich unterhalb der Kesselroste befinden. Auch hier beträgt die Arbeitszeit ca. zwei bis drei Stunden/Arbeitstag. Während der Probenahme wurden von Hand oder mit Hilfe von Brechstangen Metallanbackungen vom Trichter entfernt und mit einem Handfeger die Trichterwände abgefegt. Die

Messungen fanden unter Worst-case-Bedingungen statt, da der Saugzug während der Messung abgestellt war. Die Beschäftigten trugen bei diesen Arbeiten einen kaschierten Einmalschutzanzug, Handschuhe und eine Vollschutzmaske mit A2P3-Filter.

6. Reinigungsarbeiten im „Saugzug“ und im Eingang des Elektrofilters

In regelmäßigen Abständen müssen die einzelnen Verbrennungslinien instandgehalten werden. Diese Arbeiten werden im Regelfall nur von spezialisierten Industriereinigungsfirmen durchgeführt. Die Probenahme wurde bei der ersten Grobreinigung im Übergang vom 3. auf den 4. Zug sowie im Elektrofilter im Einlauf vor den Strömungsverteilerplatten durchgeführt. Bei der Grobreinigung wurde abgelagerter Staub von Hand abgewischt, so daß die Schneckenförderer nicht überlastet wurden. Während der Messung im Elektrofilter wurde im 3. Zug gestrahlt. Die Grobreinigung im Übergang vom 3. auf den 4. Zug dauert ca. 1,5 bis 3 Stunden. Die Elektrofilterreinigung kann mehrere Schichten dauern, so daß als Expositionszeit die Schichtlänge angenommen werden kann, wenn nicht, was häufig der Fall ist, die Beschäftigten, die in der Verbrennungslinie arbeiten, nach bestimmten Zeitabständen durch andere ersetzt werden. Als per-

sönliche Schutzausrüstung wurden ein kaschierter Einmalschutzanzug, Handschuhe, partikelfiltrierende Halbmaske FFP3 und eine Schutzbrille getragen.

7. Instandhaltungsarbeiten im Bereich der Rauchgasreinigung nach der ersten Staubabscheidung

In regelmäßigen Abständen muß der Glasrohrwärmetauscher gereinigt werden. Die Reinigung erfolgt mit Wasser entweder mittels Hochdruckwasserpistole oder Hochdruckschlauch, der in die Glasröhren eingeführt wird. Die Dauer dieser Arbeiten kann mehrere Schichten betragen, so daß als Expositionszeit die Schichtlänge angenommen werden kann. Als persönliche Schutzausrüstung werden ein wasserdichter Schutzanzug mit Kapuze, Stiefel und ein Schutzhelm mit Spritzwasserschutz getragen. Bei Auftreten von Geruchsemissionen wird zusätzlich eine partikelfiltrierende Halbmaske FFP3 benutzt. In unregelmäßigen Abständen müssen die Siebe von gröberen Verunreinigungen zum Schutz der Quenchwasserpumpen befreit werden. Dazu werden die Filtergehäuse geöffnet, die Siebe ausgebaut und beides sowie das Umfeld mittels Hochdruckwasserstrahl gereinigt. Anschließend wird das System wieder zusammengesetzt und verschraubt. Die Dauer dieser Tätigkeiten beträgt ca. zwei Stunden. Als per-

sönliche Schutzausrüstung werden Stiefel, kaschierter Einmalschutzanzug und bei Bedarf (Öffnen des Systems und Hochdruckreinigung) eine Vollschutzmaske mit A2P3-Filter ohne Gebläseunterstützung getragen. Im Bereich der Füllkörperkolonne sowie der Ring-Jet-Stufe, die direkt übereinanderliegen, werden nur kleinere Reparatur- und Wartungsarbeiten durchgeführt. Die Dauer dieser Tätigkeiten (Probenahme von Füllkörpern, Austausch von Schläuchen etc.) beträgt ca. 0,5 bis max. 2 Stunden.

Materialuntersuchungen

In der TRGS 102 Nr. 42 wird ein vereinfachtes Verfahren (Messung der Gesamstaubkonzentration und Angabe des Dioxin/Furan-Gehaltes in Reststoffen) zur Beurteilung der Dioxin/Furan-Konzentration in der Luft am Arbeitsplatz beschrieben [62]. Zur Anwendung dieses

Rechenverfahrens wurden neben Luftmessungen Reststoffe aus verschiedenen Anlagenbereichen der Müllverbrennungsanlagen auf ihren Gehalt an Dioxinen und Furanen analysiert und für die Anlagen A, B und C die Gesamstaubkonzentrationen ermittelt (Tabelle 18).

Untersuchungen im biologischen Material

Um Kenntnisse über innere Belastungen von Beschäftigten in Müllverbrennungsanlagen zu erhalten, wurde zeitgleich zu den Dioxin- und Furanmessungen durch den GUVV Westfalen-Lippe die Bestimmung von Dioxinen und Furanen im Blutfett von Beschäftigten der Anlagen A, B und C veranlaßt [87]. Ziel war es u.a., die innere Belastung bei wechselnden Tätigkeiten im Laufe eines Arbeitslebens zu erfassen. Untersucht wurden 59 Mitarbeiter in Müllverbren-

Tabelle 18:
Übersicht über Analysen von Materialproben

Probenart/Probenahmeort	Anzahl
Elektrofilterstaub	9
Schlacke	3
Staub aus der Verbrennungslinie	3
Reststoffe aus der weiterführenden Rauchgasreinigung	2

nungsanlagen, die verschiedenen Beschäftigtengruppen (Tabelle 19) zuzuordnen sind. Die Mittelwerte für das Alter der Beschäftigtengruppen lagen zwischen 45 und 49 Jahren. Verglichen wurden die Ergebnisse mit Werten für Humanblut, die in der Normalbevölkerung gefunden wurden. Diese Belastung wird als „Grundbelastung“ oder „Hintergrundbelastung“ bezeichnet. Werte für die Normalbevölkerung basieren auf Untersuchungen der ERGO-Forschungsgesellschaft Hamburg [88]. Auch das

Hygieneinstitut des Ruhrgebietes in Gelsenkirchen untersuchte im Rahmen der sogenannten „Kieselrot-Studie“ Probanden eines „normalbelasteten“ Kollektivs aus dem Kreis Steinfurt in Westfalen [89]. Die Kollektive haben im Mittel ein Alter von 37 [88, 90] und 41 Jahren [89]. Wegen des gleichen Probenahmejahres eignen sich die Werte aus [90] besonders gut für den Vergleich mit den Probanden aus den Müllverbrennungsanlagen. Einzelheiten sind der Tabelle 20 zu entnehmen.

Tabelle 19:
Probanden der Beschäftigtengruppe

Beschäftigungsgruppe	Anzahl	Alter (Jahre)			
		Min.	Max.	Median	Mittelwert
Verwaltungspersonal	11	27	56	50	44,6
Kesselhauspersonal	23	32	58	47	45,0
Handwerker	15	33	58	47	46,5
Müllannahme/Kranführer	10	35	58	51	49,0

Tabelle 20:
Probanden der Hintergrundbelastungs-Kollektive

Gruppe	Anzahl	Alter (Jahre)			
		Min.	Max.	Median	Mittelwert
Päpke 1992 [90]	44	23	63	31	36,8
Päpke 1991 [88]	102	19	60	36	36,6
Kieselrotstudie 1991 [89]	56	21	79	40	40,8
Kontrollgruppe					

Bei der Untersuchung ging man davon aus, daß die Dioxin- und Furan-Konzentrationen im Blutfett die Verhältnisse im übrigen Körperfett widerspiegeln bzw. mit diesen Werten korrelieren [88, 91]. Grundlagen für diese Aussage sind Arbeiten von Patterson et al., die für 2,3,7,8-Cl₄-DD eine Korrelation von 0,98 (N = 42) berichten [92].

Die Blutabnahme erfolgte durch den jeweiligen Betriebsarzt. Aufarbeitung, Messung und Auswertung [87] erfolgten in den Labors der ERGO-Forschungsgesellschaft Hamburg.

14.1.2 Meßergebnisse

Messungen in der Luft am Arbeitsplatz

In der Tabelle 21 (siehe Seite 86 f.) sind die ermittelten Konzentrationen in der Luft für Gesamtstaub, partikuläre Dioxine und Furane, dampfförmige Dioxine und Furane sowie die Summe aus den beiden letztgenannten aufgelistet. Die Berechnung der Werte erfolgte nach dem TE-Wert-Konzept (NATO/CCMS) [93] unter Berücksichtigung der TRGS 102 Nr. 42 [62], wonach bei Meßwerten unterhalb der Bestimmungsgrenze die halben Bestimmungsgrenzen der Einzelkongeneren mit aufaddiert werden. Zusätzlich enthält die Tabelle 21 Expositionszeiten und den Stoffindex für Di-

oxine und Furane. In den Tabellen 22, 23 und 24 (siehe Seite 88 ff.) sind exemplarisch die Einzelkongenerenverteilungen aus dem Bereich des Kesselhauses (Nähe Müllauftragschieber, Kesseldecke) und der Elektrofilterstaubverladung aufgeführt.

Materialuntersuchungen

Die Ergebnisse der Materialproben wurden teilweise von Betreibern der Müllverbrennungsanlagen zur Verfügung gestellt sowie im Rahmen eines Sondermeßprogramms ermittelt.

Für alle Materialproben wurden die Massengehalte (siehe Tabelle 25, Seite 94), gewichtet nach NATO/CCMS, nach Gefahrstoffverordnung (in der bis 12. Juni 1996 gültigen Fassung) und nach Chemikalien-Verbotsverordnung berechnet.

Untersuchungen im biologischen Material

Die im Rahmen des Untersuchungsprojektes des GUVV-Westfalen-Lippe durchgeführten Messungen des Blutfettes von Beschäftigten der Anlagen A, B und C [87] sind in Tabelle 26 (siehe Seite 95) aufgeführt, im Vergleich dazu die Ergebnisse von Hintergrundbelastungen verschiedener Kollektive.

14.1.3 Diskussion der Meßwerte und Fazit

Messungen in der Luft am Arbeitsplatz

Die Dioxin- und Furan-Konzentrationen im Bereich der Müllannahme und des Schlackenförderbandes (siehe Tabelle 21) unterscheiden sich nicht signifikant von den Außenluftwerten. Eine Belastung der Beschäftigten in diesen Bereichen gegenüber Dioxinen und Furanen ist daher für die untersuchten Müllverbrennungsanlagen nicht anzunehmen.

Im Bereich des Kesselhauses wurden Dioxin- und Furan-Konzentrationen von 4,52 bis 27,4 pg TE/m³ ermittelt (siehe Tabelle 21). Während der Messung in der Anlage B lag ein nicht optimierter Betriebszustand vor, bei dem ein lokaler Überdruck im Kessel im Bereich der Müllaufgabe zu einer erhöhten Emission führte. Dieser Zustand ist jedoch nicht als Betriebsstörung anzusehen, sondern kann vereinzelt auftreten.

Die Ermittlung der partikulären (oder an Partikeln gebundenen) sowie der dampfförmigen Dioxine und Furane ergab (siehe Tabelle 27, Seite 95), daß — mit Ausnahme einer Messung (D2) — in allen Anlagen erhebliche Anteile der Dioxine und Furane dampfförmig vorliegen. Werden die Ergebnisse nach dem TE-Wert-Konzept gewichtet, ergibt sich

ein Anteil von 22 % bis 38 % dampfförmig vorliegender Dioxine und Furane. Dabei handelt es sich erwartungsgemäß um solche mit geringerem Chlorierungsgrad von bis zu sechs Chloratomen (Abbildungen 11 und 12, siehe Seite 96 f.). Dieser Anteil ist relevant für die Bewertung der Exposition, so daß eine kombinierte Probenahme von Partikeln und Dämpfen in derartigen Arbeitsbereichen unerlässlich ist.

Im Bereich der Elektrofilterstaubverludung zeigt sich ein wesentlich anderes Ergebnis. In Anlage B und C wurden nur geringe Anteile an dampfförmigen Dioxinen und Furanen nachgewiesen (Tabelle 28, siehe Seite 96).

Bei Anlage A liegt der dampfförmige Anteil mit 20 % bzw. 24 % deutlich höher. Berücksichtigt werden muß dabei jedoch, daß die absolute Höhe der Konzentration bei Anlage A deutlich niedriger liegt als bei den Anlagen B und C und fast in den Bereich der ubiquitären Belastung fällt. Bei geringen Dioxin- und Furan-Konzentrationen wird immer ein höherer Anteil an dampfförmigen Dioxinen und Furanen ermittelt. Eine mögliche Ursache dafür ist, daß Feinststäube das Filter passieren und erst auf dem nachgeschalteten PU-Schaum abgeschieden werden, wobei sie dann als dampfförmig vorliegende Dioxine und Furane gewertet werden.

14 Arbeitsplatz-Meßwerte

Tabelle 21:
Meßwerte in der Luft an Arbeitsplätzen

Anlage	Ort der Messung	Gesamtstaubkonzentration [mg/m ³]
A	Außenluft (in Luv zur Anlage)	0,04
	Müllannahme, Müllbunker	1,66
	Schlackenförderband, Naßentschlackung	0,31
	Elektrofilterstaubverladung	0,67
	Kesselhaus (i.N.d. Müllauftragschieber)	0,61
B	Außenluft (in Luv zur Anlage)	0,07
	Müllannahme, Müllbunker	0,81
	Schlackenförderband, Naßentschlackung	0,18
	Elektrofilterstaubverladung	0,64
	Kesselhaus (i.N.d. Müllauftragschieber) ^{b)}	0,49
C	Außenluft (in Luv zur Anlage)	0,07
	Müllannahme, Müllbunker	1,19
	Schlackenförderband, Naßentschlackung	0,15
	Elektrofilterstaubverladung	1,50
	Kesselhaus (i.N.d. Müllauftragschiebers)	0,45
	Revision/Reinigung	
	Besenreinigung im Kessel auf den Rosten	249,82
	Reinigung der Trichter unter den Rosten	228,10
	Grobreinigung im Übergang 3. und 4. Zug	219,13
	Grobreinigung im Eingang des Elektrofilters	4 994,86
D	Kesselhaus (Kesseldecke)	1,23 1,55
	Rauchgasreinigungsanlage	
	Reinigung Glasrohrwärmetauscher	0,9
	Reinigung Quenchpumpe	0,17
	Füllkörperstufe	n.a. ^{d)}
	Ring-Jet-Stufe	< 0,08
		0,08

^{d)} BG = Bestimmungsgrenze

^{b)} Wegen sehr hoher Beladung (Abschalten der Pumpe) mußte das Filter während der Probenahme gewechselt werden und wurde getrennt ausgewertet. Die ermittelten Einzelkonzentrationen betragen für Filter Nr. 1: 1,13 mg/m³ Gesamtstaub und 54,86 µg TE/m³ partikuläre PCDD/PCDF, für Filter Nr. 2: 0,13 mg/m³ Gesamtstaub und 2,07 µg TE/m³ partikuläre PCDD/PCDF. Die in der Tabelle angegebenen Konzentrationen stellen die Mittelwerte der zeitgewichteten Einzelkonzentrationen dar.

partikuläre PCDD/PCDF [pg TE/m ³]	dampfförmige PCDD/PCDF [pg TE/m ³]	Summe PCDD/PCDF [pg TE/m ³]	Expositions- dauer [h]	Stoffindex*) (PCDD/PCDF) [!]
0,03 0,20 0,17 0,74 3,53	0,05 0,05 0,08 0,23 0,99	0,08 0,25 0,25 0,97 4,52	— max. 8 max. 8 0,5 - 1,5 max. 8	— < 0,1 < 0,1 < 0,1 < 0,1
0,06 0,15 0,10 3,08 20,92	0,08 0,06 0,10 0,12 6,48	0,14 0,21 0,20 3,20 27,40	— max. 8 max. 8 4 - 8 max. 8	— < 0,1 < 0,1 < 0,1 0,55
0,10 0,24 0,18 24,42 ^{d)} 6,55	0,05 0,05 0,04 0,59 3,48	0,15 0,29 0,22 25,01 ^{d)} 10,03	— max. 8 max. 8 2 - 4 max. 8	— < 0,1 < 0,1 0,12 - 0,25 < 0,2
323,30 382,50 780,00 23 830,80	14,60 1,60 3,50 15,20	337,90 384,10 783,50 23 846,00	2 - 3 2 - 3 1,5 - 3 max. 8	1,7 - 2,5 1,9 - 2,9 2,9 - 5,9 max. 477
5,05 2,91	3,07 0,12	8,12 3,03	max. 8 max. 8	0,16 < 0,1
3,55 2,34 0,44 33,02 0,59	0,34 0,94 0,52 11,64 0,36	3,89 3,28 0,96 44,66 0,95	max. 8 2 0,5 - 2 0,5 - 2 0,5 - 2	< 0,1 < 0,1 < 0,1 ≤ 0,1 - 0,25 < 0,1

^{d)} Der relativ hohe Wert ist durch die nicht optimale Reinigung der Anlage mittels Hochdruckwasserstrahl nach der Verladung bedingt

^{d)} n.a. = nicht auswertbar durch Anhaftung des Filters am Probenträger

^{*)} Stoffindex = Schichtmittelwert/Grenzwert; bei unterschiedlichen Expositionszeiten wird die Spannweite der Stoffindices angegeben

14 Arbeitsplatz-Meßwerte

Tabelle 22:

Kongenerenverteilung der ermittelten Dioxin- und Furan-Konzentrationen im Bereich Kesselhaus

Anlage	A	
Meßort	Kesselhaus i.d. Nähe des Müllauftragschiebers	
Gesamtstaubkonzentration [mg/m ³]	0,61	
PCDD/PCDF	partikuläre PCDD/PCDF [pg/m ³]	dampförmige PCDD/PCDF [pg/m ³]
Summe Tetra-CDF	15,9	75,9
Summe Penta-CDF	23,2	12,5
Summe Hexa-CDF	19,0	1,0
Summe Hepta-CDF	7,9	b)
Octa-CDF	2,5	< 0,1
Summe-Tetra- bis Octa-CDF	68,5	89,4
2,3,7,8-Tetra-CDF	1,02	2,22
1,2,3,7,8-/1,2,3,4,8- Penta-CDF ^{a)}	1,67	0,82
2,3,4,7,8- Penta-CDF	2,46	0,5
1,2,3,4,7,8-/1,2,3,4,7,9-Hexa-CDF ^{a)}	2,28	0,11
1,2,3,6,7,8- Hexa-CDF	2,32	0,12
1,2,3,7,8,9-Hexa-CDF	0,54	< 0,05
2,3,4,6,7,8-Hexa-CDF	1,71	< 0,05
1,2,3,4,6,7,8-Hepta-CDF	5,42	< 0,05
1,2,3,4,7,8,9-Hepta-CDF	0,47	< 0,05
Summe Tetra-CDD	3,0	7,9
Summe Penta-CDD	10,3	3,3
Summe Hexa-CDD	26,2	0,3
Summe Hepta-CDD	14,3	b)
Octa-CDD	17,9	0,7
Summe Tetra- bis Octa-CDD	71,7	12,2
2,3,7,8-Tetra-CDD	0,17	0,31
1,2,3,7,8-Penta-CDD	1,09	0,26
1,2,3,4,7,8-Hexa-CDD	0,51	< 0,05
1,2,3,6,7,8-Hexa-CDD	3,2	< 0,05
1,2,3,7,8,9- Hexa-CDD	1,84	< 0,05
1,2,3,4,6,7,8-Hepta-CDD	7,7	< 0,08
Summe Tetra- bis Octa CDF/D	140,2	101,6
TE (BGA) excl. NWG	2,99	1,68
TE (NATO/CCMS) eckl. NWG	3,53	0,98
TE (NATO/CCMS) incl. 1/2 NWG	3,53	0,99
TE (NATO/CCMS) incl. NWG	3,53	1

^{a)} gaschromatographisch an der GC-Phase SP-2331 nicht trennbare Isomeren

^{b)} kein Kongener nachweisbar (die Nachweisgrenze NWG entspricht der des 2,3,7,8-substituierten Chlorhomologen)

B		C	
Kesselhaus i.d. Nähe des Müllauftragschiebers		Kesselhaus i.d. Nähe des Müllauftragschiebers	
0,49		0,45	
partikuläre PCDD/PCDF [pg/m ³]	dampfförmige PCDD/PCDF [pg/m ³]	partikuläre PCDD/PCDF [pg/m ³]	dampfförmige PCDD/PCDF [pg/m ³]
154,95	249	31	282,6
273,85	130,7	45,3	87,6
175,12	35,9	58,6	20,6
71,28	2,6	26,7	1,1
159,85	< 0,3	6,9	0,1
835,04	418,2	168,5	392
3,84	6,77	0,86	3,77
16,75	8,46	3,04	5,71
14,53	5,51	3,47	2,85
18,85	3,32	5,99	2,18
22,92	3,68	4,91	1,73
2,71	0,2	2,13	0,22
4,25	1,65	6,93	0,81
47,92	2,0	18,39	0,77
4,05	0,06	1,44	0,04
115,23	141,8	11,7	100,6
159,16	83,1	27,4	56,6
231,1	31,5	82,4	19,9
139,75	2,2	119,7	1,0
160,04	0,6	150,4	0,5
805,28	259,2	391,6	178,6
0,52	0,48	0,09	0,27
5,14	1,94	1,14	1,02
5,64	0,66	2,49	0,29
11,94	1,3	4,04	0,58
11,64	0,63	3,48	0,16
70,78	0,88	56,24	0,41
1 640,31	677,4	560,1	570,6
23,88	10,3	7,1	7,7
20,92	6,48	6,55	3,48
20,92	6,48	6,55	3,48
20,92	6,48	6,55	3,48

14 Arbeitsplatz-Meßwerte

Tabelle 23:

Kongenerenverteilung der ermittelten Dioxin- und Furan-Konzentrationen im Bereich Elektrofilterstaubverladung

Anlage	A	
Meßort	Elektrofilterstaubverladung	
Gesamstaubkonzentration [mg/m ³]	0,67	
PCDD/PCDF	partikuläre PCDD/PCDF [pg/m ³]	dampfförmige PCDD/PCDF [pg/m ³]
Summe Tetra-CDF	b)	b)
Summe Penta-CDF	4,2	b)
Summe Hexa-CDF	6,0	b)
Summe Hepta-CDF	2,5	b)
Octa-CDF	1,1	< 0,3
Summe-Tetra- bis Octa-CDF	13,8	b)
2,3,7,8-Tetra-CDF	< 0,31	< 0,16
1,2,3,7,8-/1,2,3,4,8-Penta-CDF ^{a)}	0,36	< 0,13
2,3,4,7,8-Penta-CDF	0,52	< 0,13
1,2,3,4,7,8-/1,2,3,4,7,9-Hexa-CDF ^{a)}	0,71	< 0,14
1,2,3,6,7,8-Hexa-CDF	0,66	< 0,14
1,2,3,7,8,9-Hexa-CDF	0,24	< 0,14
2,3,4,6,7,8-Hexa-CDF	0,55	< 0,14
1,2,3,4,6,7,8-Hepta-CDF	1,99	< 0,14
1,2,3,4,7,8,9-Hepta-CDF	0,19	< 0,14
Summe Tetra-CDD	b)	b)
Summe Penta-CDD	1,0	b)
Summe Hexa-CDD	2,4	b)
Summe Hepta-CDD	2,5	1,2
Octa-CDD	4,0	4,8
Summe Tetra- bis Octa-CDD	9,9	6,0
2,3,7,8-Tetra-CDD	< 0,18	< 0,17
1,2,3,7,8-Penta-CDD	< 0,16	< 0,14
1,2,3,4,7,8-Hexa-CDD	< 0,29	< 0,13
1,2,3,6,7,8-Hexa-CDD	0,34	< 0,13
1,2,3,7,8,9-Hexa-CDD	< 0,29	< 0,13
1,2,3,4,6,7,8-Hepta-CDD	1,21	< 0,13
Summe Tetra- bis Octa CDF/D	23,7	6,0
TE (BGA) excl. NWG	0,48	0,01
TE (NATO/CCMS) excl. NWG	0,57	0,01
TE (NATO/CCMS) incl. 1/2 NWG	0,74	0,23
TE (NATO/CCMS) incl. NWG	0,92	0,44

^{a)} gaschromatographisch an der GC-Phase SP-2331 nicht trennbare Isomeren

^{b)} kein Kongener nachweisbar (die Nachweisgrenze NWG entspricht der des 2,3,7,8-substituierten Chlorhomologen)

B		C	
Elektrofilterstaubverladung		Elektrofilterstaubverladung	
0,64		1,50	
partikuläre PCDD/PCDF [pg/m ³]	dampfförmige PCDD/PCDF [pg/m ³]	partikuläre PCDD/PCDF [pg/m ³]	dampfförmige PCDD/PCDF [pg/m ³]
4,2	2,4	64,9	b)
12,0	1,9	102,9	b)
22,9	b)	210,4	b)
23,0	b)	124	b)
21,8	< 0,3	189,1	1,0
83,9	4,3	691,3	1,0
0,17	0,09	0,73	< 0,34
0,83	0,16	6,86	< 0,39
1,05	0,06	7,02	< 0,39
2,27	< 0,07	15,14	< 0,59
2,98	< 0,07	18,61	< 0,59
1,07	< 0,07	15,58	< 0,59
4,77	< 0,07	36,78	< 0,59
14,3	< 0,08	83,14	< 0,54
2,17	< 0,08	6,95	< 0,54
1,3	0,6	10,9	b)
4,9	0,2	32,2	b)
21,1	b)	189	b)
45,5	0,8	830,7	b)
108,0	3,1	2 490,7	3,0
180,8	4,7	3 553,5	3,0
0,07	< 0,05	< 0,35	< 0,36
0,43	< 0,07	1,96	< 0,38
0,84	< 0,05	4,54	< 0,41
2,26	< 0,05	15,64	< 0,41
2,1	< 0,05	8,79	< 0,41
28,33	0,44	425,3	< 0,44
264,7	9,0	1 244,8	4,0
3,02	0,09	26,22	nicht berechenbar
3,08	0,05	24,25	nicht berechenbar
3,08	0,12	24,42	0,59
3,08	0,18	24,6	1,18

14 Arbeitsplatz-Meßwerte

Tabelle 24:

Kongenerenverteilung der ermittelten Dioxin- und Furan-Konzentrationen in Anlage D in den Bereichen Kesseldecke und Ring-Jet-Stufe

Meßort	Kesseldecke	
	1. Messung	
Gesamtstaubkonzentration [mg/m ³]	1,23	
PCDD/PCDF	partikuläre PCDD/PCDF [pg/m ³]	dampfförmige PCDD/PCDF [pg/m ³]
Summe Tetra-CDF	15,8	75,2
Summe Penta-CDF	29,9	56,6
Summe Hexa-CDF	32,2	15,0
Summe Hepta-CDF	15,7	0,8
Octa-CDF	< 16,8	< 7,2
Summe-Tetra- bis Octa-CDF	93,6	147,6
2,3,7,8-Tetra-CDF	0,57	1,46
1,2,3,7,8-/1,2,3,4,8-Penta-CDF ^{a)}	1,98	3,47
2,3,4,7,8-Penta-CDF	2,44	2,70
1,2,3,4,7,8-/1,2,3,4,7,9-Hexa-CDF ^{a)}	3,29	1,37
1,2,3,6,7,8-Hexa-CDF	3,16	1,31
1,2,3,7,8,9-Hexa-CDF	0,48	< 0,17
2,3,4,6,7,8-Hexa-CDF	4,66	0,60
1,2,3,4,6,7,8-Hepta-CDF	12,06	0,70
1,2,3,4,7,8,9-Hepta-CDF	1,85	< 0,20
Summe Tetra-CDD	9,6	111,0
Summe Penta-CDD	40,6	121,5
Summe Hexa-CDD	110,3	41,6
Summe Hepta-CDD	63,6	2,6
Octa-CDD	62,3	2,1
Summe Tetra- bis Octa-CDD	286,5	278,8
2,3,7,8-Tetra-CDD	0,24	< 0,20
1,2,3,7,8-Penta-CDD	1,32	1,50
1,2,3,4,7,8-Hexa-CDD	2,42	0,42
1,2,3,6,7,8-Hexa-CDD	5,3	1,09
1,2,3,7,8,9-Hexa-CDD	3,39	0,36
1,2,3,4,6,7,8-Hepta-CDD	29,48	1,19
Summe Tetra- bis Octa CDF/D	380,1	426,4
TE (BGA) excl. NWG	5,76	5,52
TE (NATO/CCMS) excl. NWG	5,04	2,96
TE (NATO/CCMS) incl. 1/2 NWG	5,05	3,07
TE (NATO/CCMS) incl. NWG	5,06	3,18

a) gaschromatographisch an der GC-Phase SP-2331 nicht trennbare Isomeren

b) kein Kongener nachweisbar (die Nachweisgrenze NWG entspricht der des 2,3,7,8-substituierten Chlorkomologen)

Kesseldecke		Ring-Jet-Stufe			
2. Messung		1. Messung		2. Messung	
1,55		< 0,08		0,08	
partikuläre PCDD/PCDF [pg/m ³]	dampfförmige PCDD/PCDF [pg/m ³]	partikuläre PCDD/PCDF [pg/m ³]	dampfförmige PCDD/PCDF [pg/m ³]	partikuläre PCDD/PCDF [pg/m ³]	dampfförmige PCDD/PCDF [pg/m ³]
4,3	5,1	123,9	51,3	3,8	39,9
13,8	2,0	256,1	77,2	5,5	10,0
31,0	0,7	258,6	81	4,8	1,0
41,9	0,1	136,9	58	2,2	0,2
41,7	< 0,1	83,6	< 25,1	0,5	< 0,2
132,7	8,0	859,1	267,5	16,7	51,0
0,21	0,15	6,41	2,69	0,10	0,65
1,49	0,14	22,09	6,8	0,49	0,52
1,71	0,09	18,87	6,27	0,50	0,25
5,44	0,07	30,21	10,33	0,55	0,09
2,65	0,04	24,23	8,85	0,46	0,08
0,27	< 0,03	3,93	1,08	< 0,06	< 0,06
2,84	0,11	27,91	10,37	0,45	0,12
30,98	0,12	111,74	45,86	1,49	0,15
4,56	< 0,04	19,56	6,5	0,22	< 0,07
1,4	1,7	42	18,1	0,6	10,0
4,3	0,4	126,5	38,2	3,0	3,1
7,7	b)	267,9	88,3	4,8	1,1
15,7	0,4	357,5	124,5	4,7	1,8
23,5	0,9	468,2	175,5	5,1	2,8
52,7	3,3	1 262,1	444,6	18,2	18,8
0,04	< 0,02	1,66	0,76	< 0,06	< 0,07
0,24	< 0,02	8,19	2,69	< 0,07	< 0,11
0,48	< 0,03	9,14	3,15	0,12	< 0,07
0,82	< 0,03	15,24	5,84	0,25	< 0,09
0,55	< 0,03	14,43	5,02	0,22	< 0,06
8,45	0,24	171,64	61,5	2,43	0,97
185,4	11,3	2 121,2	712,1	34,9	69,7
2,68	0,16	32,42	11,35	0,56	0,83
2,91	0,09	33,03	11,63	0,54	0,32
2,91	0,12	33,02	11,64	0,59	0,36
2,91	0,14	33,02	11,65	0,64	0,41

14 Arbeitsplatz-Meßwerte

Tabelle 25:
Dioxin- und Furangelhalte aus Reststoffen verschiedener Müllverbrennungsanlagen

Art der Probe/ Ort der Probenahme	NATO/CCMS [ng TE/g]	Massengehalte				
		GefStoffV [ng/g]		ChemVerbotsV [ng/g]		
		2,3,7,8-TCDD	Anhang V Nr. 3*)	Nr. 1	Nr. 1 u. Nr. 2	Nr. 1, Nr. 2 u. Nr. 3
Grenzkonzentrationen		>10	>100	>1	>5	>100
Elektrofilterstaub	1,12	0,093	15,46	1,48	5,46	15,46
Elektrofilterstaub	1,96	0,021	100,86	1,34	13,34	100,86
Elektrofilterstaub	9,6	0,2	777,8	5,6	52,9	777,8
Elektrofilterstaub	3,4	0,31	71,37	3,68	17,4	71,37
Elektrofilterstaub	4,7	0,49	91,9	5,75	23,2	91,9
Elektrofilterstaub	0,8	0,08	17,9	1,2	3,76	17,9
Elektrofilterstaub	0,9	0,14	15,7	1,43	3,86	3,50
Elektrofilterstaub	19,7	2,8	499,7	31,0	89,8	499,7
Elektrofilterstaub	2,5	0,1	234,6	1,6	11,3	234,6
Reststoffe aus der weiterführenden Rauch- gasreinigung (naß)	5,5	0,31	220,0	6,85	27,3	220,0
Reststoffe aus der weiterführenden Rauch- gasreinigung (trocken)	3,5	0,1	213,9	3,1	16,7	213,9
Schlacke	0,01	0,001	0,40	0,01	0,06	0,40
Schlacke	0,008	0,001	0,24	0,02	0,08	0,24
Schlacke	0,026	< NWG	1,99	0,02	0,16	1,99
Verbrennungslinie (Umkehrung 2. - 3. Zug)	0,008	0,002	0,30	0,009	0,033	0,30
Verbrennungslinie (Einstieg 3. Zug)	1,0	0,003	0,99	0,002	0,083	0,99
Verbrennungslinie (Einstieg Kesselende)	6,6	0,22	276,82	3,64	41,15	276,82

*] Gefahrstoffverordnung Anhang V Nr. 3[10] ; aufgehoben mit der Änderung der GefStoffV vom 12. Juni 1996

Tabelle 26:
Ergebnisse der Bluffettanalysen

Beschäftigungsgruppen	Anzahl	Dioxin/Furan-Konzentrationen [$\mu\text{g TE/gBluffett}$]			
		Min.	Max.	Median	Mittelwert
Verwaltungspersonal	11	9,3	51,7	29,7	30,7
Kesselhauspersonal	23	12,8	68,8	28,6	32,9
Handwerker	15	15,4	73,3	32,9	35,8
Müllannahme/Kranführer	10	15,2	48,7	29,2	32,1
Kontrollgruppen					
Päpke 1992 [90]	44	12,0	61,0	24,1	26,0
Päpke 1991 [88]	102	11,6	93,5	37,8	40,8
Kieselrotstudie 1991 [89]	56	16,9	98,0	43,0	44,4

Tabelle 27:
Verteilung partikulärer und dampfförmiger Dioxine und Furane
als Ergebnis der Messungen im Kesselhaus

Anlage	bezogen auf die Summe Tetra bis Octa-PCDD/PCDF			gewichtet nach dem TE-Wert-Konzept		
	Summe PCDD/PCDF [$\mu\text{g}/\text{m}^3$]	dampf- förmiger Anteil [%]	parti- kulärer Anteil [%]	Summe PCDD/PCDF [$\mu\text{g}/\text{m}^3$]	dampf- förmiger Anteil [%]	parti- kulärer Anteil [%]
A	241,8	42	58	4,52	22	78
B	2 317,7	29	71	27,4	24	76
C	1 130,7	50	50	10,03	35	65
D1	806,5	53	47	8,12	38	62
D2	196,7	6	94	3,03	4	96

Abbildung 11:

Verteilung partikulärer und dampfförmiger PCDD/PCDF nach Chlorierungsgrad, bezogen auf die Summen (nicht TE-gewichtet) der Dioxine und Furane unterschiedlicher Chlorierungsgrade für den Bereich Kesselhaus, i.d.N. des Müllauftragschiebers, Anlage C

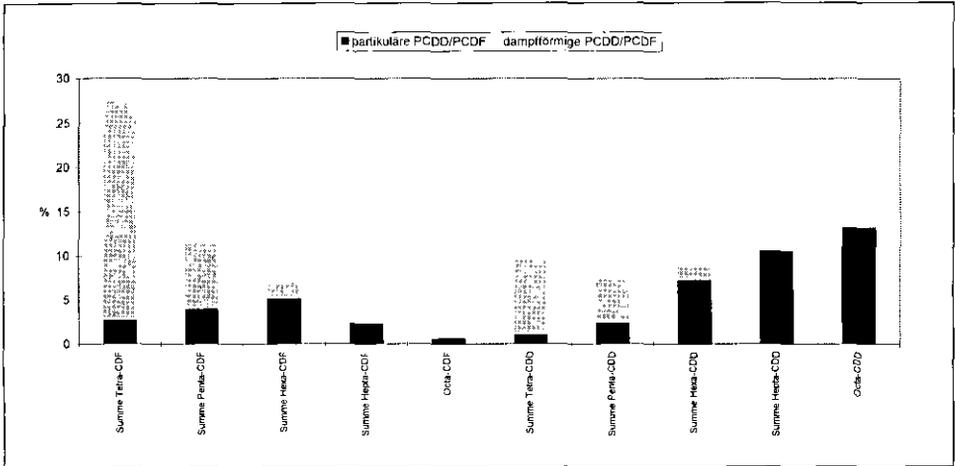


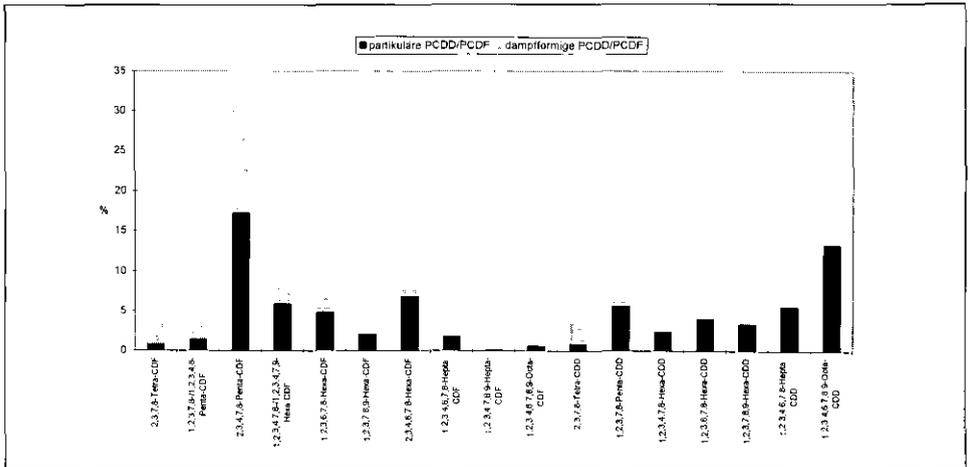
Tabelle 28:

Verteilung partikulärer und dampfförmiger Dioxine und Furane als Ergebnis der Messungen bei der Elektrofilterstaubverladung

Anlage	bezogen auf die Summe Tetra bis Octa-PCDD/PCDF			gewichtet nach dem TE-Wert-Konzept		
	Summe PCDD/PCDF [pg/m ³]	dampf-förmiger Anteil [%]	parti-kulärer Anteil [%]	Summe PCDD/PCDF [pg/m ³]	dampf-förmiger Anteil [%]	parti-kulärer Anteil [%]
A	29,7	20	80	0,97	24	76
B	273,7	3	97	3,2	4	96
C	4 248,8	< 1	> 99	25,01	2	98

Abbildung 12:

Verteilung partikulärer und dampfförmiger PCDD/PCDF, gewichtet nach dem TE-Wert-Konzept für den Bereich Kesselhaus i.d.N. des Müllauftragschiebers, Anlage C



Da für diesen Bereich sowohl Ergebnisse aus Materialuntersuchungen (Tabelle 25) als auch Expositionsmessungen (Tabelle 21) mit vernachlässigbar geringen Konzentrationen dampfförmiger Dioxine und Furane vorliegen, wurde das Rechenverfahren, das in der TRGS 102 Nr. 42 und in der TRGS 557 beschrieben wird, überprüft. In Tabelle 29 (siehe Seite 98) sind die errechneten Dioxin- und Furan-Konzentrationen den gemessenen Konzentrationen gegenübergestellt.

Größenordnungsmäßig ist eine Übereinstimmung festzustellen. Die Abweichungen können dadurch erklärt werden, daß

1. die Materialproben Monatsmischproben darstellen, so daß einzelne Abfüllprofile gemittelt wurden und
2. das Analysengut in bezug auf die Korngröße für den in der Luft am Arbeitsplatz vorkommenden Staub gegebenenfalls nicht repräsentativ ist.

14 Arbeitsplatz-Meßwerte

Tabelle 29:

Gemessene und aus der Gesamtstaubkonzentration mit den PCDD/PCDF-Gehalten errechnete PCDD/PCDF-Konzentrationen bei der Elektrofilterstaubverladung

Anlage	A	B	C
Gesamtstaub [mg/m ³]	0,67	0,64	1,5
Gehalt PCDD/PCDF im Filterstaub [ng TE/g]	1,12	1,96	9,6
Errechnete PCDD/PCDF-Konzentrationen [pg TE/m ³]	0,75	1,26	14,4
Gemessene PCDD/PCDF-Konzentrationen [pg TE/m ³]	0,58	3,13	24,25

Das Rechenverfahren ist somit nur für eine erste Abschätzung oder im Rahmen des Kontrollmeßplans einsetzbar, wenn es im Einzelfall überprüft wurde.

Sehr hohen Dioxin- und Furan-Konzentrationen sind die Beschäftigten im Vergleich zu den Routinearbeiten bei Reparatur- und Reinigungsarbeiten im Kessel, in den Rauchgaszügen und im E-Filter ausgesetzt (siehe Tabelle 21). Zu den Messungen bei den Reinigungsarbeiten im Kessel ist anzumerken, daß es sich in diesem Fall um Worst-case-Messungen handelt, da die Frischluftzufuhr während der Reinigungsarbeiten abgeschaltet war, was für diese Tätigkeit unüblich ist. Der Vergleich zwischen den partikulären und den dampfförmigen Dioxinen und Furanen zeigt, daß bei diesen Arbeiten die dampfförmigen Dioxine und Furane eine untergeordnete Rolle spielen. Wesentlich in diesen Bereichen sind allerdings

die Expositionen durch andere Gefahrstoffe.

Bei Instandhaltungsarbeiten in der Rauchgasreinigung nach der ersten Entstaubung (Rauchgaswäsche, Dedioxidierungsanlage etc.) liegen erst sehr wenige Ergebnisse vor (Tabelle 21).

Die Ergebnisse der bisher durchgeführten Messungen lassen vermuten, daß die Belastung der Beschäftigten als gering einzuschätzen ist. Gründe dafür könnten die feuchte (nasse) Umgebungsatmosphäre innerhalb der Anlagenteile sowie Tätigkeiten (z.B. Reinigung) unter Einsatz von Wasser sein. Bei der ersten Messung in der Ring-Jet-Stufe war die Umgebung sehr stark abgetrocknet, da die Anlage ca. vier Wochen vor der Messung schon außer Betrieb war. Dies könnte der Grund für den relativ hohen Wert bei der ersten Messung sein.

Materialuntersuchungen

Aufgrund der ermittelten Massengehalte (siehe Tabelle 25) ist erkennbar, daß der Umgang mit Elektrofilterstaub hinsichtlich der Dioxine und Furane problematisch ist. Hingegen ist der Umgang mit Schlacke unproblematisch. Im übrigen muß im Einzelfall geprüft werden, ob eine Belastung gegeben ist oder nicht. Bemerkenswert ist, daß alle untersuchten Materialproben einen geringen Gehalt an 2,3,7,8-Cl₄-DD aufweisen. Dies hat zur Folge, daß eine Einstufung der Materialproben als krebserzeugend nach GefStoffV nicht erfolgt und somit auch die Maßnahmen nach dem sechsten Abschnitt der GefStoffV nicht greifen. Nach der ersatzlosen Streichung des Anhangs V Nr. 3 GefStoffV, in der Schutzmaßnahmen oberhalb bestimmter Gehalte (siehe Kapitel 9) gefordert wurden, lassen sich Schutzmaßnahmen nur noch anhand der Technischen Richtkonzentration sowie der TRGS 557 festlegen.

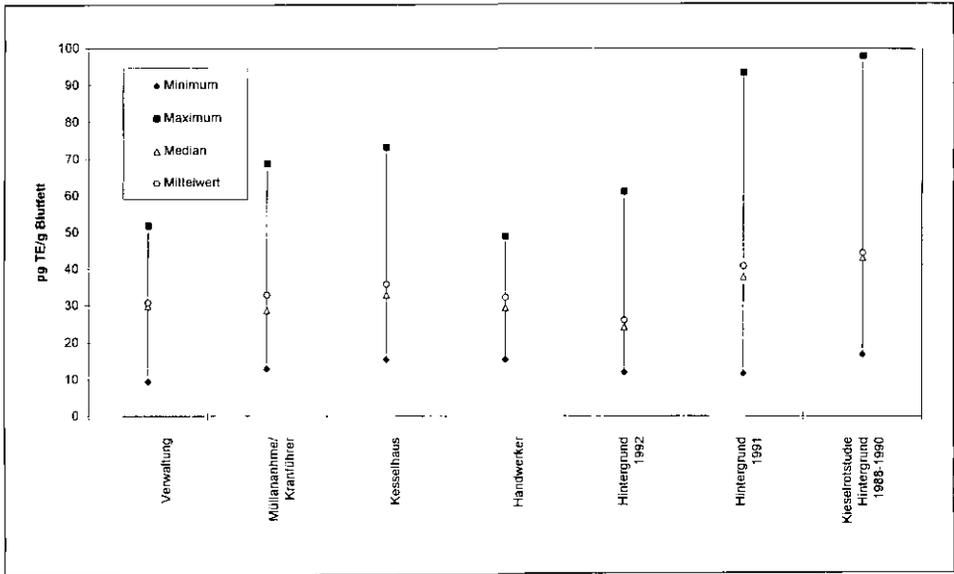
Untersuchungen im biologischen Material

Die auf der Basis der Untersuchungen ermittelten Toxizitätsäquivalente nach NATO/CCMS [93] sind in der Tabelle 26 sowie graphisch in Abbildung 13 (siehe Seite 100) dargestellt.

Die Abbildung 13 zeigt, daß Schwankungsbreiten, Medianwerte und arithmetische Mittelwerte etwas höher liegen als die in [90] vorgestellte Hintergrundbelastung der ERGO-Studie aus dem Jahr 1992. Hierbei ist jedoch zu berücksichtigen, daß mit 44 Personen nur ein relativ kleines Kollektiv zur Verfügung stand und dieses mit einem mittleren Alter von 37 Jahren deutlich jünger war als das untersuchte Personal in Müllverbrennungsanlagen. Berücksichtigt man daher die Altersabhängigkeit von Dioxin- und Furan-Konzentrationen in Humanproben, deren Zunahme in der Literatur mit 0,4 pg TE/g_{Blutfett} bis 0,8 pg TE/g_{Blutfett} pro Jahr [95 bis 98] angegeben wird, ist der Unterschied nicht mehr erheblich. Der Vergleich der Beschäftigtengruppen in der Müllverbrennungsanlage untereinander zeigt einen leichten Anstieg der Mittelwerte von Handwerkern im Vergleich zu den anderen Beschäftigungsgruppen. Den niedrigsten Mittelwert verzeichnen die Mitarbeiter der Verwaltung.

Tabelle 30 (siehe Seite 102 f.) verdeutlicht die Ergebnisse der Untersuchungen, aufgeschlüsselt nach einzelnen Beschäftigungsgruppen und Dioxin- und Furan-Kongeneren im Vergleich zur Hintergrundbelastung (siehe Tabelle 31 auf Seite 104 f.). Insgesamt ist festzustellen, daß — wie die Darstellung der Toxizitätsäquivalente erwarten läßt — die

Abbildung 13:
Graphische Darstellung der Schwankungsbreiten, Medianwerte und Mittelwerte (arithm.) der Bluffettanalysen



Werte der einzelnen Kongeneren insgesamt etwas höher sind als die in [90] dokumentierte Hintergrundbelastung.

Abweichungen sind bei den Hepta-CDD und Octa-CDD in der Gruppe der Müllannehmer und Kranführer zu verzeichnen. Die Kongeneren sind deutlich erhöht im Vergleich zu allen Hintergrundbelastungen. Grund für diese Abweichungen sind hohe Werte bei einem der zehn Probanden. Es handelt sich um

einen Mitarbeiter, der nach eigenen Angaben bei früheren Arbeiten regelmäßigen Kontakt mit Filterstäuben hatte. Da die Messungen bei der E-Filterstaubverladung in der betroffenen Anlage im Vergleich zu den anderen Kongeneren ein höheres Vorkommen von Hepta-CDD und Octa-CDD aufzeigen, ist ein Bezug zum Arbeitsplatz nicht auszuschließen, wenngleich Octa-CDD auch in der Außenluft und im Bereich der Müllannahme als markantes Kongener zu erkennen

ist. Eine kausale Beziehung zum Arbeitsplatz läßt sich jedoch nicht herstellen, da auch bei der Ehefrau des Probanden ein ähnliches Kongeneren-Muster festgestellt wurde und so eine Einwirkung im privaten Bereich nicht auszuschließen ist. Da 1,2,3,4,6,7,8-Cl₇-DD und 1,2,3,4,6,7,8,9-Cl₈-DD gemäß den Toxizitätsäquivalenzfaktoren als Kongeneren geringerer Toxizität eingestuft sind, haben sie aufgrund der niedrigen Faktoren nur einen geringen Einfluß auf die Berechnung des Toxizitätsäquivalentes für den Probanden. Insofern zeigt die Übersicht der Toxizitätsäquivalenzfaktoren der Müllannehmer und Kranführer keine besondere Auffälligkeit.

Eine weitere Abweichung ist bei einem Mitarbeiter der Gruppe des Kesselhauspersonals festzustellen, bei dem 1,2,3,4,6,7,8-Cl₇-DF und 1,2,3,4,6,7,8,9-Cl₈-DF im Vergleich zur Hintergrundbelastung erhöht sind. Die bezeichneten Kongeneren sind jedoch in den Meßwertprofilen der betroffenen Anlage, hier insbesondere im Kesselhaus [86], von geringerer Bedeutung, so daß auch hier ein eindeutiger Bezug zum Arbeitsplatz nicht herzustellen ist. Da es sich wiederum um Kongeneren geringerer Toxizität handelt, haben die Abweichungen keinen Einfluß auf das Toxizitätsäquivalent.

Bei der Gruppe der Handwerker sind einzelne Hexa- und Heptachlor-Furan-Kongeneren im Mittelwert etwas erhöht im Vergleich zur Hintergrundbelastung, wobei 1,2,3,4,6,7,8-Cl₇-DF die deutlichste Abweichung zeigt. Ursache ist wiederum ein hoher Wert bei einem Probanden, wobei auch in diesem Fall das Kongener in der Raumluft und im Filterstaub der betroffenen Anlage von nachrangiger Bedeutung ist.

Fazit

Mit einer Überschreitung des Grenzwertes für Dioxine und Furane ist in den Arbeitsbereichen

- Müllannahme
- Kranführerkanzel
- Leitstand
- Kesselhaus (Überwachung und Kontrolle)

nicht zu rechnen.

Im Bereich der Elektrofilterstaubverladung wurden ebenfalls keine Überschreitungen des Grenzwertes für Dioxine und Furane festgestellt. Im Störfall oder bei unsachgemäßer Reinigung der Verladeeinrichtung des E-Filterstaubes wurde eine Konzentration bis zur Hälfte des

14 Arbeitsplatz-Meßwerte

Tabelle 30:
Übersicht über die Blutfettbelastung der verschiedenen Beschäftigungsgruppen
in Müllverbrennungsanlagen

Beschäftigungsgruppe	Verwaltungspersonal		
Probandenzahl	11		
PCDD/PCDF	Konzentration [pg/g _{Blutfett}]		
	Mittelwert	Median	Bereich
2,3,7,8-Tetra-CDD	3,34	3,30	1,10 - 5,60
1,2,3,7,8-Penta-CDD	8,71	8,20	2,40 - 15,50
1,2,3,4,7,8-Hexa-CDD	10,20	9,70	5,80 - 18,90
1,2,3,6,7,8-Hexa-CDD	37,73	36,10	21,90 - 59,60
1,2,3,7,8,9-Hexa-CDD	6,71	5,90	3,40 - 15,80
Summe Hexa-CDD	54,64	50,50	31,10 - 81,50
1,2,3,4,6,7,8-Hepta-CDD	58,35	48,50	18,30 - 127,80
1,2,3,4,6,7,8,9-Octa-CDD	430,66	414,00	294,00 - 679,30
2,3,7,8-Tetra-CDF	2,51	2,30	1,70 - 3,80
1,2,3,7,8-Penta-CDF	0,85	0,50	0,00 - 2,40
2,3,4,7,8-Penta-CDF	26,97	24,00	4,30 - 45,90
Summe Penta-CDF	27,82	25,30	4,30 - 48,00
1,2,3,4,7,8-Hexa-CDF	12,00	9,70	5,10 - 19,20
1,2,3,6,7,8-Hexa-CDF	9,55	8,60	3,90 - 19,10
1,2,3,7,8,9-Hexa-CDF	0,00	0,00	0,00 - 0,00
2,3,4,6,7,8-Hexa-CDF	3,32	2,90	1,00 - 8,70
Summe Hexa-CDF	24,86	22,90	10,00 - 46,70
1,2,3,4,6,7,8-Hepta-CDF	20,48	16,20	9,50 - 53,10
1,2,3,4,7,8,9-Hepta-CDF	0,54	0,00	0,00 - 1,70
Summe Hepta-CDF	21,02	17,50	9,50 - 53,10
1,2,3,4,6,7,8,9-Octa-CDF	2,95	2,50	1,80 - 5,80
Summe PCDD	555,69	549,90	346,90 - 888,00
Summe PCDF	79,16	76,30	28,20 - 143,00
Summe PCDD/PCDF	634,85	630,80	375,10 - 1 017,80
TE (NATO/CCMS)	30,65	29,66	9,32 - 51,73
TE (BGA/UBA)	16,42	17,13	6,64 - 27,28

Müllannehmer/Kranführer			Kesselhauspersonal			Handwerker		
10			23			15		
Konzentration [pg/g _{Blut}]			Konzentration [pg/g _{Blut}]			Konzentration [pg/g _{Blut}]		
Mittelwert	Median	Bereich	Mittelwert	Median	Bereich	Mittelwert	Median	Bereich
3,33	3,05	1,80 - 6,20	3,58	3,40	1,80 - 7,30	3,63	3,20	1,70 - 7,10
9,35	8,95	5,30 - 15,40	9,43	8,30	3,60 - 20,70	10,04	9,50	4,60 - 17,30
11,40	11,85	4,60 - 16,70	11,70	10,20	4,20 - 22,10	12,79	11,30	3,90 - 23,40
45,24	39,95	21,40 - 65,10	40,56	40,50	7,00 - 74,80	44,63	42,40	20,50 - 69,10
7,43	6,35	3,20 - 15,70	7,19	6,80	2,30 - 13,10	8,05	7,60	2,30 - 16,60
64,07	58,30	29,20 - 92,80	59,45	56,70	14,70 - 108,30	65,47	63,20	28,60 - 107,90
159,78	60,15	28,60 - 1054,10	66,45	61,70	19,20 - 155,00	78,57	67,30	16,40 - 146,10
939,23	537,15	258,40 - 4312,40	544,80	528,30	179,80 - 1195,70	520,34	540,10	211,70 - 909,60
2,56	2,40	0,50 - 5,00	2,38	2,50	0,50 - 3,80	2,95	2,50	0,50 - 5,80
0,82	0,50	0,00 - 3,30	0,86	1,00	0,00 - 2,00	1,53	1,40	0,00 - 3,80
24,13	23,15	11,20 - 37,50	27,76	22,40	6,60 - 74,00	30,03	27,70	13,10 - 68,70
24,95	23,65	11,20 - 40,80	28,61	23,80	6,60 - 75,00	31,56	28,20	14,30 - 71,20
12,71	12,35	6,30 - 20,60	14,07	12,20	6,90 - 24,60	16,57	13,90	4,80 - 44,10
9,82	9,25	5,30 - 18,10	11,73	9,90	4,80 - 30,50	13,77	11,70	4,50 - 36,90
0,00	0,00	0,00 - 0,00	0,00	0,00	0,00 - 0,00	0,14	0,00	0,00 - 2,10
2,90	2,90	0,00 - 5,30	4,10	3,70	1,30 - 9,80	5,24	4,60	1,00 - 14,80
25,43	25,25	13,20 - 44,00	29,90	26,70	14,40 - 63,20	35,71	29,90	10,30 - 95,80
21,48	21,05	13,00 - 28,40	26,53	19,60	10,20 - 140,70	31,20	26,40	13,40 - 110,10
0,59	0,40	0,00 - 2,10	0,60	0,50	0,00 - 2,70	0,75	0,70	0,00 - 2,40
22,07	21,05	14,90 - 28,40	27,13	20,10	10,20 - 140,70	31,95	26,40	15,20 - 110,10
3,18	2,50	2,50 - 5,90	8,35	2,50	1,80 - 113,50	2,81	2,50	2,20 - 5,00
1175,76	666,45	323,30 - 5471,50	683,72	676,00	231,70 - 1447,20	678,05	693,80	263,00 - 1167,90
78,19	81,15	43,70 - 105,70	96,37	81,10	35,50 - 356,30	104,98	93,10	48,60 - 287,10
1253,95	738,20	367,00 - 5554,10	780,08	793,00	279,40 - 1564,30	783,03	770,70	311,60 - 1314,20
32,08	29,22	15,18 - 48,74	32,88	28,16	12,81 - 68,10	35,78	32,94	15,42 - 73,3
18,73	16,84	8,58 - 33,7	18,04	16,93	8,42 - 33,44	19,83	18,0	8,28 - 39,03

Tabelle 31:
Übersicht über verschiedene veröffentlichte „Hintergrund“-Belastungen im Blutfett

Autor	Pöpke [88]		
Jahr	1992		
Probandenzahl	44		
PCDD/PCDF	Konzentration [pg/g _{Blut} fett]		
	Mittelwert	Median	Bereich
2,3,7,8-Tetra-CDD	3,68	3,30	1,00 - 8,80
1,2,3,7,8-Penta-CDD	8,27	7,70	2,80 - 20,80
1,2,3,4,7,8-Hexa-CDD	10,18	8,95	3,60 - 19,40
1,2,3,6,7,8-Hexa-CDD	35,53	30,70	7,50 - 99,00
1,2,3,7,8,9-Hexa-CDD	5,89	5,60	1,80 - 15,80
Summe Hexa-CDD	51,59	46,75	13,90 - 125,20
1,2,3,4,6,7,8-Hepta-CDD	56,65	48,60	16,70 - 159,40
1,2,3,4,6,7,8,9-Octa-CDD	461,53	417,65	122,90 - 1 266,70
2,3,7,8-Tetra-CDF	2,14	2,05	1,20 - 3,80
1,2,3,7,8-Penta-CDF	0,40	0,00	0,00 - 2,50
2,3,4,7,8-Penta-CDF	18,83	16,25	6,80 - 48,20
Summe Penta-CDF	19,23	17,45	6,80 - 50,20
1,2,3,4,7,8-Hexa-CDF	10,93	9,65	4,40 - 24,50
1,2,3,6,7,8-Hexa-CDF	7,78	7,00	3,10 - 20,70
1,2,3,7,8,9-Hexa-CDF	0,03	0,00	0,00 - 1,20
2,3,4,6,7,8-Hexa-CDF	2,85	2,40	0,00 - 9,90
Summe Hexa-CDF	21,59	19,75	7,90 - 49,40
1,2,3,4,6,7,8-Hepta-CDF	18,95	17,60	8,50 - 38,40
1,2,3,4,7,8,9-Hepta-CDF	0,40	0,00	0,00 - 2,40
Summe Hepta-CDF	19,35	18,05	8,50 - 38,40
1,2,3,4,6,7,8,9-Octa-CDF	3,95	3,05	0,00 - 14,80
Summe PCDD	581,73	547,4	182,1 - 1 526,6
Summe PCDF	66,25	65,75	32,2 - 141,5
Summe PCDD/PCDF	647,98	607,8	235 - 1 634,6
I-TEQ (NATO/CCMS)	26,01	24,09	11,98 - 60,97
TEC (BGA/UBA)	15,19	14,43	7,44 - 33,47

nn: nicht nachweisbar

Kieselrotstudie [89]			Päpke		
1991			1991		
56			102		
Konzentration [$\mu\text{g/g}_{\text{Blutfein}}$]			Konzentration [$\mu\text{g/g}_{\text{Blutfein}}$]		
Mittelwert	Median	Bereich	Mittelwert	Median	Bereich
4,5	4,5	nn - 12,0	3,6	3,2	0,6 - 9,1
17,3	16,0	6,7 - 43,0	13,8	13,0	2,1 - 39,0
16,9	16,2	3,6 - 38,0	10,9	9,9	1,0 - 33,0
54,5	54,0	18,0 - 110,0	54,6	50,0	15,0 - 124,0
11,4	11,0	4,7 - 23,0	10,6	8,2	0,5 - 71,0
84,5	84,0	34,0 - 170,0	78,9	71,8	21,0 - 252,0
98,3	92,6	30,0 - 210,0	92,4	80,0	19,0 - 280,0
565,0	525,0	180,0 - 1 100,0	610,3	549,0	145,0 - 1 524,0
4,2	3,7	nn - 12,0	2,3	2,0	0,5 - 6,7
1,4	0,9	nn - 4,4	2,0	1,4	0,5 - 7,1
34,5	31,0	11,0 - 91,0	37,0	33,5	6,3 - 99,0
36,6	33,5	11,0 - 91,0	38,1	33,4	6,8 - 99,5
13,9	13,0	4,0 - 34,0	15,4	13,0	3,6 - 49,0
15,9	15,3	6,6 - 33,0	13,3	11,0	2,7 - 53,0
0,5	nn	nn - 4,7	1,7	1,5	0,5 - 9,4
4,5	4,4	nn - 7,9	4,3	3,5	0,5 - 14,0
35,2	35,0	15,0 - 72,0	34,1	29,5	8,3 - 91,5
22,4	21,4	10,0 - 66,0	23,4	21,0	4,8 - 55,0
0,4	nn	nn - 4,2	1,5	1,3	0,5 - 4,0
23,3	22,0	10,0 - 66,0	24,5	22,0	5,4 - 57,1
3,5	nn	nn - 71,0	4,2	3,1	1,0 - 15,0
779,0	775,0	339,0 - 1 430,0	798,0	703,0	221,3 - 1 983,0
103,0	99,3	41,0 - 227,0	96,7	91,0	27,4 - 191,5
882,0	879,0	394,0 - 1 660,0	894,7	836,3	268,7 - 2 134,0
44,4	43,0	16,9 - 98,0	40,8	37,8	11,6 - 93,5
23,9	23,4	9,1 - 48,9	21,7	20,8	7,0 - 43,9

nn: nicht nachweisbar

Grenzwertes ermittelt. Bei Reinigungs- und Instandhaltungsarbeiten im Bereich des Kessels sowie der Rauchgaszüge und der ersten Staubabscheidung (Elektrofilter) ist mit deutlichen Grenzwertüberschreitungen zu rechnen. Aus den durchgeführten Messungen ist erkennbar, daß die partikulären Dioxine und Furane überwiegen, so daß Staubminderungsmaßnahmen auch zu einer Reduzierung der Belastung der Beschäftigten durch Dioxine und Furane führen. Da die Müllverbrennungsanlagen hinsichtlich ihrer Gesamtkonstruktion Unikate darstellen, sind allgemeine Aussagen über durchzuführende technische Maßnahmen nicht möglich, sondern diese müssen auf den Einzelfall angepaßt werden. Die Rangfolge der Schutzmaßnahmen ist dabei zu beachten. Das heißt, daß zuerst verfahrenstechnische Maßnahmen zur Expositionsminimierung zu ergreifen sind, bevor *lüftungstechnische Maßnahmen* (Erfassung, Abführung, Abscheidung) anzuwenden sind. Die Verwendung persönlicher Schutzausrüstung sollte auf das absolut notwendige Mindestmaß beschränkt bleiben.

Letztlich dürfte jedoch in vielen Fällen, insbesondere bei Reinigungsarbeiten in geschlossenen Anlagen, trotz Anwendung technischer Schutzmaßnahmen das Tragen von persönlicher Schutzausrüstung zwingend erforderlich sein.

14.2 Aluminiumrecycling

In einem thermischen Prozeß (Schmelzvorgang) werden Aluminiumschrotte verschiedener Form in wiederverwertbares Aluminium und Aluminiumlegierungen überführt. Zum Einsatz kommen Späne, stückiges Material (Bleche, Profile, Schredder, Gußteile, Kreislaufmaterial aus dem Druckgußbereich, Steiger, Angüsse, Rohre, Drähte, Folien usw.) und Mahlgut von Krätzemühlen und Schlackenaufbereitungsanlagen. Die Späne sind in den meisten Fällen mit Kühlschmierstoffen behaftet, die vor dem Einschmelzprozeß durch thermische — *das ist die Regel* — oder durch physikalische Behandlung entfernt werden müssen. Die stückigen Materialien können lackiert oder unlackiert, sie können auch mit Kunststoff, Gummi oder Ölen behaftet sein.

Beim Aluminiumrecycling im Trommelofen (drehbarer Ofen) werden Abdecksalze — zur Fernhaltung des Sauerstoffs vom Aluminium — und zur Bindung der Verunreinigung größere Mengen Natriumchlorid und Kaliumchlorid zuchargiert. Die Wiedergewinnung von Aluminium aus Schrott erfolgt in allen Betrieben nach der prinzipiell gleichen Methode. Zur Bindung saurer Bestandteile findet häufig eine Eindüsung von Kalk in die Rauchgasführung statt, um damit die *Schornsteinemissionen so gering wie*

möglich zu halten. Dies führt allerdings dazu, daß die Konzentrationen an Dioxinen und Furanen im Filterstaub nicht mit denen des Staubes der Schmelzhalle identisch sein können.

Um die Transportwege zwischen den einzelnen Fertigungsschritten möglichst gering zu halten, sind in der Schmelzhalle neben den Schmelzöfen (Trommelöfen) noch Konverter und Gießplätze untergebracht. Häufig werden im vorderen Teil der Halle die Rohstoffe gelagert; im mittleren Hallenbereich befinden sich Trommelschmelzöfen, danach folgen die Konverter und schließlich die Gießplätze. Der hintere Hallenbereich dient der Lagerung und dem Versand der recycelten Metalle. Das Schmelzen der Aluminiumschrotte erfolgt in Trommelschmelzöfen, und das Auflegieren und die Feinreinigung der Schmelze werden in Konvertern durchgeführt. Dabei ergibt sich folgender Arbeitsablauf:

□ Sollen Aluminiumspäne recycelt werden, die mit Kühlschmierstoffen behaftet sind, müssen diese vorher weitestgehend von diesen Anhaftungen befreit werden. In den häufigsten Fällen wird dies durch eine thermische Behandlung der Späne in einem Drehtrommelofen erreicht. Hierzu wandern die Späne kontinuierlich durch den erhitzten Drehtrommelofen, wobei das Wasser verdampft und die Öle verbrennen.

□ Die Trommelöfen werden mit Aluminiumschrott und Salz (bestehend aus 66 % Natriumchlorid und 34 % Kaliumchlorid) gefüllt. Die Befüllzeit des Ofens ist von Betrieb zu Betrieb unterschiedlich. Sie kann relativ schnell erfolgen oder sich über die gesamte Ofenreisezeit erstrecken. Unter der Ofenreisezeit wird die Zeitspanne verstanden, die zwischen der ersten Befüllung des Schmelzofens und dem Beginn der zweiten verstreicht. In dieser Zeit werden die Einsatzmaterialien in den Ofen gegeben, von Zeit zu Zeit wird die Schmelze manuell oder mit Hilfe eines entsprechend ausgestatteten Gabelstaplers und eines langen Rührstabes durchmischt, in gewissen Zeitabständen die oben auf der Schmelze aufschwimmende Schlacke manuell mit einem Schaber abgezogen, Proben werden der Schmelze entnommen, die Schmelze wird in untergestellte Behältnisse oder in Schmelzrinnen abgestochen und schließlich die Schlacke abgelassen. Die Schmelzdauer bei einer Temperatur von 700 bis 800 Grad Celsius liegt bei sechs oder mehr Stunden.

□ Je nach der gewünschten Legierungsart werden Silicium, Kupfer, Nickel und andere Metalle der Schmelze zugesetzt. Das kann im Trommelschmelzofen oder im Konverter erfolgen. In der Regel wird die Legierungsfeineinstellung im Konverter vorgenommen.

- Die Überführung der Schmelze vom Schmelztrommelofen in den Konverter kann über Schmelzrinnen oder mittels Gießpfannen erfolgen.
- Auflegieren der Schmelze im Konverter mit Kupfer, Magnesium, Titanvorlegierung bzw. Manganvorlegierungen bei 750 bis 900 Grad Celsius
- Reinigen der Schmelze im Konverter durch Einblasen von Stickstoff und Chlor
- Abgießen der Schmelze aus dem Konverter in barren- oder masselförmige Gußformen
- Leeren der Gußformen und Stapeln der Barren und Masseln auf Paletten

14.2.1 Meßorte und Expositionsverhältnisse

In acht Betrieben wurden an 20 Meßstellen 23 Luftproben gezogen. Daraus resultierten 23 Summenmeßwerte. Von vier Luftproben wurden die partikelgebundenen und die in der Dampfphase auftretenden Dioxine und Furane separat ermittelt. Gemessen wurde im Bereich der Trommelschmelzöfen, der Spänetrocknung, der Krätze- und Schlackenaufbereitung (Mahlwerke), der Filterstaubbefüllanlagen und in nicht besonders exponierten Bereichen der Halle. Zur Expositionsdauer in den einzelnen Bereichen siehe Tabelle 32.

Der Schmelz- und Gießbetrieb erfolgt in der Regel dreischichtig, wobei an jedem Ofen und an jedem Konverter je ein Werker tätig ist. Die Trommelschmelzöfen und die Konverter sind an anlagenbezogenen Absaugungen mit einer Absaugleistung von 30 000 m³/h und mehr angeschlossen. Über der Chargieröffnung der Trommelschmelzöfen sind Absaugtrichter installiert. Für die Arbeitsplätze ist eine natürliche Be- und Entlüftung durch geöffnete Tore, Türen und Fenster gegeben. Sie wird durch die technische Absaugung an den Schmelzöfen unterstützt.

Trommelschmelzofen

- Befüllung des Trommelschmelzofens mit Aluminiumschrott und Salz mittels einer Chargiereinrichtung. Bei der Chargiereinrichtung handelt es sich um eine bewegliche schienengeführte Schüttelwanne, in die Einsatzmaterialien mit einem Gabelstapler eingebracht werden. Über der Chargieröffnung der Trommelschmelzöfen sind Absaugtrichter installiert.
- Überwachung des Schmelzprozesses
- Das Abziehen der Schlacke auf der Aluminiumschmelze kann mit einem langstieligen Schaber entweder manuell oder mittels eines entsprechend ausgerüsteten Gabelstaplers erfolgen.

Tabelle 32:
Expositionsdauer gegenüber PCDD/PCDF beim Aluminiumrecycling

Bereich	mögliche Expositionsdauer [h]	
	minimal	maximal
Schmelzofen	4	Schicht
Spänetrocknung	2	4
Krätze-/Schlackenaufarbeitung	2	4
Filterstaubabfüllung	0,5	4
Hallenluft	Schicht	

- Durchrühren der Schmelze mit einem langen Stab, manuell oder mit einem Gabelstapler
- Anfertigen einer Schmelzprobe zur Laborkontrolle
- Abstich der Schmelze in untergestellte Gefäße oder in eine Gießrinne
- Überführung der Schmelze in den Konverter

Die Schmelzofenbediener sind erhöhten Raumlufttemperaturen ausgesetzt. In diesem Bereich ist davon auszugehen, daß der Anteil der dampfförmig auftretenden Dioxine und Furane nicht zu vernachlässigen ist.

Konverter

- Befüllung des Konverters mit der Aluminiumschmelze des Trommelschmelzofens
- Zusetzen der erforderlichen Legierungsbestandteile
- Reinigen der Schmelze durch Einblasen von Stickstoff und Chlor
- Abziehen der Krätze von der Oberfläche der Schmelze manuell mit einem langstieligen Schaber
- Entnahme einer Schmelzprobe zur Laborkontrolle

- Abstich der Schmelze
- Gießen der Schmelze in Barren oder Masseln

Spänetrocknung

Im Bereich der Spänetrocknung ist ebenfalls von einer erhöhten Raumlufttemperatur auszugehen, die allerdings unter der des Schmelzofenbereichs liegt. Gleichzeitig ist die Aufenthaltsdauer der Mitarbeiter im Bereich der Spänetrocknung deutlich geringer als im Bereich der Trommelschmelzöfen.

Aufarbeitung von Krätze und Schlacke

Beim Zerkleinern und Mahlen der Krätze und Schlackenbrocken kommt es insbesondere bei älteren Anlagen zu einer starken bzw. deutlichen Staubentwicklung, die die Hallenluft sichtbar belastet. Erfolgt die Zerkleinerung im Naßverfahren, ist eine Staubentwicklung nicht zu verzeichnen.

Filterstaubabfüllanlage

Meistens werden die Filterstäube direkt in Big-bags abgefüllt. Unter die Filterstaubsammeltrichter hängt man Säcke.

Wenn ein Sack gefüllt ist, wird der Trichter abgeschiebert, der Sack abgenommen, zugebunden und zur Entsorgung bereitgestellt. Ein leerer Sack ist anzuhängen und der Trichter zu öffnen.

Der Filterstaub kann aber auch zunächst in einem Staubsilo gesammelt werden, um diesen von Zeit zu Zeit diskontinuierlich in Big-bags abzufüllen. Hierzu wird der Filterstaub über eine Austragsschnecke und ein langes Rohr an untergestellte Big-bags transportiert. Während dieser Zeit steht ein Mitarbeiter in unmittelbarer Nähe, um den Vorgang zu steuern und zu überwachen. Er hat auch die gefüllten Säcke abzubinden und zur Entsorgung bereitzustellen. Für die Entleerung eines Silos werden zwei und mehr Stunden benötigt.

Im Bereich der Filterstaubabfüllanlagen halten sich die Beschäftigten üblicherweise nur kurzzeitig auf, um die Anlage zu kontrollieren oder gefüllte Big-bags durch leere zu ersetzen.

Raum

Um die Hintergrundbelastung in den Hallen zu erfassen, wurden an nicht besonders exponierten Stellen Raumluftmessungen vorgenommen.

14.2.2 Meßwerte

Die Messungen erfolgten bis auf zwei im Sommer und Herbst des Jahres 1992. Die Messungen im Rahmen des BIA-Meßprogramms wurden nach dem in Kapitel 10 beschriebenen Verfahren vorgenommen. Weitere Messungen, die im

Rahmen eines Sondermeßprogramms der Edel- und Unedelmetall-Berufsgenossenschaft durchgeführt wurden, erfolgten gemäß dem in 14.2.4 beschriebenen Verfahren.

Die Ergebnisse sind in der Tabelle 33 zusammengefaßt.

Tabelle 33:
Meßwerte Aluminiumrecycling

Betrieb/Bereich	1	2	3	4	5	6	7	8
	[pg TE/m ³]	[pg TE/m ³]	[pg TE/m ³]	[pg TE/m ³]	[pg TE/m ³]	[pg TE/m ³]	[pg TE/m ³]	[pg TE/m ³]
Trommelofen	22,6 ^{1**} 37,97 ^{2**}	8,2 ¹	21,52 ¹	1,0 ¹	17,16 ¹	10,96 ^{1**} 11,16 ^{2**}	10,32 ¹	10,4 ²
Spänetrocknung			8,6 ¹	0,96 ¹	22,78 ¹			
Krätze/Schlacke		4,7 ¹		3,3 ¹			1,26 ^{1*}	
Filterstaub- absackung	4,23 ¹		3,85 ¹		2,21 ¹	0,64 ^{1**} 6,09 ^{2**}		
Raum	51,09 ²						10,53 ¹	

¹ Messungen mit dem Meßsystem nach Abschnitt 14.2.4

² Messungen mit dem in Kapitel 10 beschriebenen Verfahren

* Die Schlackenaufbereitung bzw. Schlackenzerkleinerung erfolgte nach dem Naßaufschlußverfahren

** Parallelmessung (Edel- und Unedelmetall-Berufsgenossenschaft/BIA)

14.2.3 Diskussion der Meßwerte und Fazit

Bis auf eine Ausnahme liegen alle ermittelten Werte unter dem TRK-Wert von 50 pg TE/m³. Daß ausgerechnet

bei einer Raumluftmessung, die nicht in unmittelbarer Nähe von Dioxinquellen vorgenommen wurde, der höchste Meßwert festgestellt wurde, läßt sich erklären. Das Meßgerät war unbeabsichtigt an der Stelle plaziert worden, die in

einer deutlichen Luftströmung von den Trommelschmelzöfen zum Hallentor lag. Das simultan zur Dioxinmessung betriebene Meßgerät VC 25 zur Feststellung der Gesamtstaubkonzentration schaltete nach einigen Stunden wegen Filterbelegung ab. Gemessen wurde eine Gesamtstaubkonzentration von $3,4 \text{ mg/m}^3$. An den Trommelöfen dieses Betriebes lag der Wert für die Gesamtstaubkonzentration mit $2,87 \text{ mg/m}^3$ etwas niedriger. Analog hierzu wurde auch für Dioxine und Furane mit $38,0 \text{ pg TE/m}^3$ ein niedrigerer Wert gefunden.

Zwischen den Meßwerten, die an den Trommelöfen einerseits und den Filterstaubabsackanlagen andererseits ermittelt wurden, ist qualitativ eine Beziehung festzustellen. Hohe Werte am Trommelofen gehen einher mit relativ hohen Werten an der Filterstaubabfüllstation. Daß die Werte an der Filterstaubabfüllstation deutlich unter denen am Trommelofen liegen, erklärt sich mit der Reduzierung der Dioxin- und Furan-Konzentration im Filterstaub durch Eindüsung von Kalk in die Rauchgasführung zur Bindung saurer Bestandteile. Zum anderen ist die Tatsache zu berücksichtigen, daß ein Wechsel des Staubbehälters — in der Regel handelt es sich hierbei um einen Big-bag — während der Meßzeit entweder nicht oder nur einmal erfolgte, aber gerade bei dieser Tätigkeit am ehesten mit der

Freisetzung dioxin- und furanhaltigen Staubes zu rechnen ist.

Abweichend davon hat in Betrieb 3 ein Arbeitnehmer über mehrere Stunden lang den in einem Silo gesammelten Filterstaub in die Big-bags abgefüllt, wobei er geringfügig dem Filterstaub ausgesetzt war. Große Unterschiede wurden an den Spänetrocknungsanlagen gefunden. Als kleinster Wert wurden $0,96$ und als Maximal-Wert $22,78 \text{ pg TE/m}^3$ gemessen. Eine Klärung für die deutliche Streuung kann nicht gegeben werden, zumal die Zahl der Meßwerte zu gering ist.

Bei der Krätze- und Schlackenaufarbeitung sind relativ geringe Belastungen zu verzeichnen.

Bemerkenswert ist der hohe Raumluftwert von $10,58 \text{ pg TE/m}^3$, der im Betrieb 7 festgestellt wurde. Die Messung fand zwischen Schmelzbereich (Trommelschmelzöfen) und Gießerei an keiner besonders exponierten Stelle statt. Im Gegensatz zu Betrieb 1 befand sich hier die Meßstelle nicht in einem Bereich starker Luftbewegung. Deshalb kann dieser Wert durchaus als repräsentativer Raumluftwert für diesen Betrieb betrachtet werden. Er ist nahezu identisch mit dem am Schmelzofen gefundenen Wert. In Tabelle 34 ist dargestellt, mit welchen Anteilen Partikel- und Dampfphase zur Gesamtkonzentration der Dioxine und

Furane in der Luft beitragen. Außerdem ist daraus zu entnehmen, mit welchem Prozentanteil die Dampfphase an der Gesamtkonzentration beteiligt ist. Auf Grund der geringen Zahl an Meßwerten lassen sich keine eindeutigen Schlußfolgerungen ziehen. Bemerkenswert ist, daß der Dampfanteil bis zu 30 % an der Gesamtkonzentration betragen kann. Allerdings ist aus den wenigen Werten nicht zu erkennen, ob in örtlicher Nähe zur thermischen Dioxin- und Furan-Bildung der Anteil in der Dampfphase höher ist als in entfernteren Bereichen.

Kongeneren-Muster

Eine beispielhafte Kongeneren-Verteilung der Dioxine und Furane beim Aluminiumrecycling ist in Abbildung 14 (siehe Seite 114) dargestellt. Danach liegt die Konzentration des 2,3,7,8-Tetrachlordibenzodioxins zwischen 0,1 und 0,4 pg TE/m³. Bei den Dioxinen dominiert 1,2,3,7,8-Pentachlordibenzodioxin und bei den Furanen 2,3,4,7,8-Pentachlordibenzofuran. Das Ausmaß der Exposition wird überwiegend durch die Pentachlordibenzofurane bestimmt.

Tabelle 34:
Staubbelastung und „Dioxin- und Furan-Anteile“ in Partikel- und Dampfphase

	Gesamtstaub [mg/m ³]	partikuläre PCDD/PCDF [pg TE/m ³]	dampfförmige PCDD/PCDF [pg TE/m ³]	Summe PCDD/PCDF [pg TE/m ³]	prozentualer Dampfphasen- anteil an der Summenkonzentration [%]
Betrieb 1					
Trommelofen	2,87	36,7	1,27	37,97	3,34
Hallenluft	3,04	47,9	3,19	51,09	6,24
Betrieb 6					
Trommelofen	2,89	8,14	3,02	11,16	27,1
Filterstaub- absackung	0,27	4,18	1,91	6,09	31,5

Von dieser starken Dominanz werden jedoch auch Abweichungen registriert. In Abbildung 15 ist eine solche Abweichung dargestellt.

Fazit

Die Dioxinmeßkampagne der Edel- und Unedelmetall-Berufsgenossenschaft (Stuttgarter Dioxinmeßkampagne) und die vom BIA durchgeführten Messungen

belegen, daß in Aluminiumrecyclingbetrieben mit Dioxin- und Furan-Expositionen zu rechnen ist, die bis zum halben Grenzwert, in Einzelfällen auch darüber, reichen können. Die höchsten Werte werden am Trommelofen und an der Spänetrocknungsanlage gefunden. Demgegenüber sind die Expositionen bei der Krätze- bzw. Schlackenaufbereitung und Filterstaubabfüllung deutlich geringer. Besonders zu beachten sind die Raumluftmessungen. Sie zeigen

Abbildung 14:
Kongenerenverteilung, berechnet nach dem TE-Wert-Konzept, in der Raumluft eines Aluminiumrecyclingbetriebes

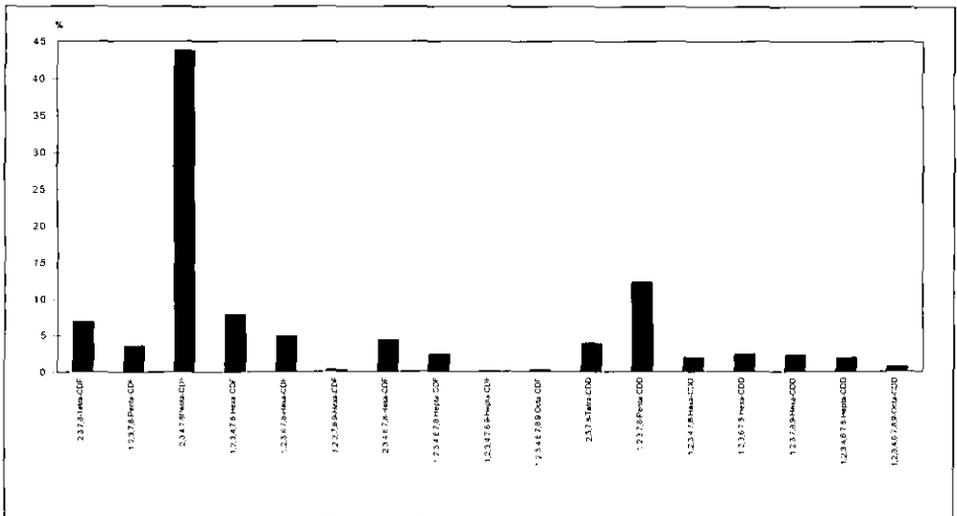
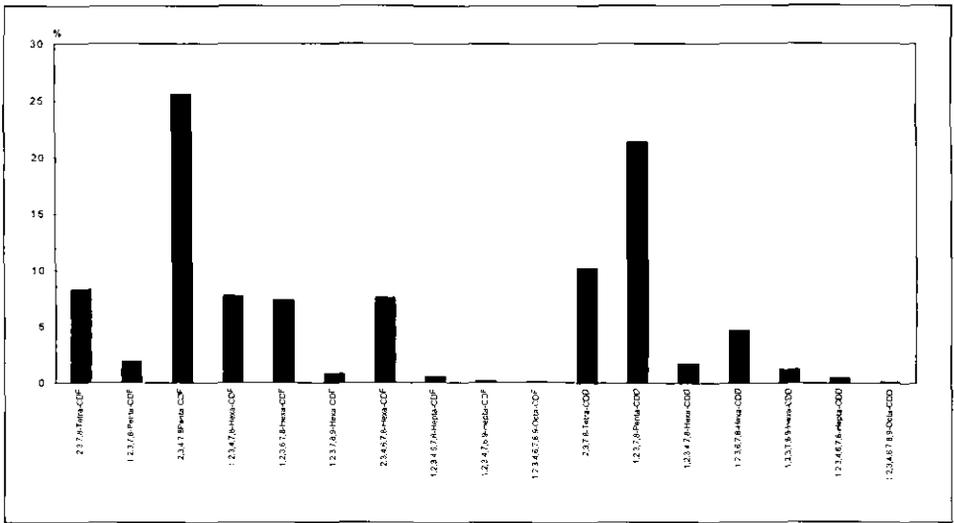


Abbildung 15:
Kongenerenverteilung, berechnet nach dem TE-Wert-Konzept,
am Trommelofen eines Aluminiumrecyclingbetriebes



deutlich, daß auch an nicht besonders exponierten Stellen mit beachtlichen Dioxin- und Furan-Konzentrationen zu rechnen ist.

Typische Kongeneren-Verteilungen, die Rückschlüsse auf die Art des recycelten Metalles zulassen, wurden nicht gefunden. Die Verteilungen belegen lediglich, daß das Ausmaß der Exposition durch die Furane bestimmt wird, und zwar von den pentahalogenierten Furanen.

14.2.4 Probenahme und Analytik von Dioxinen und Furanen im Rahmen des Sondermeßprogramms der Edel- und Unedelmetall-Berufsgenossenschaft

Bei einer Reihe von Messungen, die in den Abschnitten 14.2 und 14.3 vorgestellt werden, kam ein Probenahmesystem zum Einsatz, das von dem in Kapitel 10 beschriebenen abweicht. Es ist im folgenden beschrieben. Die mit

diesem System durchgeführten Messungen sind im vorliegenden Report mit gekennzeichnet.

Die meßtechnische Erfassung von Dioxinen und Furanen in der Luft an Arbeitsplätzen erfordert eine Nachweisgrenze im Femtogrammbereich pro Kubikmeter für die Einzelkomponenten. Neben der aufwendigen Analytik ist deshalb ein spezielles Probenahmesystem erforderlich. Zum Zeitpunkt der Entscheidung für die Durchführung der Stuttgarter Dioxinmeßkampagne — der ersten umfassenden Arbeitsplatzmessung auf Dioxine und Furane im Nichteisenmetall-Bereich — zur Bestimmung der Konzentration von Dioxinen und Furanen in der Luft am Arbeitsplatz gab es hierfür weder eine Meßvorschrift noch ein geeignetes Probenahmegerät. Die Meßvorschrift wurde vom Hauptverband der gewerblichen Berufsgenossenschaften als Gelbdruck („in der Erprobung“) erst im Januar 1991 herausgegeben. Danach hatte die Probenahme nach der Gesamtstaubdefinition zu erfolgen. Ein Manko in der Meßvorschrift war der ungenau beschriebene Probenahmekopf. Um die Probenahmebedingung zu erfüllen, wurde an das Meßinstitut¹⁾ die Forderung gestellt, die Dioxinmeßapparatur mit dem gleichen Meßkopf unter Wahrung

der Probenahmebedingung auszustatten, wie er bei der Gesamtstaubbestimmung verwendet wird, und außerdem zwischen dem dritten und vierten Polyurethan-Schaum ein Feinfilter zur Erfassung von Aerosolen einzubauen. Die in der ZH 1/120.47 [73] beschriebenen Analysenverfahren entwickelten sich aus den Meßverfahren für die Bereiche Immission und Emission, wie sie in den VDI-Richtlinien 3499 Blatt 1 bis 4 [99] beschrieben sind. In der Mehrzahl der Meßplätze kam die erwähnte Meßapparatur zum Einsatz.

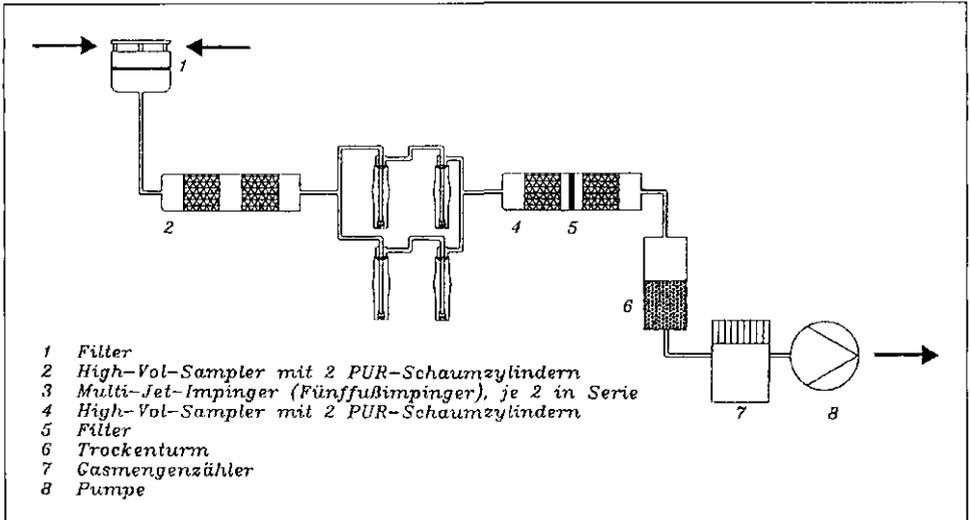
Probenahmeapparatur

In Anlehnung an die VDI-Richtlinie 3499 Blatt 4 (Vorentwurf) und an die Vorgaben der Edel- und Unedelmetall-Berufsgenossenschaft hat der TÜV Pfalz e.V. die in Abbildung 16 dargestellte Probenahmeapparatur entwickelt.

Die Probenahmeapparatur besteht aus einem Filtergehäuse, dem Sampling-train, der Gasuhr und einer Absaugpumpe. Die ersten beiden Komponenten sind in Glas ausgeführt. Dem Sampling-train ist ein Filter (Porenweite 8 μm) vorgeschaltet. Die Konstruktion des Filtergehäuses entspricht den Ansaugbedingungen einer Gesamtstaubprobenahme (VC 25). Die Luftansaugung erfolgt analog dem Gravikon VC 25 über einen horizontal an-

¹⁾ TÜV Pfalz e.V.

Abbildung 16:
Skizze Probenahmeapparatur



geordneten Ringspalt, wie er in der Vorschrift des Hauptverbandes der gewerblichen Berufsgenossenschaften [100] beschrieben ist. Der Sampling-train selbst besteht aus einem Polyurethan-Schaumbehälter, je zwei parallel geschalteten Impingern und einem nachgeschalteten Polyurethan-Schaumbehälter. Die Polyurethan-Schaumbehälter sind als High-Volume-Sampler (Nennweite 100 mm) ausgeführt und werden mit je zwei zylindrischen Polyurethan-Schaum-

blöcken bestückt, die durch Glasdorne in Position gehalten werden. Die Behälter bestehen aus zwei Hälften, die in der Mitte durch eine Flanschverbindung plus O-Ring zusammengehalten werden. Zur besseren Verteilung der Probenahmeluft wird vor den ersten Polyurethan-Schaublock eine Gasverteilerplatte aus Glas gesetzt, die eine möglichst gleichmäßige Verteilung des Luftstromes auf die Polyurethan-Schaublocke ermöglicht und Strahlenbildung im Block ver-

meiden soll. Benutzt wird ein offenzelliger TDI-Polyether-Weichschaum¹⁾ (TDI = Toluylendiisocyanat) mit einer Dichte von 33 g/l und einer definierten Porosität, die einem Gegendruck von 0,20 mbar äquivalent sein muß.

Hinter dem ersten Polyurethan-Schaumbehälter wird der Volumenstrom auf zwei parallel geschaltete High-Volume-Impinger aufgeteilt, die als Fünffuß-Impinger (Multi-Jet-Impinger) gearbeitet sind. Um einen definierten und immer gleichbleibenden Abstand von Düsenaustritt und Aufprallfläche zu garantieren, wurde ein Prallteller mit einem bestimmten Abstand angeschweißt.

Die Multi-Jet-Impinger arbeiten erst ab 2,5 bis 4 m³/h effektiv. Da die Probenahmeluft auf zwei parallele Ströme aufgeteilt wird, muß ein Mindestprobenahmenvolumen von 5 bis 8 m³/h durch den Sampling-train gezogen werden. Der maximale Probevolumendurchsatz dieses Sampling-trains beträgt 25 m³/h. Dadurch lassen sich die Probenahmezeiten erheblich verkürzen, ohne die Nachweisgrenzen zu verschlechtern. Die Impinger sind mit einem Kühlmantel versehen, der im Kreislauf mit Eiswasser versorgt wird. Dadurch wird ein Verlust

des Absorptionsmediums (Ethoxyethanol) selbst über eine Probenahmezeit von sechs bis acht Stunden minimiert. Nach Vereinigung des Gasstromes ist dem Vier-Multi-Jet-Impinger-System ein weiterer High-Volume-Sampler nachgeschaltet, der die Funktion eines „Polizeifilters“ besitzt. Zwischen die Polyurethan-Schaumblöcke drei und vier wird zusätzlich zur Adsorption eventuell entstandener Aerosole ein Filter (D = 100 mm; Porenweite 0,3 µm) plaziert.

Die gesamte Apparatur ist gut zu handhaben. Der Sampling-train (zwei High-Volume-Sampler und vier Impinger) ist fest in einem Aluminium-Transportkoffer installiert. Durch Vorarbeiten im Labor (Bestücken mit Polyurethan-Schaumblöcken, Zusammenbau des kompletten Sampling-trains) wird der Arbeitsaufwand an der Probenahmestelle minimiert. Ein weiterer Vorteil besteht darin, daß ein Spülen vor Ort nicht mehr erforderlich ist und eine damit verbundene Kontaminierungsgefahr nicht mehr aufreten kann. Nach der Probenahme verbleiben sämtliche Ad- und Absorptionsmedien (Polyurethan-Schaumblöcke in den High-Volume-Samplern und Ethoxyethanol in den Impingern) in der Apparatur. Diese wird mit Blindflanschen verschlossen und so ins Labor transportiert. Erst dort werden die einzelnen Medien entnommen, die Glasteile gespült, und ein Clean-up durchgeführt.

¹⁾ Zu beziehen von der Firma Klaus Ziemer GmbH, Pommernstr. 96, 68309 Mannheim

Vorbereitung der Probenahmeapparatur

Jedes Glasteil des Sampling-trains wird im Labor mit vier Lösemitteln in der Reihenfolge Dichlormethan, Toluol, Methanol und Aceton gespült. Die verwendeten Lösemittel müssen für die Ultraspurenanalyse geeignet sein und im Blindversuch kontrolliert werden. Die Polyurethan-Schaumblöcke werden in einer Soxhlet-Apparatur jeweils zwei bis drei Stunden mit den Lösemitteln Methanol, Dichlormethan, Toluol und Aceton extrahiert, wobei jedes Lösemittel drei- bis fünfmal gewechselt wird. Nach der Trocknung werden die Blöcke in die High-Volume-Sampler eingesetzt, die Apparatur wird komplett zusammengebaut und mit Blindflanschen verschlossen. Der erste Polyurethan-Schaum wird vor dem Einsetzen mit 1,2,3,4-Tetrachlor- $^{13}\text{C}_{12}$ -DD, gelöst in Toluol, gespült, um eine eventuelle Mobilisierung der Dioxin- und Furan-Verbindungen während der Probenahme und ihre Wanderung im Sampling-train zu kontrollieren bzw. abzuschätzen.

Ein Nachteil dieser Probenahmeapparatur gegenüber der vom BIA entwickelten ist die relativ große Sperrigkeit. Ihr Vorteil besteht dagegen darin, daß in kurzer Zeit ein großes Luftvolumen durchgezogen werden kann. Damit besteht auch die Möglichkeit, dioxinfrei-

setzende Tätigkeiten zu erfassen, die zeitlich eng begrenzt sind. Bei gleicher absoluter Nachweisgrenze der Analysemethoden gemäß ZH 1/120.47 — die inzwischen stark verbessert wurde — und der vom BIA beschriebenen Analytik müßte mit dem vom BIA entwickelten Probenahmekopf mindestens dreimal solange gemessen werden, um auf die gleiche relative Nachweisgrenze zu kommen. In der Praxis ist dies jedoch nicht immer möglich.

Probenahme

Zur Probenahme werden vor Ort lediglich die vier Einzelkomponenten Filtergehäuse, Sampling-train, Gasuhr und Pumpe zusammengebaut. Vor Beginn der Messung ist die komplette Apparatur auf Dichtigkeit zu prüfen. Während der Messung muß der Luftdurchsatz ständig kontrolliert und gegebenenfalls nachreguliert werden. Außerdem sind immer wieder Unterdruck und die Temperatur an der Gasuhr zu kontrollieren und zu notieren. Die Impinger werden mit Eiswasser im Kreislaufsystem gekühlt. Das System wird nach der Probenahme in seine vier Einzelkomponenten zerlegt, wobei das Filter aus dem Gehäuse entnommen und das Filtergehäuse intensiv mit Lösemittel gespült wird. Der restliche Sampling-train wird lediglich mit Blind-

flanschen verschlossen und so ins Labor transportiert, wo erst die Spülung der einzelnen Glasflaschen erfolgt. Das Filter und die Spüllösung des Filtergehäuses werden ebenfalls mit analysiert. Eine getrennte Analyse auf Dioxine und Furane in der staubförmigen und in der dampf-, gas- und aerosolförmigen Matrix ist möglich.

Probenaufarbeitung

Der Clean-up und die eigentliche Analyse sind in den anerkannten Analyseverfahren für krebserzeugende Arbeitsstoffe ZH 1/120.47 des Hauptverbandes der gewerblichen Berufsgenossenschaften im Detail beschrieben und können dort nachgelesen werden [73].

14.3 Messing-, Kupfer- und Edelmetallrecycling

Für das Messing-, Kupfer- und Edelmetallrecycling können folgende Öfen eingesetzt werden:

- Trommelöfen
- Tiegelöfen
- Rinnenöfen
- Kammeröfen
- Warmhalteöfen

Die Trommelschmelzöfen gleichen sehr den Schmelzöfen, die zum Aluminiumrecycling verwendet werden. Die Beheizung erfolgt direkt entweder mit Öl oder Gas unter Verwendung von Luft oder reinem Sauerstoff.

Tiegelöfen werden induktiv beheizt. Dadurch wird eine Badwällung bewirkt, die zu einer Baddurchmischung führt und Anbackungen verhindert. Der Einsatz von chloridhaltigen Schmelzbehandlungsmitteln ist beim Recycling von Kupfer und Messing nicht so verbreitet und nicht so zwingend notwendig wie beim Aluminiumrecycling, doch können sie in Einzelfällen, beispielsweise beim Stranggußverfahren, verwendet werden. Wie beim Aluminiumrecycling werden in einem thermischen Prozeß die entsprechenden Schrotte in wiederverwertbare Metallhalbzeuge überführt. Als Einsatzstoffe werden neben Masseln, Abfällen und Rücklaufmaterial auch ölhaltige Späne eingeschmolzen. Der Materialeinsatz kann wie folgt aussehen:

Kupferabfälle, Zinkmasseln, Bleimasseln, Vorlegierungen, Messingspäne, Messingabfälle, eigene Krätze, eigene Rücklauf- und Legierungszusätze wie Zinn, Aluminium, Neusilber, Nickel, Mangan usw.

Der Wareneinsatz im Bereich Edelmetallrecycling kann aus ausgedienten Erzeug-

nissen der Elektrotechnik bestehen, aus Feil- und Schleifspänen und Schleifstaub, Hydroxidschlämmen, Kehrriecht, Filmen sowie aus Papieren, Textilien und Schuhen, die mit Edelmetallen behaftet sind. Als Zuschlagstoffe sind Sand, Glas, Soda und Kohlenstaub üblich. Vor dem eigentlichen Schmelzprozeß werden Anhaftungen und Beimengungen aus organischem Material durch Veraschung entfernt.

Im folgenden wird das Arbeitsverfahren bei Verwendung von Rinnenöfen als Schmelzöfen beschrieben.

Die Beschickung mit stückigem Material erfolgt mehr oder weniger gleichmäßig verteilt auf eine Zeitdauer von $\frac{3}{4}$ der Verweildauer (beispielsweise). Beim Abgießen verbleibt immer ein gewisser Sumpf zurück. Zum Chargieren werden Rutschen verwendet, die mit einem Gabelstapler beschickt werden. Pro Ofen und Schicht ist eine Person erforderlich. Die Einstellung der Endlegierung erfolgt durch Zugabe der fehlenden Legierungsbestandteile. Der Schmelzvorgang kann mit oder ohne Zuschlagstoffe ablaufen. Die Zugabe von chloridhaltigen Salzen ist nicht erforderlich; sie werden jedoch zur Reinigung der Ofenwandung manchmal eingesetzt. Zuschlagstoffe können Glas und Borax sein. Zur Abdeckung der Schmelze können Holzkohle, Gra-

phit oder Kohlenstaub benutzt werden.

Die Öfen sind an anlagenbezogenen Absaugungen mit einer Absaugleistung von $30\ 000\ \text{m}^3/\text{h}$ und mehr angeschlossen. Über der Chargieröffnung sind Absaugtrichter installiert. Für die Arbeitsplätze ist eine natürliche Be- und Entlüftung durch geöffnete Tore, Türen und Fenster gegeben. Sie wird durch die technische Absaugung an den Schmelzöfen unterstützt.

14.3.1 Meßorte und Expositionsverhältnisse

In sechs Betrieben wurden an 16 Meßstellen 20 Summenmeßwerte ermittelt. Darunter sind vier Wertepaare, die aus Simultanmessungen mit den von BG 9/TÜV Pfalz und BIA entwickelten Probenahmeköpfen resultieren. Die gute Übereinstimmung ist unverkennbar.

Gemessen wurde in den Bereichen Schmelzöfen, Krätzeaufbereitung (Mahlvorgang), Filterstaubabfüllanlage, Holzkohlevorwärmstation, Stranggießen und an einer nicht besonders exponierten Stelle im Raum. Wie beim Aluminiumrecycling erfolgt auch hier der Schmelz- und Gießbetrieb in der Regel dreischichtig. Die Schmelzöfen und Krätzeaufbereitungsanlagen sind an anlagebezo-

gene Absaugungen angeschlossen, die in ihren Absaugleistungen mindestens mit denen vergleichbar sind, wie sie im Aluminiumrecycling zum Einsatz kommen. Zur Expositionsdauer in den einzelnen Bereichen siehe Tabelle 35.

Die Arbeitsabläufe an Krätzeaufbereitung und Filterstaubabfüllanlagen sind mit denen vergleichbar, wie sie im Abschnitt Aluminiumrecycling beschrieben sind. Bei der Filterstaubabfüllung gibt es einige Variationen. Neben der Abfüllung in Big-bags kann der Filterstaub auch in Eisenbahnwaggons gefüllt werden. Durch vorherige Wasserzugabe und Granulatbildung wird der Staubeentwicklung begegnet. Die Aufgabe des Arbeitnehmers in diesem Fall besteht in der Überwachung der

Anlage auf ordnungsgemäße Funktion und Säubern dieser Bereiche.

Beim Stranggießen können halogenhaltige Schmelzabdeckmittel zum Einsatz kommen.

14.3.2 Meßwerte

Die Messungen erfolgten bis auf eine Ausnahme im Sommer und Herbst des Jahres 1992 nach dem in Kapitel 10 beschriebenen Verfahren. Die Messungen, die im Rahmen des Sondermeßprogramms der Edel- und Unedelmetall-Berufsgenossenschaft durchgeführt wurden, erfolgten gemäß dem im Abschnitt 14.2.4 (Aluminiumrecycling) beschriebenen Verfahren. Die Meßwerte sind in Tabelle 36 zusammengefaßt. Bei

Tabelle 35:
Expositionsdauer gegenüber Dioxinen und Furanen beim Messing-, Kupfer- und Edelmetallrecycling

Bereich	mögliche Expositionsdauer [h]	
	minimal	maximal
Schmelzöfen	4	Schicht
Krätze-/Schlackenaufarbeitung	2	4
Filterstaubabfüllung	0,5	4
Holzkohlevorwärmstation	0,5	
Hallenluft	Schicht	

Tabelle 36:
Meßwerte im Bereich Messing-, Kupfer- und Edelmetallrecycling

Betrieb/ Bereich	1	2	3	4	5	6
	[pg TE/m ³]	[pg TE/m ³]	[pg TE/m ³]	[pg TE/m ³]	[pg TE/m ³]	[pg TE/m ³]
Schmelzöfen	2,88 ¹ 1,95 ^{1**} /1,69 ^{2**} 4,00 ^{1**} /4,76 ^{2**}	9,8 ¹	1,5 ¹	10,78 ¹	3,33 ^{1**} /3,66 ^{2**}	
Krätze		7,3 ¹		1,55 ¹	5,49 ^{1**} /4,85 ^{2**}	
Filterstaub- absackung		13,7 [*]	4,7 ¹		9,05 ¹	
Raum				3,08 ¹		
Holzkohlevor- wärmstation			1,7 ¹			
Stranggießen						1,49 ²

¹ Messungen mit dem Meßsystem nach Abschnitt 14.2.4

² Messungen mit dem in Kapitel 10 beschriebenen Verfahren

* Bei diesem Wert sind die Stäube einer benachbarten Filterstaubanlage miterfaßt worden, die dem Recycling anderer Metalle zuzuordnen sind

** Parallelmessungen (Edel- und Unedelmetall-Berufsgenossenschaft/BIA)

dem mit einem Stern gekennzeichneten Wert, der im Betrieb 2 ermittelt wurde, erfolgte die Messung in einem Raum, in dem es zwei Filterstaubausgänge gab. An einem Filterstaubausgang wurden die beim Kupferrecycling anfallenden Filterstäube ausgetragen, am anderen die Filterstäube, die beim Recycling anderer Metalle anfielen. Bei dem festgestellten Wert handelt es sich also um einen Mischwert.

14.3.3 Diskussion der Meßwerte und Fazit

Alle Meßwerte liegen deutlich unter dem Grenzwert von 50 pg TE/m³, mit zwei Ausnahmen sogar unter einem Zehntel dieses Wertes.

Es fallen die relativ hohen Werte im Bereich Filterstaubabfüllanlage auf. So werden in den Betrieben 2, 3 und 5 höhere

Werte gefunden als an den Schmelzöfen. Das könnte darauf zurückzuführen sein, daß beim Kupferrecycling die Zugabe von Kalk und damit eine Verdünnung des Filterstaubes entfällt. Ob das tatsächlich die Ursache ist, müßte noch geklärt werden. Bemerkenswert ist auch die Raumluftmessung im Betrieb 4 (Bereich Versand). Obwohl sich hier keine Dioxinquelle befindet und eine räumliche Trennung zum Schmelzbereich besteht, Konzentrationen also nur durch Verschleppen aus anderen Bereichen resultieren können, wurde hier ein höherer Wert gefunden als im Bereich Krätzeaufbereitung.

Interessant ist auch der Wert von 4,7 pg TE/m für den Bereich Filterstaubabfüllanlage im Betrieb 3, weil der Filterstaub vor dem Einfüllen in Container durch Wasserzugabe befeuchtet und dann pelletiert wird. Wie der Meßwert belegt, wird damit der Staubentwicklung entgegengewirkt.

Der Wert 1,7 pg TE/m³, der im Bereich der Holzkohlevorwärmstation des Betriebes 3 gemessen wurde, ist unter Vorbehalt zu sehen. Aus betriebstechnischen Gründen war es nicht möglich, in unmittelbarer Nähe zu messen. Andererseits halten sich die Arbeitnehmer an der Holzkohlevorwärmstation nur kurzfristig auf.

Kongeneren-Muster

Typische Kongeneren-Verteilungen der Dioxine und Furane sind in den Abbildungen 17 und 18 (siehe Seite 123 f.) wiedergegeben. Die Kongeneren-Verteilung im Edelmetallbereich ist damit dem Kongeneren-Muster im Aluminiumrecyclingbereich vergleichbar. Wie schon beim Aluminiumrecycling wird das Ausmaß der Exposition von den Furanen bestimmt, und zwar von den Penta-Furanen.

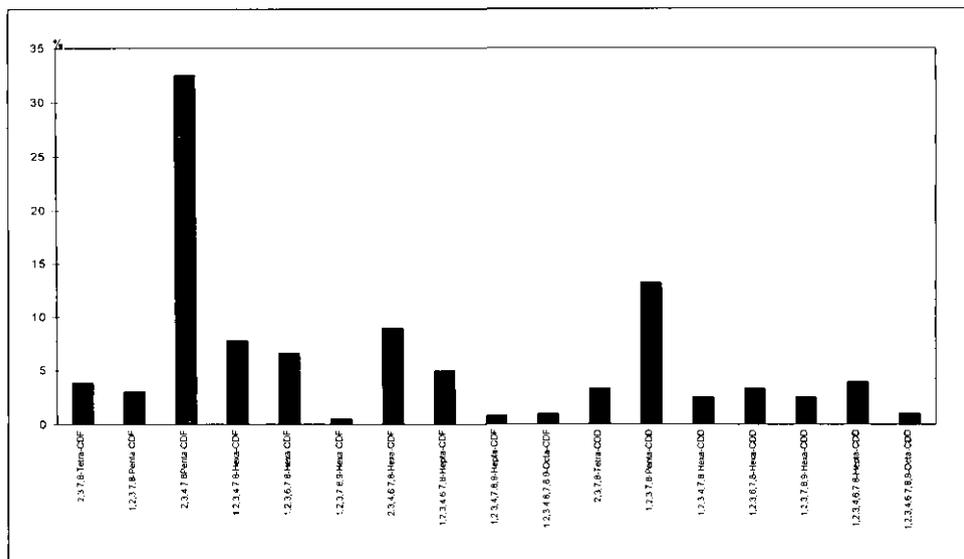
Fazit

Beim Kupfer- und Edelmetallrecycling werden die Spitzenwerte bei der Filterstaubabfüllung gefunden. In der Werteskala darunter folgen Schmelzöfen und Krätzeaufbereitungsanlagen. Insgesamt gesehen liegen die ermittelten Werte jedoch deutlich niedriger als beim Aluminiumrecycling. Typische Kongeneren-Verteilungen, die Rückschlüsse auf die Art des Metalles zulassen, wurden nicht gefunden.

14.4 Eisen und Stahl

Bereits im Abschnitt 5.2 und Kapitel 11 wurde kurz darauf hingewiesen, daß es im Bereich der Eisen- und Stahlindustrie eine Reihe verschiedener thermischer

Abbildung 17:
Kongeneren-Verteilung, berechnet nach dem TE-Wert-Konzept, in der Hallenluft im Bereich Versand

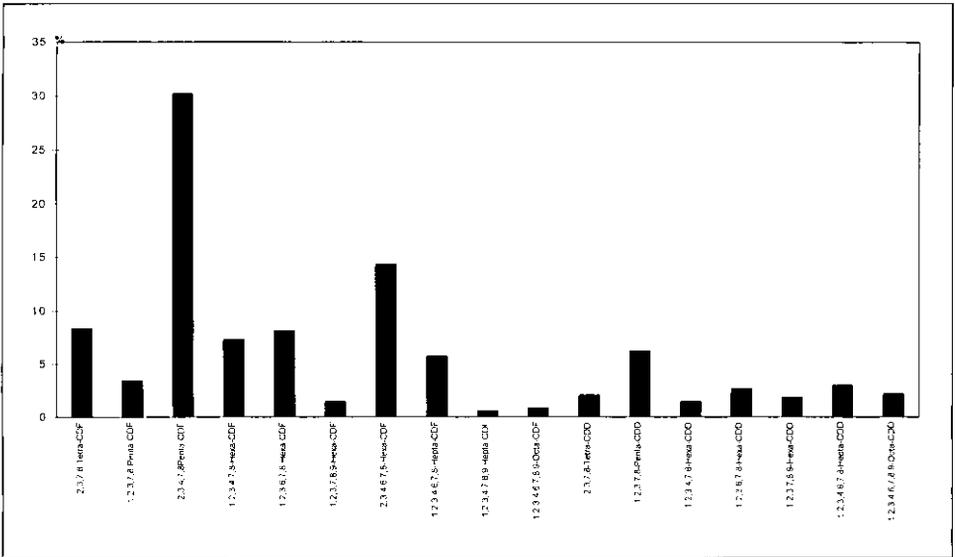


Quellen für Dioxine und Furane gibt. Einige Arbeitsbereiche sind im Meßprogramm Dioxine und Furane erfaßt worden. Dort wurden Untersuchungen unterschiedlichen Umfangs durchgeführt. Im einzelnen wurden folgende Anlagen bzw. Anlagenteile betrachtet:

- Filterstaub-Pelletierung
- Sinteranlage
(verschiedene Tätigkeiten)
- Einschmelzen von Schrott

In der Filterstaub-Pelletierung wird Staub aus der Filteranlage eines Hochofens und eines Elektrostahlwerkes unter Zugabe von Wasser zu Pellets gepreßt, die auf einer Monodeponie abgelagert werden. Die Sinteranlage ist Teil des Hochofenbetriebes. Dort wird als Vorstufe der Roheisenerzeugung Feinerz mit Koks und Kalk bei ca. 1200 °C zusammengebacken und anschließend gebrochen. Zusätzlich werden bestimmte hochwertige Kreislaufstoffe aus dem Bereich der Eisen- und Stahlindustrie einge-

Abbildung 18:
Kongeneren-Verteilung, berechnet nach dem TE-Wert-Konzept, an einem Schmelzofen für Messing



setzt. Hierbei handelt es sich je nach Genehmigung um Gichtgasstaub, ölfreien Zunder und Staub aus den Filtern der Sinteranlage (über diese Filter wird die Abluft und die Raumluft der Sinteranlage geführt). Für den Bereich der Sinteranlage wurden auch Blutfettuntersuchungen durchgeführt. Der dritte im Meßprogramm erfaßte Arbeitsbereich ist das Einschmelzen von Schrott, entweder in Netzfrequenzöfen oder im Kupolofen. Darüber hinaus wurden außerhalb des Meßpro-

grammes Dioxine und Furane noch Analysen von Balkenstaub und regenerierten Sanden aus Gießereien durchgeführt.

14.4.1 Meßorte und Expositionsverhältnisse

Im einzelnen wurden an folgenden Punkten Messungen der Dioxine und Furane in der Luft durchgeführt (siehe Tabelle 37).

Tabelle 37:
Dioxin- und Furan-Messungen in der Luft

Bereich	Meßort	Anzahl
Filterstaub-Pelletierung	Ausgabeschacht	1
Sinteranlage	Außenluft in Luv	1
	Leitwarten	2
	Sinterband-Ofenbühne	4
	Sinterband-Stachelbrecher	1
	Filteranlage	1
Einschmelzen von Schrott	Netzfrequenzofen-Ofenbühne	2
	Kupolofen-Ablaufrinne	1

Die Messungen in der Filterstaub-Pelletieranlage erfolgten am Ausgabetrichter. Bei dieser Stelle handelt es sich nicht um einen Dauerarbeitsplatz.

Die Messungen in der Sinteranlage sind nach Dauerarbeitsplätzen (Leitwarten) und vorübergehenden Arbeitsplätzen zu unterscheiden. Arbeitsplätze, an denen sich Mitarbeiter nur bei Wartung und Reparatur aufhalten, befinden sich im Elektrofilter und auf der Ofenbühne. Dort laufen zwei Sinterbänder. An diesen befinden sich an einem Ende der Ofen, mit dem der Sinter gezündet wird und am anderen Ende der Stachelbrecher, in dem der zusammengebackene Sinter zerkleinert wird. Bei den Messungen stand jeweils ein Band wegen Reparaturarbeiten still. Die Meßpunkte bei der ersten Meßkampagne befanden sich

neben dem stehenden Band und am Stachelbrecher. Aufgrund der Höhe des Meßwertes am Sinterband erfolgte dort eine Wiederholungsmessung. Dazu wurden drei Meßpunkte am Sinterband festgelegt:

1. Anfang des stehenden Sinterbandes
2. Ende des stehenden Sinterbandes
3. zwischen den beiden Sinterbändern

Zusätzlich wurde an der Sinteranlage zum Vergleich eine luv-seitige Außenluftmessung durchgeführt.

Im dritten Arbeitsbereich werden Schrotte eingeschmolzen. Die Messungen am Kupolofen (Heißwindkupolofen) wurden an der Metallablaufrinne vorgenommen, an der auch die Probenahme zur Bestim-

14 Arbeitsplatz-Meßwerte

mung der Metallgüte stattfindet. Die Expositionszeit beträgt ca. 0,5 Stunden pro Schicht. Die Probenahme an den Netzfrequenzöfen erfolgte auf der Ofenbühne oberhalb der Ausgußstelle. An dieser Stelle beträgt die Aufenthaltsdauer der Personen ca. 1,5 bis 2 Stunden pro Schicht.

14.4.2 Meßwerte

In der Tabelle 38 sind die ermittelten Konzentrationen in der Luft für Gesamtstaub, partikuläre Dioxine und Furane, dampfförmige Dioxine und Furane sowie die Summe aus den beiden letztgenannten aufgelistet. Die Berechnung der Werte erfolgte nach dem TE-Wert-Konzept (NATO/CCMS) [93] unter Berücksichtigung der TRGS 102 Nr. 42 [101] (bei Meßwerten kleiner Bestimmungsgrenze werden die halben Bestimmungsgrenzen der Einzelkongeneren mit aufaddiert). Zusätzlich enthält die Tabelle Expositionszeiten und den Stoffindex für Dioxine und Furane.

Für den Bereich der Sinteranlage wurden auch insgesamt elf Mitarbeiter im Alter zwischen 24 und 51 Jahren untersucht, die 3 bis 32 Jahre in der Sinteranlage beschäftigt sind. Zur Kennzeichnung der Dioxin- und Furan-Belastung der Probanden wurden die Konzentrationen der tetra- bis octachlorierten Kongeneren

dieser Stoffgruppe im Vollblut bestimmt. Als Vergleichsgruppe („Normalpersonen“) diente primär ein Probandenkollektiv aus einer ländlichen Region [88]. Die Blutuntersuchungen der Mitarbeiter aus der Sinteranlage auf Dioxine und Furane ergaben, daß unter Zugrundelegung der Toxizitätsabschätzungen nach dem Modell des BGA/UBA sowie nach dem NATO/CCMS-Modell (bezogen auf Bluffett) bei keinem der untersuchten Probanden die üblicherweise auftretende Hintergrundbelastung überschritten ist (Tabelle 39, siehe Seite 128).

Somit ist bei den ausgewählten Mitarbeitern aus der Sinteranlage keine nennenswerte Aufnahme von Dioxinen und Furanen über eine zusätzliche Expositionsquelle erkennbar.

Außerhalb des Meßprogrammes Dioxine und Furane wurden noch Analysen von Balkenstaub und regenerierten Sanden aus Gießereien durchgeführt. Die Werte für 2,3,7,8-Cl₄-DD und auch für die Summe aller Kongeneren nach GefStoffV liegen weit unter den Grenzwerten.

14.4.3 Diskussion der Meßwerte und Fazit

Die bei der Filterstaub-Pelletierung gefundenen Dioxine und Furane können nicht beim Pelletiervorgang entstanden

Tabelle 38:
Meßwerte in der Luft an Arbeitsplätzen

Ort der Messung	Gesamtstaubkonzentration [mg/m ³]	partikuläre PCDD/PCDF [pg TE/m ³]	dampfförmige PCDD/PCDF [pg TE/m ³]	Summe PCDD/PCDF [pg TE/m ³]	Expositionszeiten [h]	Stoffindex* (PCDD/PCDF)
Filterstaub — Pelletierung (Ausgabeschacht)	31,42	0,32	0,36	0,68	0,5 - 1	< 0,1
Sinteranlage (1. Meßserie)						
Außenluft (in Luv zur Anlage)	0,27	0,18	0,05	0,23	—	—
Leitwarte (Sinterband)	0,84	0,57	0,08	0,65	8	< 0,1
Leitwarte (Verladung)	0,44	0,12	0,06	0,18	8	< 0,1
Sinterband (Ofenbühne)	4,29	10,83	0,26	11,09	α	—
Sinterband (Stachelbrecher)	20,76	3,28	0,15	3,43	α	—
Elektrofilter	4,49	9,61	0,21	9,82	α	—
Sinteranlage (2. Meßserie)						
Sinterband (Anfang)	2,74	4,86	0,15	5,01	α	—
Sinterband (Ende)	2,4	4,35	0,1	4,45	α	—
Sinterband (z.d. beiden Sinterbändern)	3,59	5,04	0,13	5,17	α	—
Einschmelzen von Schrott						
Kupolofen (Abgießrinne)	4,78	1,75	0,12	1,87	0,5 - 1	< 0,1
Netzfrequenzofen	2,71	0,31	0,19	0,4	1,5 - 2	< 0,1
Netzfrequenzofen	2,88	1,01	0,10	1,11	1,5 - 2	< 0,1

α Da eine Exposition nur bei Instandhaltungsarbeiten erfolgt, kann eine Expositionszeit nicht angegeben werden

* Stoffindex = Schichtmittelwert/Grenzwert

Tabelle 39:
Ergebnisse der Bluffettanalysen

	Mitarbeiter Sinteranlage [pg TE/g _{Bluffett}]	Kontrollgruppe Päpke 1991 [88] [pg TE/g _{Bluffett}]	Kontrollgruppe Päpke 1992 [90] [pg TE/g _{Bluffett}]
Anzahl	11	102	44
Min.	11,8	11,6	12
Max.	52,74	93,5	61,0
Median	24,49	37,8	24,1
Mittelwert	28,3	40,8	26,0

sein, da die erforderlichen Reaktionsbedingungen (Temperatur) nicht gegeben waren. Bemerkenswert ist unter diesen Bedingungen der prozentual hohe Anteil an dampfförmigen Verbindungen. Dies kann dadurch erklärt werden, daß beim sehr häufigen Probenahmefilterwechsel (hohe Gesamtstaubkonzentration) geringe Mengen an Staub auf den PU-Schaum gelangten. Da es sich nicht um einen Dauerarbeitsplatz handelt und die Konzentrationen an PCDD/PCDF in Relation zum TRK sehr gering sind, besteht für Arbeitsschutzmaßnahmen kein akuter Handlungsbedarf.

In der Sinteranlage wurden an den Dauerarbeitsplätzen (Leitwarten) nur sehr geringe Konzentrationen an Dioxinen und Furanen gefunden, die teilweise der Außenluftbelastung entsprechen. Bei der Leitwarte „Verladung“ entspricht die Kongenerenverteilung der der Außenluft.

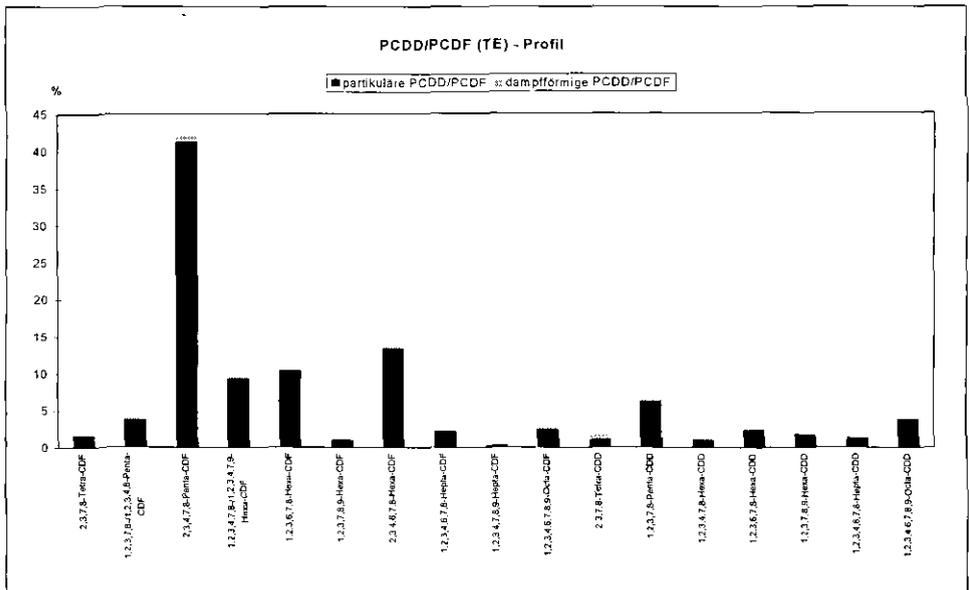
Bei der Leitwarte „Sinterband“ ist eine Kombination der Kongenerenmuster von Außenluft und Ofenbühne zu finden. Dort wurde nach der Messung die raumlufttechnische Anlage überprüft und umgebaut. Ein weiterer Handlungsbedarf bezüglich Arbeitsschutzmaßnahmen ist für die Dauerarbeitsplätze nicht gegeben.

Für die Arbeitsplätze im Elektrofilter ist die Situation durch eine Messung nicht zu klären. Die Messung hat aber gezeigt, daß der Anteil der dampfförmigen Dioxine und Furane unter den am Tage der Messung vorherrschenden Bedingungen (kalter Filter) vernachlässigt werden kann (siehe Tabelle 38). Technische Maßnahmen zum Schutz der Arbeitnehmer sind nicht realisierbar, und da es sich nicht um einen Dauerarbeitsplatz handelt, ist persönliche Schutzausrüstung akzeptabel. Die Mitarbeiter tragen bei

Reparaturen im Filter P2-Masken und Einwegschutzanzüge, die aufgrund der ohnehin hohen Staubbelastung von den Arbeitnehmern problemlos akzeptiert werden. Durch Betriebsanweisung wurde sichergestellt, daß das Innere des Filters erst nach Abkühlung betreten wird.

Der zweite Bereich mit temporären Arbeitsplätzen, wo sich Mitarbeiter nur zur Wartung und Reparatur aufhalten, ist die Ofenbühne. Hier überwiegen eindeutig die Tetra-, Penta- und Hexa-CDF. Ein beispielhaftes Kongenerenprofil zeigt Abbildung 19.

Abbildung 19: Beispielhafte Kongenerenverteilung, berechnet nach dem TE-Wert-Konzept, für den Bereich der Sinteranlage



Die Meßwerte am stehenden Band verursachten zunächst einige Deutungsprobleme, aber aufgrund der Luftströmungen auf der Ofenbühne lassen sie sich erklären. Das in Betrieb befindliche Sinterband wird nach Abwurf des Sinters umgelenkt und läuft dann unter dem beladenen Teil zurück. Da der unbeladene Teil noch sehr heiß ist, entsteht ein sehr starker thermischer Auftrieb, der schon ca. 30 cm über der Sinteroberfläche die nach unten gerichtete Ansaugung überwiegt und somit Staub und Dioxine und Furane durch die Halle trägt.

Die Werte am Stachelbrecher sollten aufgrund der dort vorliegenden Gesamtstaubkonzentration ($20,76 \text{ mg/m}^3$ bei der Reparatur) höher sein. Das deutet darauf hin, daß die Exposition gegenüber Dioxinen und Furanen nicht so sehr aufgrund der am Stachelbrecher anhaftenden Stäube, sondern eher durch das benachbarte noch laufende Sinterband bestimmt wird. Da der Stachelbrecher sich unterhalb der Ebene der Sinterbänder befindet und die Dioxine und Furane sich mit dem Thermikstrom eher aufwärts bewegen, ist der niedrigere Wert erklärbar.

Aufgrund der Höhe des Meßwertes am Sinterband erfolgte dort eine Wiederholungsmessung (2. Meßserie — Tabelle 2). Aufgrund dieser Messung sind noch weitere Kontrollmessungen erfor-

derlich. Technische Maßnahmen sind in diesem Bereich nur mit einem sehr hohen Kostenaufwand durchzuführen und wären auch absolutes Neuland. Das Tragen persönlicher Schutzausrüstung wird von den weiteren Meßergebnissen abhängen. Außerdem ist dann in die Überlegungen mit einzubeziehen, wie oft und wie lange Arbeitnehmer in diesem Bereich beschäftigt sind.

Beim Einschmelzen von Schrotten besteht aufgrund der niedrigen Konzentration an Dioxinen und Furanen kein Handlungsbedarf für Arbeitsschutzmaßnahmen.

Bei allen Meßwerten aus dem Bereich der Eisen- und Stahlindustrie ist ausdrücklich zu betonen, daß es sich um Einzelmessungen handelt und die Werte nicht verallgemeinert werden können.

14.4.4 Schweißen und Brennen von Eisen und Stahl

Schweißen

Beim Schweißen wurden im Bereich des Anlagenbaus orientierende Messungen bei den Schweißverfahren

- Lichtbogenhandschweißen
 - MAG-Schweißen
- durchgeführt.

In allen Fällen wurden saubere und von organischen Anhaftungen (z.B. Kühlschmierstoffe, Öle, Fette, Farben und Lacke) befreite Werkstücke (Bleche, Profile) verschweißt.

Die Ergebnisse dieser Messungen sind in der Tabelle 40 dargestellt.

Aufgrund der dargestellten Ergebnisse sowie einer Veröffentlichung des Niedersächsischen Landesamtes für Ökologie (NLÖ) [102] ist davon auszugehen, daß an vergleichbaren Arbeitsplätzen (Schweißen von „sauberen“ Werkstücken) eine erhöhte Exposition durch Dioxine und Furane nicht zu erwarten ist.

□ Schrottbrennen

Im Gegensatz zum Schweißen wurde im Rahmen eines Meßprogramms des Landesgewerbearztes und der Zentralstelle für Arbeitsschutz des Landes Hessen festgestellt, daß es beim Brennen von Schrott zu erheblichen Überschreitungen der Technischen Richtkonzentration für Dioxine und Furane von 50 pg TE/m³ kommen kann. Da die Randbedingungen beim Brennen durch sehr unterschiedliche Parameter (organische Anhaftungen, Brenngase, Umgebungsbedingungen etc.) beeinflußt werden können und die Arbeitsplätze somit nur sehr schwer zu beschreiben sind, ist die Ursache für

Tabelle 40:
Meßwerte beim Schweißen

	lichtbogenhandschweißen	MAG-Schweißen	
Gesamtstaubkonzentration [mg/m ³]	2,0	2,01	3,68
partikuläre PCDD/PCDF* [pg TE/m ³]	0,15	0,11	0,32
dampfförmige PCDD/PCDF* [pg TE/m ³]	0,16	0,13	0,35
Summe PCDD/PCDF* [pg TE/m ³]	0,31	0,24	0,67

* berechnet nach dem NATO/CCMS-Modell unter Anwendung der TRGS 102 Nr. 42

diese hohen Werte bisher nicht eindeutig zu ermitteln. Es besteht daher in diesem Bereich noch weiterer Forschungsbedarf. Entsprechende Meßprogramme werden derzeit von anderen Stellen durchgeführt.

Bis zur Klärung des vollständigen Sachverhaltes wird daher dringend geraten, zum Schutz der Arbeitnehmer persönliche Schutzausrüstung zu verwenden (siehe Abschnitt 9.3.5: TRGS 557 und Abschnitt 12.1: Persönliche Schutzausrüstung).

14.5 Kokereitechnik

Im Hochofen ist Koks zur Reduktion oxidischer Erze und als Stützgerüst unverzichtbarer Bestandteil. Hochofenkoks wird in Deutschland in Kokereien aus Steinkohle hergestellt, die bestimmte Qualitätsanforderungen erfüllen muß. Zur Sicherstellung gleicher Kokeigenschaften und zur Verbreitung der Rohstoffbasis wird durch Mischung verschiedener Kohlen, durch Zugabe reaktiver oder inerte Hilfsstoffe (z.B. Bitumen oder Koksgrus) oder durch die Anwendung weiterer Technologien (z.B. Stampfen, Vorerhitzen) die Qualität der jeweiligen Einsatzmischungen optimiert. Bedingt durch den Rückgang der Roheisenerzeugung und durch die Senkung des spezifischen Koksverbrauchs im Hochofen ist

in Deutschland die Koksproduktion und damit die Zahl der Kokereien in den letzten Jahren stark zurückgegangen.

Die Umwandlung von Kohle mit den erforderlichen Qualitätsmerkmalen zu Koks geschieht in speziellen Verkokungseinrichtungen durch Erhitzen unter Luftabschluß (trockene Destillation). Aus der Literatur ist bekannt, daß in der Anfangsphase der Steinkohlenverkokung in Meilern stark riechende Destillationsprodukte zu erheblichen Belästigungen in der Umgebungsluft geführt haben. Die Kokertechnik — speziell der letzten Jahre — ist durch das Bemühen gekennzeichnet, die Einsatzkohle technisch und wirtschaftlich optimal einzusetzen und den Verkokungsvorgang emissionsarm durchzuführen.

Die Verkokungseinrichtungen in Deutschland sind heute ausschließlich Horizontalkammeröfen, die jeweils zu Gruppen (Batterien) zusammengefaßt sind. Die wesentlichen Bauelemente des aus feuerfestem Mauerwerk bestehenden Koksofens sind die Ofenkammer und die zwischen den Ofenkammern befindlichen, in Heizzüge eingeteilten Heizwände des Oberofens und die unter dem Oberofen liegenden Regeneratoren (Unterofen). Die Ofenkammer ist mit Öffnungen und Verschlüssen zum Einfüllen der Kokskohle (Füllöcher und Fülllochdeckel), zum Ausdrücken des Kokses

(Ofentüren) und zur Ableitung des aus der Kohle entweichenden Gases (Steigrohr und Steigrohrdeckel) versehen. In der Koksofenkammer herrscht während des Verkokungsvorganges Überdruck gegen den Umgebungsdruck. Da das Dichtsystem der Ofenschlüsse — Eisen auf Eisen — nur bis zu sehr geringen Drücken als technisch dicht zu bezeichnen ist, ist der moderne Koksofen durch ein günstiges Verhältnis von Dichtfläche zu Ofenvolumen gekennzeichnet.

Die Kokskohle wird bei dem in Deutschland vorherrschenden Schüttbetrieb über Füllwagen aus dem Kohlenturm abgezogen und in die heißen Ofenkammern eingefüllt. Die beim Füllvorgang entstehenden Gase dürfen nicht in die Atmosphäre eingeleitet werden; sie müssen erfaßt und in das Rohgassystem übergeleitet werden. Beim Stampfbetrieb (Saarrevier) wird die Kokskohle außerhalb des Koksofens in einer Stampfform mittels Fallstampfer verdichtet und der Stampfkuchen von der Maschinenseite aus in die Ofenkammer eingeschoben. Auch beim Stampfbetrieb sind die Füllgase soweit wie möglich in das Rohgas überzuleiten.

Nachdem die Ofencharge eine Temperatur von 1000 °C erreicht hat, wird der Ofen von der Vorlage abgehängt. Die Ofentüren werden auf der Maschinen-

und auf der Koksseite abgehoben, und von der Koksandrückmaschine wird der Koks aus der Kammer über die Koksüberleitmaschine in den Löschwagen oder einen Behälterwagen gedrückt. Die beim Drücken des Kokes entstehenden staubförmigen Emissionen werden erfaßt und einer Entstaubung zugeführt. Der Koks selbst muß gekühlt werden; dies geschieht entweder mit Wasser unter dem Löschurm oder mittels Inertgas mit anschließender Wärmerückgewinnung in der Kokstrockenkühlanlage.

Bei der Verkokung von Steinkohle fällt neben Koks auch Koksofengas an. Das Koksofenrohgas muß von kondensierenden und korrosiven Bestandteilen befreit werden und geschieht im geschlossenen System der Koksofengasbehandlungsanlage.

14.5.1 Meßorte und Expositionsverhältnisse

Aufgrund der zuvor geschilderten Gegebenheiten konnte vermutet werden, daß insbesondere dann von erhöhten Expositionen der Beschäftigten auszugehen ist, wenn diese in unmittelbarer Nähe des geöffneten Ofens ihrer Tätigkeit nachgehen. In diesem Zusammenhang ist auf die ausführliche Darlegung in der Anlage zur TRGS 551 „Pyrolyseprodukte aus organischem Material“ zu verweisen.

Diese beschäftigt sich mit den besonderen Gegebenheiten auf der Koksofen-decke und den dort erforderlichen besonderen Schutzmaßnahmen im Hinblick auf eine Exposition gegenüber polycyclischen aromatischen Kohlenwasserstoffen. Aufgrund der bereits geschilderten physikalischen Eigenschaften der Dioxine und Furane kann in erster Näherung von einem ähnlichen Verhalten dieser Substanzklassen (PAH und Dioxine und Furane) ausgegangen werden. Es gelten somit die auch für polycyclische aromatische Kohlenwasserstoffe gegebenen Einschränkungen, was die Anwendung der in der TRGS 402 und 403 beschriebene Meßtechnik, insbesondere die Meßplanung anbetrifft. Infolge der Lage aller hier relevanten Arbeitsbereiche im Freien ist jede Einzelmessung durch die vorliegende meteorologische Situation beeinflusst.

Bei den vorab beschriebenen Umständen, die für die Messung von Dioxinen und Furanen gelten, ist somit auch lediglich ein grober Überblick über die Expositionssituation zu erwarten. Um dennoch zu einer möglichst aussagekräftigen Übersicht über die Arbeitsplätze zu kommen, wurden mehrere Einzelmessungen auf verschiedenen Kokerreien (Schütt- und Stampfbetrieb) durchgeführt. Schwerpunkt war dabei der eigentliche Befüllvorgang, da hier die höchsten Expositionen vermutet wurden.

Dabei wurde zunächst im Füllwagenbereich stationär gemessen. In einer zweiten Meßkampagne wurde im Hinblick auf die reale Expositionssituation der Beschäftigten, die dadurch gekennzeichnet war, daß sich jeweils zwei Personen bei ihren Tätigkeiten halbschichtig innerhalb und außerhalb des klimatisierten und mit gefilterter Zuluft versehenen Füllwagens aufhielten, die Messung innerhalb und außerhalb des Füllwagens durchgeführt. Einen zweiten Schwerpunkt bildeten Messungen bei Reparaturarbeiten auf der Ofendecke. Hier wurden ebenfalls Expositionen der mit diesen Reparaturarbeiten beschäftigten Personen vermutet. Die betreffenden Arbeitsplätze sind nicht regelmäßig belegt.

Eine abschließende Meßserie beschäftigte sich mit Arbeitsplätzen im Ofenbereich einer Stampfkokerei. Dabei wurde eine stationäre Messung im Leitstand der Stampfmaschine (Dauerarbeitsplatz) und eine weitere außerhalb des Überleitwagens durchgeführt.

Die jeweiligen oben beschriebenen Messungen wurden in allen Fällen durch stationäre Messungen auf der Koksofen-decke ergänzt, die zum Ziel hatten, die Belastung außerhalb des als höher exponiert angenommenen Füllwagenbereichs zu ermitteln.

14.5.2 Meßwerte

Die Ergebnisse der durchgeführten Messungen sind in Tabelle 41 aufgelistet. Die Einzelkongenerendarstellung kann den Tabellen 42 und 43 (siehe Seite 136 ff.) entnommen werden. Die Kongenerenverteilung zeigen zwei Summenprofilardarstellungen (Abbildungen 20 und 21, siehe Seite 142 f.).

14.5.3 Diskussion der Meßergebnisse und Fazit

Die Meßorte Schwinde sowie Ofendecke können keinen Dauerarbeitsplätzen zugeordnet werden; allerdings besteht während der Schicht die Möglichkeit, daß Beschäftigte zeitweise in diesen Bereichen tätig sind. Das Innere der Füllwagenkabine ist sicherlich in vollem Umfang als Arbeitsbereich zu werten. Er ist ganzschichtig von mindestens einem Beschäftigten belegt. Für Kokereien im Schüttbetrieb kann als Worst-case-Abschätzung davon ausgegangen werden, daß ein einzelner Beschäftigter sich maximal 50 % der Arbeitszeit außerhalb der Füllwagenkabine aufhält. Die Messung auf der Koksofendecke am Füllloch während der Reparatur (Feuerfestausbau) einer Koksofenkammer ergab einen Wert von 1/10 des Grenzwertes.

Tabelle 41:
Meßergebnisse

Betriebsart	Meßort	Gesamtstaubkonzentration [mg/m ³]	partikuläre PCDD/PCDF [pg TE/m ³]	dampfförmige PCDD/PCDF [pg TE/m ³]	Gesamt-PCDD/PCDF [pg TE/m ³]
Außenluft	ca. 500 m in Luv zur Anlage	0,07	0,12	0,13	0,25
Schüttbetrieb	Koksofendecke (Teststation in Lee)	0,19	5,02	0,24	5,26
	Füllwagenkabine (Tür geschlossen, fremdbelüftet)	0,76	1,2	0,13	1,33
	auf der Füllwagenschwinge				
	1. Messung	1,38	115,23	0,68	115,91
	2. Messung	2,64	61,74	0,33	62,09
	Reparatur Koksofenkammer (vom Füllloch aus)	4,79	1,61	0,83	2,44
Stampfbetrieb	Koksofendecke	1,26	1,01	0,11	1,12
	Fahrstand Überleitwagen	1,56	1,15	0,09	1,24
	Leitstand Stampfmaschine	2,20	1,32	0,12	1,44

14 Arbeitsplatz-Meßwerte

Tabelle 42:
Kongenerenverteilung der ermittelten Dioxin- und Furan-Konzentrationen (Schüttbetrieb)

Meßort	Koksofendecke Teststation in Lee)		Füllwagenkabine (Tür geschlossen, fremdbelüftet)	
Gesamtstaubkonzentration [mg/m ³]	0,19		0,76	
PCDD/PCDF	partikuläre PCDD/PCDF [pg TE/m ³]	dampfförmige PCDD/PCDF [pg TE/m ³]	partikuläre PCDD/PCDF [pg TE/m ³]	dampfförmige PCDD/PCDF [pg TE/m ³]
Summe Tetra-CDF	49,1	14,9	18,9	7,9
Summe Penta-CDF	60,5	2,4	14,8	1,1
Summe Hexa-CDF	49,0	b	9,1	b
Summe Hepta-CDF	11,4	b	3,8	0,1
Octa-CDF	4,4	< 0,2	1,5	0,5
Summe Tetra- bis Octa-CDF	174,4	17,3	48,1	9,6
2,3,7,8-CDF	1,84	0,58	0,99	0,26
1,2,3,7,8-/1,2,3,4,8-Penta-CDF ^a	4,87	0,21	1,45	0,1
2,3,4,7,8-Penta-CDF	4,6	0,14	1,1	< 0,04
1,2,3,4,7,8-/1,2,3,4,7,9-Hexa-CDF ^a	6,65	< 0,11	1,55	< 0,07
1,2,3,6,7,8-Hexa-CDF	5,92	< 0,11	1,19	< 0,07
1,2,3,7,8,9-Hexa-CDF	0,27	< 0,11	< 0,05	< 0,07
2,3,4,6,7,8-Hexa-CDF	4,53	< 0,11	0,68	< 0,07
1,2,3,4,6,7,8-Hepta-CDF	9,25	< 0,12	2,73	0,12
1,2,3,4,7,8,9-Hepta-CDF	0,53	< 0,12	0,29	< 0,04
Summe Tetra-CDD	3,1	0,5	5,0	0,8
Summe Penta-CDD	4,1	b	3,7	b
Summe Hexa-CDD	4,6	b	2,5	b
Summe Hepta-CDD	3,0	b	1,7	b
Octa-CDD	2,5	0,3	1,9	0,4
Summe Tetra- bis Octa-CDD	17,3	0,8	14,8	1,2
2,3,7,8-Tetra-CDD	0,08	< 0,07	< 0,04	< 0,07
1,2,3,7,8-Penta-CDD	0,46	< 0,1	< 0,11	< 0,08
1,2,3,4,7,8-Hexa-CDD	0,33	< 0,11	< 0,29	< 0,08
1,2,3,6,7,8-Hexa-CDD	0,24	< 0,11	< 0,29	< 0,08
1,2,3,7,8,9-Hexa-CDD	0,63	< 0,11	< 0,29	< 0,08
1,2,3,4,6,7,8-Hepta-CDD	1,55	< 0,12	0,84	< 0,16
Summe Tetra- bis Octa-CDF/D	191,5	18,1	62,9	10,8
TE (BGA) excl. NWG	4,65	0,26	1,21	0,13
TE (NATO/CCMS) excl. NWG	5,02	0,14	1,11	0,03
TE (NATO/CCMS) incl. 1/2 NWG	5,02	0,24	1,2	0,13
TE (NATO/CCMS) incl. NWG	5,02	0,34	1,29	0,22

^a gaschromatographisch an der GC-Phase SP-2331 nicht trennbare Isomeren

^b kein Kongener nachweisbar (die Nachweisgrenze NWG entspricht der des 2,3,7,8-substituierten Chlorkomologen)

Füllwagenschwinge (koksseitig)				Reparaturarbeiten Koksofenkammer (Feuerfestausbau vom Füllloch aus)	
1. Messung		2. Messung			
1,38		2,64		4,79	
partikuläre PCDD/PCDF [pg TE/m ³]	dampfförmige PCDD/PCDF [pg TE/m ³]	partikuläre PCDD/PCDF [pg TE/m ³]	dampfförmige PCDD/PCDF [pg TE/m ³]	partikuläre PCDD/PCDF [pg TE/m ³]	dampfförmige PCDD/PCDF [pg TE/m ³]
1 430,7	91,1	908,4	58,3	65,95	b
1 380,1	8,6	814,4	4,2	14,08	b
1 098,5	2,8	484,5	1,4	b	b
336,8	0,6	161,7	0,4	1,78	b
91,6	0,9	42,4	0,5	< 2,97	< 3,99
4 337,7	104,0	2 411,4	64,8	81,81	—
38,98	1,86	33,55	1,1	1,90	< 0,63
103,32	0,64	71,42	0,68	1,23	< 0,64
103,44	0,52	55,63	0,19	1,51	< 0,72
145,39	0,38	73,93	0,14	< 0,8	< 0,74
129,98	0,35	70,59	0,19	< 0,71	< 0,65
4,72	< 0,1	3,38	< 0,04	< 0,83	< 0,70
108,25	0,28	42,95	0,01	< 0,67	< 0,57
274,91	0,61	123,15	0,35	1,78	< 0,72
12,72	< 0,11	8,66	< 0,05	< 0,51	< 0,94
89,4	4,0	51,1	1,5	b	b
139,0	b	77,9	b	b	b
115,8	b	55,3	b	b	b
63,4	0,3	26,8	0,3	b	b
32,3	0,5	13,9	0,3	4,33	2,05
439,9	4,8	225,0	2,1	4,33	2,05
1,66	< 0,09	1,06	< 0,04	< 0,38	< 0,43
14,25	< 0,1	6,49	< 0,05	< 0,52	< 0,55
7,7	< 0,11	3,24	< 0,06	< 0,68	< 0,72
7,69	< 0,11	3,38	< 0,06	< 0,66	< 0,71
19,62	< 0,11	14,3	< 0,06	< 0,63	< 0,66
32,8	0,17	14,63	0,22	< 1,62	< 0,72
4 777,6	108,8	2 636,4	66,9	86,14	2,05
109,09	1,44	60,63	0,88	1,24	b
115,23	0,59	61,74	0,29	1,03	b
115,23	0,68	61,74	0,33	1,61	0,834
115,23	0,77	61,74	0,38	2,19	1,67

14 Arbeitsplatz-Meßwerte

Tabelle 43:
Kongenerenverteilung der ermittelten Dioxin- und Furan-Konzentrationen (Stampfbetrieb, Außenluft)

Meßort	Koksofendecke	
Gesamtstaubkonzentration [mg/m ³]	1,26	
PCDD/PCDF	partikuläre PCDD/PCDF [pg TE/m ³]	dampfförmige PCDD/PCDF [pg TE/m ³]
Summe Tetra-CDF	33,9	b
Summe Penta-CDF	12,6	b
Summe Hexa-CDF	5,0	b
Summe Hepta-CDF	1,3	b
Octa-CDF	< 0,3	< 0,4
Summe Tetra- bis Octa-CDF	52,7	—
2,3,7,8-CDF	1,28	< 0,06
1,2,3,7,8-/1,2,3,4,8-Penta-CDF ^a	1,25	< 0,07
2,3,4,7,8-Penta-CDF	1,02	< 0,08
1,2,3,4,7,8-/1,2,3,4,7,9-Hexa-CDF ^a	0,73	< 0,08
1,2,3,6,7,8-Hexa-CDF	0,46	< 0,08
1,2,3,7,8,9-Hexa-CDF	< 0,08	< 0,07
2,3,4,6,7,8-Hexa-CDF	0,45	< 0,11
1,2,3,4,6,7,8-Hepta-CDF	0,81	< 0,09
1,2,3,4,7,8,9-Hepta-CDF	0,23	< 0,09
Summe Tetra-CDD	3,6	b
Summe Penta-CDD	1,9	b
Summe Hexa-CDD	1,2	b
Summe Hepta-CDD	0,7	b
Octa-CDD	1,0	< 0,3
Summe Tetra- bis Octa-CDD	8,3	—
2,3,7,8-Tetra-CDD	< 0,06	< 0,07
1,2,3,7,8-Penta-CDD	0,14	< 0,08
1,2,3,4,7,8-Hexa-CDD	< 0,08	< 0,09
1,2,3,6,7,8-Hexa-CDD	0,10	< 0,08
1,2,3,7,8,9-Hexa-CDD	0,09	< 0,08
1,2,3,4,6,7,8-Hepta-CDD	0,31	< 0,11
Summe Tetra- bis Octa-CDF/D	61,0	—
TE (BGA) excl. NWG	1,09	b
TE (NATO/CCMS) excl. NWG	0,97	b
TE (NATO/CCMS) incl. 1/2 NWG	1,01	0,11
TE (NATO/CCMS) incl. NWG	1,05	0,22

^a gaschromatographisch an der GC-Phase SP-2331 nicht trennbare Isomeren

^b kein Kongener nachweisbar (die Nachweisgrenze NWG entspricht der des 2,3,7,8-substituierten Chlorhomologen)

Überleitwagen (Fahrstand)		Leitstand-Stampfmaschine		Außenluft (ca. 500 in Luv zur Anlage Schüttbetrieb)	
1,56		2,20		0,07	
partikuläre PCDD/PCDF [pg TE/m ³]	dampfförmige PCDD/PCDF [pg TE/m ³]	partikuläre PCDD/PCDF [pg TE/m ³]	dampfförmige PCDD/PCDF [pg TE/m ³]	partikuläre PCDD/PCDF [pg TE/m ³]	dampfförmige PCDD/PCDF [pg TE/m ³]
36,1	b	27,2	3,7	b	b
13,9	b	15,1	b	b	b
6,2	b	7,3	b	b	b
1,7	b	2,8	b	b	b
0,5	b	0,9	< 0,4	< 0,3	1,2
58,3	< 0,2	53,4	3,7	b	1,2
1,44	< 0,06	1,29	0,15	< 0,07	< 0,08
1,49	< 0,06	1,50	< 0,07	< 0,09	< 0,09
1,10	< 0,06	1,33	< 0,07	< 0,09	< 0,09
0,83	< 0,06	1,17	< 0,09	< 0,1	< 0,1
0,66	< 0,06	0,66	< 0,09	< 0,1	< 0,1
< 0,07	< 0,07	0,12	< 0,10	< 0,1	< 0,1
0,46	< 0,08	0,78	< 0,16	< 0,1	< 0,1
1,10	< 0,11	2,09	< 0,15	< 0,12	< 0,11
0,21	< 0,09	0,29	< 0,16	< 0,12	< 0,11
12,2	b	2,6	b	b	b
4,5	b	2,5	b	b	b
4,0	b	1,9	b	b	b
1,3	b	1,6	b	0,7	b
1,1	< 0,4	1,9	0,5	0,9	< 0,3
23,2	—	10,6	0,5	1,6	b
< 0,06	< 0,05	< 0,07	< 0,06	< 0,06	< 0,08
0,18	< 0,05	0,17	< 0,07	< 0,07	< 0,08
< 0,06	< 0,06	< 0,08	< 0,08	< 0,11	< 0,09
0,23	< 0,06	0,13	< 0,07	< 0,11	< 0,09
0,18	< 0,06	0,12	< 0,08	< 0,11	< 0,09
0,69	< 0,10	0,86	< 0,14	< 0,32	< 0,12
81,5	—	63,9	4,2	1,6	1,2
1,38	b	1,26	0,05	b	b
1,11	b	1,29	0,02	b	b
1,15	0,09	1,32	0,12	0,12	0,13
1,18	0,17	1,36	0,23	0,23	0,25

Ebenfalls Meßwerte $< 1/10$ des Grenzwertes wurden auf einer Kokerei im Stampfbetrieb ermittelt. Bei den Messungen auf den Kokereien hat sich gezeigt, daß der Anteil an dampfförmigen Dioxinen und Furanen in der Regel weniger als 5 % der Gesamtsumme an Dioxinen und Furanen betrug.

Die vorgestellten Ergebnisse zeigen, daß zwar im allgemeinen von einer Unterschreitung des TRK-Wertes, insbeson-

dere an Dauerarbeitsplätzen, ausgegangen werden kann, daß dies jedoch grundsätzlich nicht immer der Fall sein muß. So wurden vereinzelt Konzentrationen oberhalb des derzeitigen TRK-Wertes von 50 pg/m^3 gemessen. Auch wenn die beiden betreffenden Meßstellen keine Dauerarbeitsplätze im Sinne der TRGS 402 darstellen, sind Schutzmaßnahmen für die Belegschaft dringend anzuraten. Neben den geschilderten Befunden ist eine weitere wichtige Erkennt-

Abbildung 20:
Verteilung der Summe partikulärer und dampfförmiger Dioxine und Furane nach Chlorierungsgrad, bezogen auf die Summe der Dioxine und Furane für den Bereich Füllwagschwinde, 2. Messung

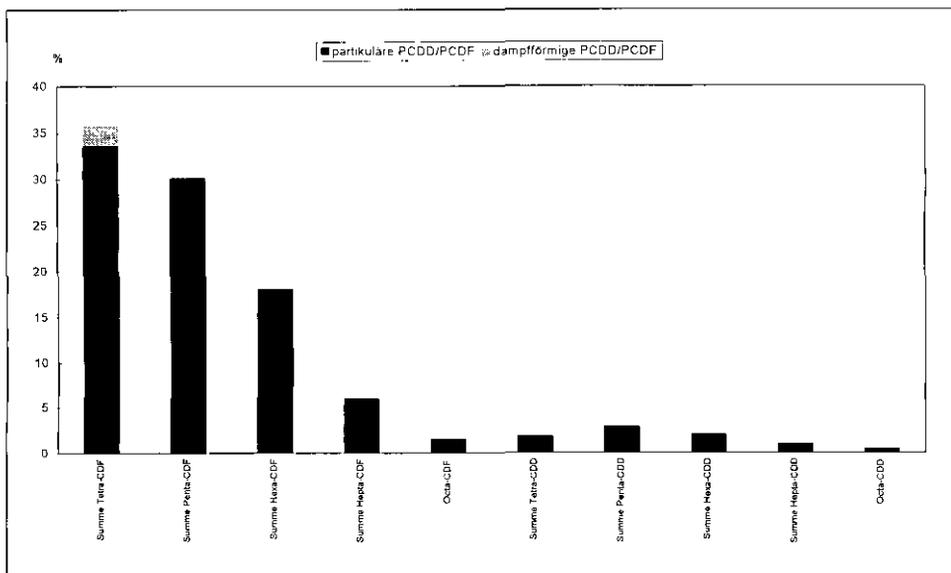
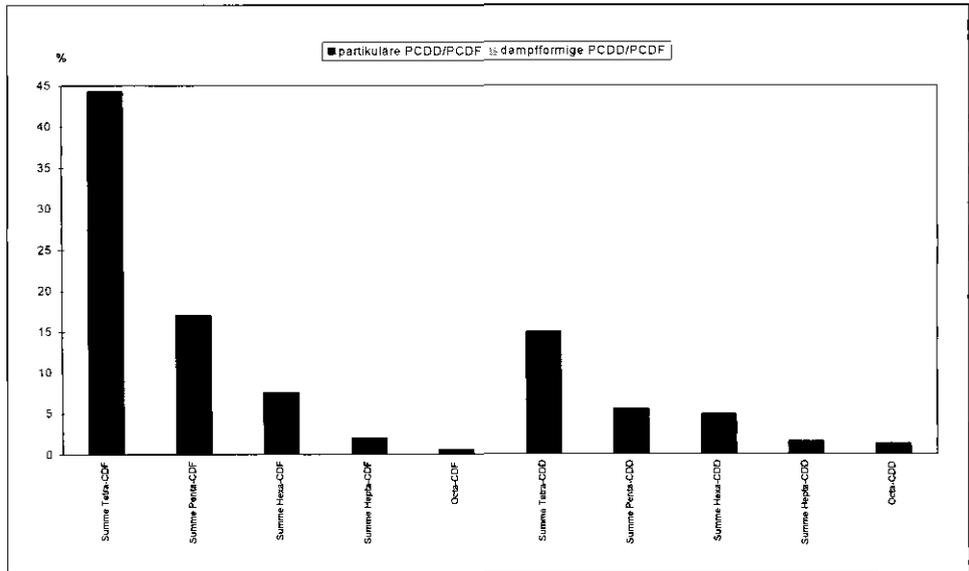


Abbildung 21:

Verteilung der Summe partikulärer und dampfförmiger Dioxine und Furane nach Chlorierungsgrad, bezogen auf die Summe der Dioxine und Furane für den Bereich Fahrstand-Überleitwagen



nis aus den Messungen zu ziehen. Die auf der Koksofendecke ermittelten Dioxin- und Furan-Gehalte stellen sich zu einem weit überwiegenden Anteil als partikelgebunden dar. Somit kann bei Anwendung geeigneter partikelfiltrierender Atemschutzgeräte von einem hinreichenden Schutz der Belegschaft ausgegangen werden. Da, wie bereits ausgeführt, alle Arbeiten im Bereich der Gültigkeit des Anhangs zur TRGS 551 stattfinden, ist aus Gründen des zu-

mindest zeitweisen Überschreitens des Grenzwertes für Benzo[a]pyren ($5 \mu\text{g}/\text{m}^3$) das Tragen von Atemschutz unter den im betreffenden Anhang festgelegten Bedingungen erforderlich.

Wenn jedoch die betreffenden Atemschutzgeräte so getragen werden, wie dies im Anhang der TRGS 551 vorgeschrieben ist, dann kann auch im Hinblick auf Dioxine und Furane von einem ausreichenden Schutz der Belegschaft

ausgegangen werden. Dies gilt insbesondere auch für die Filteranlagen der Leitstände der Füllwagen. Wie die Messung Nr. 2 eindrucksvoll nachwies, ist hier nicht mehr von einer erhöhten Exposition der Belegschaft auszugehen.

Der bei den beschriebenen Messungen ermittelte Konzentrationsunterschied zwischen den Serien 1 und 2 einerseits sowie 4 andererseits läßt sich aller Erfahrung nach nicht auf die beiden unterschiedlichen Kokserzeugungstechnologien zurückführen. Wie Hunderte von vergleichbaren PAH-Messungen gezeigt haben, wird so vielmehr die Bandbreite der möglichen Ergebnisse widerspiegelt.

Die relativ kleine Zahl der Messungen erlaubt somit auch nicht, Kausalzusammenhänge anderer Art abzuleiten.

Es bleibt jedoch festzuhalten, daß sich derzeit kein erhöhtes Gesundheitsrisiko für die Beschäftigten auf der Koksofendecke abzeichnet, wenn die dort ohnehin vorgeschriebenen Maßnahmen des Arbeitsschutzes durchgeführt werden.

14.6 Kunststoff-Verarbeitung (PVC)

In der öffentlichen Diskussion wird der Kunststoff PVC regelmäßig mit dem Entstehen von Dioxinen und Furanen in Verbindung gebracht. Für die Ermittlungen,

ob bzw. in welchem Maße bei der thermoplastischen Verarbeitung von PVC mit dem Entstehen von Dioxinen und Furanen zu rechnen ist, wurden zwei Arbeitsverfahren ausgewählt, bei denen ein derartiger Verdacht am ehesten gegeben erscheint:

Herstellung von PVC-Bahnenware

Im Vergleich zu anderen Kunststoffverarbeitungsverfahren wird hier das meiste Material durchgesetzt; das Verhältnis von freier Oberfläche zu Masse beim Fertigprodukt und während der Verarbeitung ist am größten.

Verarbeitung von Recyclingmaterial aus Elektroschrott

In diesem Material ist mit Verunreinigungen zu rechnen, die bekanntermaßen die Bildung von Dioxinen und Furanen katalysieren, z.B. metallisches Kupfer.

14.6.1 Meßorte und Expositionsverhältnisse

Herstellung von PVC-Bahnenware

PVC-Pulver wird mit den üblichen Zusätzen (Stabilisatoren, Gleitmittel, Farbpigmente, Füllstoffe, Weichmacher) gemischt. Die Mischung wird extrudiert und auf ein Walzwerk gegeben, wo sie weiter homogenisiert und plastifiziert wird. Von dem Walzwerk wird kontinuierlich

ein Materialstreifen abgezogen, der durch einen Strainer (einen auf Mischwirkung optimierten Extruder) geführt und auf den Einzugspalt eines Kalenders gegeben wird. Den Kalender verläßt eine PVC-Folie, Breite ca. 2 m, Dicke um 1 mm.

In einem zweiten Arbeitsbereich wird ein PVC-Gewebeverbund hergestellt. Dazu wird je eine PVC-Folie über die Walzen eines Kaschierkalenders geführt, dabei mit Infrarotstrahlern aufgeheizt und im Walzenspalt mit der Gewebbahn vereinigt.

Für die Bestimmung der Konzentration von Dioxinen und Furanen wurden Proben an drei Stellen genommen, an denen das PVC die höchste Temperatur hat und die größte freie Oberfläche bildet, an denen also die höchsten Konzentrationen irgendwelcher Stoffe, die bei der PVC-Verarbeitung entstehen können, zu erwarten sind:

- am Mischwalzwerk neben der Abnahmestelle des PVC-Streifens
- auf der Bühne neben dem Strainer und über dem Walzenspalt des Kalenders
- auf der obersten Bühne des Kaschierkalenders über dem Walzenspalt

Der Arbeitsplatz am Mischwalzwerk ist maximal während der Hälfte der

Arbeitszeit besetzt. Auf der Bühne über dem Kalender ist während maximal einer Viertelstunde pro Schicht ein Mitarbeiter zu Kontrollzwecken anwesend. Die oberste Bühne des Kaschierkalenders wird nur zum Wechseln der Geweberollen betreten. Dies dauert nicht länger als eine halbe Stunde pro Schicht.

Die drei Meßplätze befanden sich in einer Halle (Grundfläche 70 x 46 m, Höhe ca. 10 m). Der Arbeitsplatz am Mischwalzwerk ist auf Fußbodenniveau, die Strainerbühne ist ca. 2,5 m, die oberste Bühne des Kaschierkalenders 6 m hoch. Das Walzwerk und die beiden Kalender sind mit Absaughauben ausgerüstet.

Verarbeitung von Recyclingmaterial

Der Betrieb verarbeitet ein Kunststoffgranulat, das aus der Isolation von Elektrokabeln hergestellt wird. Das Granulat enthält 85 % PVC. Der Rest sind Gummi und Polyethylen.

In einem ersten Arbeitsbereich wird das Granulat parallel in zwei Extrudern plastifiziert. Die Extruder fördern eine heiße Kunststoffmasse auf einen Tisch. Von dort wird die Masse portionsweise von Hand in vier danebenstehende Pressen eingebracht und verformt.

14 Arbeitsplatz-Meßwerte

In einem zweiten Arbeitsbereich wird das Granulat in fünf Kunststoffspritzgießmaschinen zu Formteilen verarbeitet. Die Formteile werden von Hand aus den Maschinen entnommen und weiterverarbeitet.

In beiden Arbeitsbereichen werden die genannten Arbeiten kontinuierlich über die gesamte Schicht durchgeführt.

Die beiden Arbeitsbereiche befinden sich in einer Halle (Grundfläche 45 x 22 m, Höhe ca. 8 m). Extruder; Pressen und Spritzgießmaschinen sind mit Absaughauben ausgerüstet.

Herstellung von PVC-Profilen

Aus einem Betrieb, der Profile aus Hart-PVC herstellt, ist eine aus anderem Anlaß durchgeführte Messung der Konzentration von Dioxinen und Furanen bekannt. Dort werden in einer Halle mit ca. 300 m² Grundfläche acht Extruder betrieben. Sieben Extruder verarbeiten normales PVC, ein Extruder verarbeitet ein nachchloriertes PVC. Es gibt keine Absaugungen an den Maschinen.

Bei der Messung wurden zeitlich parallel in drei Bereichen der Halle Einzelproben genommen und diese anschließend zu einer Gesamtprobe zusammengefaßt.

14.6.2 Meßwerte

Die Ergebnisse der Messungen an den beschriebenen Arbeitsplätzen sind in der Tabelle 44 dargestellt.

14.6.3 Diskussion der Meßwerte und Fazit

Bei der thermoplastischen Verarbeitung von PVC können in der Luft an Arbeitsplätzen Dioxine und Furane nachgewiesen werden. Die gefundenen Konzentrationen liegen in der Größenordnung von Werten für eine belastete Außenluft in großstädtischen Ballungsräumen, wenn relativ wenig Material durchgesetzt wird (Größenordnung 100 kg/Std.) und wenn die freie Oberfläche von heißem, plastifiziertem Material relativ gering ist (Größenordnung 10 dm²). Die Konzentrationen können sich einem Zehntel des z.Z. gültigen TRK-Werts an Plätzen nähern, an denen in dieser Hinsicht extrem große Werte vorliegen (Größenordnung über 1 t/Std. und über 1 m²). Letzteres sind in der Regel keine Dauerarbeitsplätze.

In allen untersuchten Arbeitsbereichen liegen die Schichtmittelwerte unter einem Zwanzigstel des geltenden Grenzwertes.

Tabelle 44:

Konzentration von Dioxinen und Furanen an Arbeitsplätzen bei der PVC-Verarbeitung

	Probenahme-dauer [Std.]	Gesamtstaubkonzentration [mg/m ³]	Konzentration			Expositions-dauer [Std./Schicht]	Stoff-index*
			partikuläre PCDD/PCDF [pg TE/m ³]	dampförmige PCDD/PCDF [pg TE/m ³]	Gesamt-PCDD/PCDF [pg TE/m ³]		
Herstellung von Bahnenware							
Mischwalzwerk	6,0	0,26	1,58	0,13	1,71	4,0	< 0,1
Bühne über Kalander	6,0	0,96	1,58	0,25	1,83	0,25	< 0,1
Bühne des Kaschierkalanders	13,8	0,35	3,94	0,34	4,28	0,5	< 0,1
Verarbeitung von Recycling-Material							
Extruder — Pressen	5,0	1,37	2,18	0,20	2,38	8,0	< 0,1
Spritzgießmaschinen	5,0	0,23	2,02	0,25	2,27	8,0	< 0,1
Herstellung von PVC-Profilen	55,5		—	—	0,44	8,0	< 0,1

* Stoffindex = Schichtmittelwert/Grenzwert

Die im Rahmen des hier beschriebenen Meßprogramms untersuchten Arbeitsbereiche sind, wie in der Vorbemerkung ausgeführt wurde, hinsichtlich des Entstehens von Dioxinen und Furanen „Worst-case“-Fälle. Es sind deshalb aus Sicht der BG Chemie bei der thermoplastischen Verarbeitung von PVC keine zusätzlichen Schutzmaßnahmen erforderlich.

14.7 Polybromierte Dibenzo-p-dioxine und Dibenzofurane

Zur Herstellung elektrotechnischer Erzeugnisse werden verschiedene Kunst-

stoffe in unterschiedlichen Anwendungsformen eingesetzt. Die Kunststoffe bestimmter elektrotechnischer Erzeugnisse sind mit Flammenschutzmitteln ausgerüstet, um den Anforderungen zur Brandsicherheit und der Produkthaftung gerecht zu werden.

Nach Angaben des Zentralverbandes Elektrotechnik und Elektronikindustrie e.V. (ZVEI) wird ca. ein Sechstel der in dieser Branche benötigten Kunststoffe flammhemmend (engl.: flame retardent = FR) ausgerüstet [103]. Dazu werden dem Kunststoff im allgemeinen ca. 5 bis 10 Gew.-% an Flammenschutzmitteln zugesetzt.

In der Vergangenheit wurden hauptsächlich bromhaltige organische Verbindungen zusammen mit dem Synergisten Antimontrioxid eingesetzt. Das Flammschutzmittel wird entweder direkt in das Polymer eingebaut (z.B. Tetrabrom-Bisphenol A) oder dem Polymer hinzugefügt (z.B.: Decabromdiphenylether).

Untersuchungen zur thermischen Belastbarkeit handelsüblicher FR-Kunststoffe ergaben, daß aus polybromierten Biphenylen bzw. aus Decabromdiphenylether polybromierte Dibenzo-p-dioxine (PBDD) und Dibenzofurane (PBDF) freigesetzt werden können [104 bis 109]. Zwar verpflichteten sich deutsche Kunststoffhersteller, ab 1. Januar 1990 diese Flammschutzmittel nicht mehr einzusetzen; ein Verbot für diese Stoffklasse besteht aber nicht.

Auch wenn heute in deutschen sowie teilweise in europäischen Neuprodukten keine derartigen Flammschutzmittel mehr eingesetzt werden, bleibt nach wie vor das Problem, daß in außereuropäischen Importwaren und insbesondere auch in Recyclingprodukten noch über viele Jahre mit bromhaltigen Flammschutzmitteln auf der Basis von polybromierten Biphenylen bzw. Diphenylether gerechnet werden muß.

14.7.1 Meßorte und Expositionsverhältnisse

Zur Ermittlung des Gefährdungspotentials wurden stationäre Messungen auf bromierte Dioxine und Furane bei der Verarbeitung von flammgeschützten Kunststoffen und beim Löten durchgeführt. An den kunststoffverarbeitenden Arbeitsplätzen erfolgten insgesamt fünf und beim Löten neun Messungen. Die Untersuchungen an einigen Löt-Arbeitsplätzen wurden in Zusammenarbeit mit dem Institut und Poliklinik für Arbeits- und Sozialmedizin der Universität Gießen durchgeführt [110]. In Tabelle 45 sind nähere Angaben zu den Arbeitsbereichen zusammengestellt.

Beim Spritzgießen wurde die Probenahme im Bereich des Abnehmers der Teile installiert. Im Arbeitsbereich der Großteilefertigung wurde während der Probenahme ein „Störfall“ simuliert, in dem mehrere Abspritzvorgänge durchgeführt wurden. Dazu wurde die warme Kunststoffmasse nach dem Abspritzen in einen Eimer mit Wasser gegeben. Bei den Extrudern wurde im Bereich der Siebe (Auslaß) gemessen.

Die Probenahme im Bereich der abgesaugten Lötanlagen erfolgte im unmittelbaren Bereich der Aufgabe und der

Tabelle 45:

Zusammenstellung der Arbeitsbereiche, an denen PBDF/PBDD-Messungen durchgeführt wurden

Arbeitsbereich	Flammhemmer/verarbeitetes Material	Anzahl der Meßstellen
Spritzgießen, Großteilefertigung	Tetrabrom-Bisphenol-A ABS-Kunststoff	2
Spritzgießen, Kleinteilefertigung	Octabromdiphenylether	1
Extruder	Decabromdiphenylether	1
Kunststoffrecycling, Extruder	Tetrabrom-Bisphenol-A ABS-Kunststoff	1
Automatische Lötanlage mit Absaugung	u.a. Leiterplatten aus FR-4-Material	5
Handlöten mit Kolben	u.a. Leiterplatten aus FR-4-Material	2
Reparaturlöten mit Kolben	u.a. Leiterplatten aus FR-4-Material	2

Abnahme der Leiterplatten. An den Handlöt- und Reparaturlötungsarbeitsplätzen erfolgte die Messung direkt im Atembereich der Beschäftigten.

14.7.2 Meßergebnisse

Die Tabelle 46 (siehe Seite 150 f.) zeigt die Meßergebnisse für die beschriebenen Arbeiten im Bereich der Kunststoffverarbeitung. Für den Bereich Löten wurden die Analysen in zwei verschiedenen Labors durchgeführt (Tabellen 47

und 48, siehe Seite 152 f.). Wegen der verschiedenen Auftraggeber erfolgte die Darstellung der Ergebnisse nicht einheitlich. So wurde in Tabelle 48 u.a. auf die Differenzierung nach partikulären und dampfförmigen Dioxinen und Furanen verzichtet.

Eine Berechnung gewichteter Konzentrationen, z.B. analog dem NATO/CCMS-TE-Modell für chlorierte Kongeneren, erfolgte aufgrund fehlender Beurteilungsgrundlagen nicht (siehe Kapitel 11).

14 Arbeitsplatz-Meßwerte

Tabelle 46:
Meßergebnisse bei der Kunststoffverarbeitung

Arbeitsbereich	Spritzgießen Großteilefertigung		Spritzgießen (Störung) Großteilefertigung	
Flammschutzmittel	Tetrabrom-Bisphenol A		Tetrabrom-Bisphenol A	
Gesamstaubkonzentration [mg/m ³]	0,09		0,05	
PBDD/PBDF	partikuläre PBDD/PBDF [pg/m ³]	dampfförmige PBDD/PBDF [pg/m ³]	partikuläre PBDD/PBDF [pg/m ³]	dampfförmige PBDD/PBDF [pg/m ³]
Summe Tetra-BDF	10,1	4,3	9,0	3,0
Summe Penta-BDF	7,3	0,6	c	c
Summe Hexa-BDF	5,8	c	c	c
Summe Hepta-BDF	c	c	c	c
Octa-BDF	< 7,1	< 6,9	< 43,0	< 26,0
Summe-Tetra- bis Octa-BDF	23,2	4,9	9,0	3,0
2,3,7,8-Tetra-BDF ^b	< 0,22	< 0,18	< 2,3	< 2,4
1,2,3,7,8-Penta-BDF ^b	< 0,26	< 0,29	< 3,1	< 5,0
2,3,4,7,8-Penta-BDF ^b	< 0,26	< 0,29	< 3,1	< 5,0
1,2,3,4,7,8-/1,2,3,6,7,8-Hexa-BDF ^{a,b}	< 0,59	< 0,92	< 8,2	< 10,5
2,3,4,7,8,9-Hexa-BDF ^b	< 0,59	< 0,92	< 8,2	< 10,5
1,2,3,7,8,9-Hexa-BDF ^b	< 99,13 ^d	< 2,91 ^d	< 61,3	< 69,1
1,2,3,4,6,7,8-Hepta-BDF ^b	< 2,00	< 2,10	< 24,2	< 13,2
1,2,3,4,7,8,9-Hepta-BDF ^b	< 51,12 ^d	< 24,42 ^d	< 24,2	< 181,8
Summe Tetra-BDD	c	c	c	c
Summe Penta-BDD	c	c	c	c
Summe Hexa-BDD	c	c	c	c
Summe Hepta-BDD	c	c	c	c
Octa-BDD	< 7,0	< 6,5	< 46,0	< 21,0
Summe Tetra- bis Octa-BDD	c	c	c	c
2,3,7,8-Tetra-BDD ^b	< 0,23	< 0,18	< 2,3	< 2,4
1,2,3,7,8-Penta-BDD ^b	< 0,34	< 0,28	< 4,0	< 4,8
1,2,3,4,7,8-/1,2,3,6,7,8-Hexa-BDD ^{a,b}	< 0,48	< 0,53	< 6,6	< 11,5
1,2,3,7,8,9-Hexa-BDD ^b	< 0,48	< 0,53	< 6,6	< 11,5
1,2,3,4,6,7,8-Hepta-BDD ^b	< 1,5	< 1,30	< 14,5	< 12,2
Summe Tetra- bis Octa BDF/D	23,2	4,9	9,0	3,0

^a gaschromatographisch an der GC-Phase DB-5 nicht trennbare Isomeren

^b Maximalwert; eine Coelution mit weiteren Kongeneren dieser Homologengruppe ist nicht auszuschließen

^c kein Kongener nachweisbar

^d erhöhte Nachweisgrenze wegen Störkomponente

Spritzgießen Kleinteilefertigung		Kunststoffrecycling Extruder		Kunststoffverarbeitung Extruder	
Octabromdiphenylether		Tetrabrom-Bisphenol A		Decabromdiphenylether	
0,20		0,14		0,06	
partikuläre PBDD/PBDF [pg/m ³]	dampfförmige PBDD/PBDF [pg/m ³]	partikuläre PBDD/PBDF [pg/m ³]	dampfförmige PBDD/PBDF [pg/m ³]	partikuläre PBDD/PBDF [pg/m ³]	dampfförmige PBDD/PBDF [pg/m ³]
360	10	37,0	3,2	98,0	43,0
880	c	67,7	c	85,0	4,0
680	c	66,8	c	113,0	c
20	c	8,0	c	226,0	c
< 20	< 20	< 2,0	< 4,7	647,0	< 4,0
1 940	10	179,6	3,2	1 169,0	47,0
< 1	< 1	0,25	< 0,18	< 0,7	< 0,8
< 2	< 2	< 0,38	< 0,32	< 1,1	< 1,2
< 2	< 2	1,04	< 0,32	< 1,1	< 1,2
< 5	< 4	< 0,87	< 0,43	11,1	< 0,7
< 5	< 4	< 0,87	< 0,43	< 1,0	< 0,7
< 549 ^d	< 4 ^d	< 1 002,99 ^d	< 1,90 ^d	< 5,6 ^d	< 1,1 ^d
< 9	< 11	8,04	< 0,72	225,9	< 3,2
< 161 ^d	< 11 ^d	< 974,83 ^d	< 7,41 ^d	< 304,8 ^d	< 3,2
10	c	1,1	c	c	c
10	c	c	c	c	c
c	c	c	c	c	c
c	c	c	c	c	c
< 20	< 20	< 1,0	< 1,0	81,0	< 4,0
20	c	1,1	c	81,0	c
< 1	< 1	< 0,2	< 0,19	< 0,8	< 0,8
< 4	< 2	< 0,35	< 0,37	< 1,1	< 1,0
< 4	< 4	< 0,48	< 0,48	< 2,2	< 2,2
< 4	< 4	< 0,48	< 0,48	< 2,2	< 2,2
< 10	< 6	< 0,85	< 0,83	< 3,2	< 3,1
1 960	10	180,7	3,2	1 250,0	47,0

14 Arbeitsplatz-Meßwerte

Tabelle 47:
Meßergebnisse beim Löten

Arbeitsbereich	automatische Lötanlage		Handlöten mit Kolben	
Gesamtstaubkonzentration [mg/m ³]	0,10		0,06	
PBDD/PBDF	partikuläre PBDD/PBDF [µg/m ³]	dampfförmige PBDD/PBDF [µg/m ³]	partikuläre PBDD/PBDF [µg/m ³]	dampfförmige PBDD/PBDF [µg/m ³]
Summe Tetra-BDF	3,5	c	1,5	c
Summe Penta-BDF	2,4	c	1,1	0,6
Summe Hexa-BDF	3,2	c	3,1	c
Summe Hepta-BDF	4,4	9,6	5,2	2,4
Octa-BDF	< 2,6	< 5,2	< 1,9	< 1,9
Summe-Tetra- bis Octa-BDF	13,4	9,6	10,9	3,1
2,3,7,8- Tetra-BDF ^b	< 0,40	< 0,35	< 0,36	< 0,38
1,2,3,7,8-Penta-BDF ^b	< 0,40	< 0,61	< 0,56	< 0,57
2,3,4,7,8- Penta-BDF ^b	< 0,40	< 0,61	< 0,56	< 0,57
1,2,3,4,7,8-/1,2,3,6,7,8-Hexa-BDF ^{a,b}	< 0,52	< 1,09	< 1,09	< 1,07
2,3,4,7,8,9-Hexa-BDF ^b	< 0,52	< 1,09	< 1,09	< 1,07
1,2,3,7,8,9-Hexa-BDF ^b	< 0,52	< 1,09	< 1,09	< 1,07
1,2,3,4,6,7,8-Hepta-BDF ^b	4,36	9,64	5,20	2,42
1,2,3,4,7,8,9-Hepta-BDF ^b	< 1,00	< 1,53	< 3,36	< 1,65
Summe Tetra-BDD	2,0	1,2	c	c
Summe Penta-BDD	c	c	c	c
Summe Hexa-BDD	c	c	c	c
Summe Hepta-BDD	c	c	c	c
Octa-BDD	< 0,7	< 1,8	< 1,9	< 1,9
Summe Tetra- bis Octa-BDD	2,0	1,2	c	c
2,3,7,8-Tetra-BDD ^b	< 0,40	< 0,37	< 0,38	< 0,36
1,2,3,7,8-Penta-BDD ^b	< 0,40	< 0,55	< 0,54	< 0,55
1,2,3,4,7,8-/1,2,3,6,7,8-Hexa-BDD ^{a,b}	< 0,97	< 1,07	< 1,06	< 1,05
1,2,3,7,8,9-Hexa-BDD ^b	< 0,97	< 1,07	< 1,06	< 1,05
1,2,3,4,6,7,8-Hepta-BDD ^b	< 0,50	< 1,62	< 1,62	< 1,60
Summe Tetra- bis Octa BDF/D	15,5	10,8	10,9	3,1

^a gaschromatographisch an der GC-Phase DB-5 nicht trennbare Isomeren

^b Maximalwert; eine Coelution mit weiteren Kongeneren dieser Homologengruppe ist nicht auszuschließen

^c kein Kongener nachweisbar

^d erhöhte Nachweisgrenze wegen Störkomponente

Tabelle 48:
Meßergebnisse beim Löten

Arbeitsbereich	automatische Lötlage Aufgabe	automatische Lötlage Aufgabe	automatische Lötlage Abnahme	automatische Lötlage Abnahme	Handlöten mit Kolben	Reparatur- löten	Reparatur- löten
PBDD/PBDF	PBDD/PBDF [pg/m ³]	PBDD/PBDF [pg/m ³]	PBDD/PBDF [pg/m ³]	PBDD/PBDF [pg/m ³]	PBDD/PBDF [pg/m ³]	PBDD/PBDF [pg/m ³]	PBDD/PBDF [pg/m ³]
Quantifizierung mit Hilfe interner Standards							
2,3,7,8-Tetra-BDD ^{1,3}	n.n (0,1)*	n.n (0,1)*	n.n (0,1)*	n.n (0,1)*	n.n (0,1)*	n.n (0,1)*	n.n (0,1)*
andere Tetra-BDD ¹	n.n	0,2	0,1	0,6	0,6	0,1	1,2
1,2,3,7,8-Penta-BDD ^{1,3}	n.n (0,2)*	n.n (0,1)*	n.n (0,2)*	n.n (0,1)*	n.n (0,2)*	n.n (0,1)*	n.n (0,2)*
andere Penta-BDD ¹	n.n	n.n	n.n	n.n	n.n	n.n	n.n
1,2,3,4,7,8/1,2,3,6,7,8- Hexa-BDD ^{1,3}	n.n (1,1)*	n.n (1,4)*	n.n (1,3)*	n.n (1,7)*	n.n (2,6)*	n.n (1,2)*	n.n (1,9)*
1,2,3,7,8,9-Hexa-BDD ^{1,3}	n.n (1,2)*	n.n (1,9)*	n.n (1,3)*	n.n (1,7)*	n.n (3,1)*	n.n (1,2)*	n.n (2,2)*
andere Hexa-BDD ¹	n.n	n.n	n.n	n.n	n.n	n.n	n.n
2,3,7,8-Tetra-BDF ^{1,3}	n.n (0,1)*	n.n (0,1)*	n.n (0,1)*	< 0,2**	n.n (0,1)*	n.n (0,2)*	n.n (0,4)*
andere Tetra-BDF ¹	1,0	2,7	1,5	3,7	5,9	1,7	14,9
1,2,3,7,8-Penta-BDF ^{1,3}	n.n (0,2)*	n.n (0,2)*	n.n (0,2)*	n.n (0,2)*	n.n (0,4)*	n.n (0,2)*	n.n (0,4)*
2,3,4,7,8-Penta-BDF ^{1,3}	n.n (0,2)*	n.n (0,2)*	n.n (0,2)*	n.n (0,1)*	n.n (0,2)*	n.n (0,2)*	n.n (0,3)*
andere Penta-BDF ¹	n.n	1,5	0,3	2,2	2,5	0,8	1,8
Hexa-BDF ^{1,2}	n.n (1,6)	< 2,3**	n.n (1,6)	< 3,4**	< 3,9**	< 4,2**	< 5,1**
Summe Tetra- Hexa-BDF/BDD	1,0	6,6	1,9	8,3	11,1	4,8	20,5
Abschätzung mit Hilfe externer Standards							
Hepta-BDD ¹	A	A	A	A	A	A	A
Octa-BDD ^{1,2}	A	A	A	A	A	A	A
Hepta-BDF ^{1,2}	A	A	A	A	A	A	A
Octa-BDF ¹	A	A	A	A	A	A	A

¹ erwartetes Isotopenverhältnis, erwartete Retentionszeit

² Zuordnung über externen Standard

³ gleichzeitige Elution mit internem Standard

n.n nicht nachweisbar, Nachweisgrenze in ()

A vermutlich keine oder nur geringe Belastung

* Maximalwert, Anteil von Begleitkomponente(n) kann nicht ausgeschlossen werden

** Bei der Summenbildung werden diese Werte mit 50 % berücksichtigt

14.7.3 Diskussion der Meßwerte und Fazit

Im allgemeinen kann ausgesagt werden, daß toxisch relevante bromierte Dioxine und Furane (2,3,7,8-Gruppe) sowohl bei der Verarbeitung von Kunststoffen als auch beim Löten nicht nachgewiesen wurden.

Aus den Kongenerenverteilungen ist ersichtlich, daß weder 2,3,7,8-Tetrabromdibenzofuran noch 2,3,7,8-Tetrabromdibenzo-p-dioxin nachgewiesen wurden.

Die höchsten Konzentrationen an bromierten Dioxinen und Furanen wurden beim Einsatz von Decabromdiphenylether bzw. Octabromdiphenylether (Tabelle 46) an einem Extruder für die

Fertigung von Endlosware bzw. beim Spritzgießen (Kleinteilefertigung) ermittelt.

Beim Löten wurden die höchsten Konzentrationen an der Ausgabe einer Schwallötanlage und an einem Reparaturlöt-Arbeitsplatz nachgewiesen (Tabelle 47). Die Messung an der Ausgabe der Schwallötanlage fand im Vergleich zu den sonstigen Messungen an den Lötanlagen unter Worst-case-Bedingungen statt, da die Erfassung der Löt-rauche bewußt mit einem Ventilator gestört wurde.

Ein weitergehendes Fazit kann aufgrund der fehlenden Beurteilungsgrundlage z.Z. nicht gezogen werden.

- [1] Buser, H.R.: Bromierte und gemischt bromierte/chlorierte Dibenzodioxine und Dibenzofurane. In: VDI-Berichte Nr. 634, S. 243. Verein Deutscher Ingenieure Düsseldorf (1987)
- [2] Sandermann, W., Stockmann, H., Casten, R.: Über die Pyrolyse des Pentachlorphenols. Chem. Ber. 90 (1957), S. 690
- [3] Fiedler, H., Hutzinger, O., Timms, C.W.: Dioxins: Sources of environmental load and human exposure. Toxicological and Environmental 29 (1990), S. 157 - 234
- [4] Pohland, A.E., Yang, G.C.: Preparation and characterisation of chlorinated dibenzo-p-dioxins. J. agric. food Chem. 20 (1972) Nr. 6, S. 1093 - 1099
- [5] Kende A.S., Wade, J.J., Ridge, D., Poland A.: Synthesis and fourier transform carbon-13 nuclear magnetic resonance spectroscopy of new toxic polyhalodibenzo-p-dioxins. J. org. Chem. 39 (1974), S. 931 - 937
- [6] Schiu, W.Y., Doucette, W., Gobas, F.A.P.C., Andren, A., Mackey, D.: Physical-chemical properties of chlorinated dibenzo-p-dioxins. Environmental Science and Technology 22 (1988) Nr. 6, S. 651 - 658
- [7] Friesen, K.J., Sarna, L.P., Webster, G.R.B.: Aqueous solubility of polychlorinated dibenzo-p-dioxins determined by high pressure liquid chromatography. Chemosphere 14 (1985), S. 1267 - 1274
- [8] Crunmett, W.B., Strehl, R.H.: Determination of chlorinated dibenzo-p-dioxins and dibenzofurans in various materials. Environ. Health Perspect. 5 (1973), S. 15 - 25
- [9] Albro, P.W., Corbett, B.J.: Extraction on clean-up of animal tissues for subsequent determination of mixtures of polychlorinated dibenzo-p-dioxins and dibenzofurans. Chemosphere 7 (1977), S. 381 - 385
- [10] Crosby, D.G., Wong, A.S.: Environmental degradation of 2,3,7,8-tetrachlorodibenzo-p-dioxin (TCDD). Science 195 (1977), S. 1337 - 1338
- [11] Gebefugi, I., Baumann, R., Korte, F.: Photochemical breakdown of 2,3,7,8-tetrachlorodibenzo-p-dioxin (TCDD) under stimulated environmental conditions. Naturwissenschaften 64 (1977), S. 486 - 487
- [12] Stehl, R.H., Papenfuss, R.R., Brede- weg, R.A., Roberts, R.W.: The stability of pentachlorophenol and chlorinated dioxins to sunlight, heat, and combustion. Adv. Chem. Ser. 120 (1973), S. 119 - 125

[13] *Hutzinger, O.*: Dioxine — Ökonomie, Expositions- und Risikoanalyse, Grenzwertermittlung. Dioxin in der Umwelt. VCI-Schriftenreihe (1985) Nr. 1, S. 26 - 34

[14] *Batz, R.*: Ergebnisse und Schlußfolgerungen aus dem Dioxinmeßprogramm bei Anlagen zur Gewinnung von Metallen. UTA Umwelt Technologie Aktuell 7 (1996) Nr. 3, S. 242 - 248

[15] *Ballschmiter, K.*: Chemie und Analytik der Polychlordibenzodioxine (Dioxine) und Polychlordibenzofurane (Furane). Dioxin in der Umwelt, VCI — Schriftenreihe (1985) Nr. 1, S. 8 - 12

[16] *Olie, K., van den Berg, M., Hutzinger, O.*: Formation and fate of PCDD from Combustion processes. Chemosphere 12 (1983), S. 627 - 636

[17] *Ballschmiter, K., Zoller, W., Scholz, Ch., Nottrodt A.*: Occurrence and absence of polychlorodibenzofurans and polychlorodibenzodioxins in fly ash from municipal incinerators. Chemosphere 12 (1983), S. 585 - 594

[18] *Dransfeld, P.*: Mechanismen der Dioxinbildung und -zerstörung. Seminar Dioxin- und NO_x-Minimierungstechniken, 17./18. September 1991 — Vortrag

[19] *Geckeler, K.E., Eberhardt W.*: Biogene Organochlorverbindungen — Vor-

kommen, Funktion, Umweltrelevanz. Naturwissenschaften 82 (1995), S. 2 - 11

[20] *Karasek, F.W., Dickson L.C.*: Model studies of polychlorinated dibenzo-p-dioxin formation during municipal refuse incineration. Science 237 (1987), S. 754 - 756

[21] *Pohle, H.*: Polybromierte Diphenyl-ether. UWSF-Z. Umweltchem. Ökotox. 2 (1990) Nr. 3, S. 148 - 150

[22] *Fluthwedel A., Pohle H.*: Bromierte Dioxine und Furane in Kunststoffherzeugnissen. UWSF-Z. Umweltchem. Ökotox. 8 (1996) Nr. 1, S. 34 - 36

[23] BGA: Dioxine und Furane — ihr Einfluß auf Umwelt und Gesundheit. Bundesgesundheitsbl. 36 (1993) Nr. 5 (Sonderheft), S. 1 - 14

[24] *Lahl, U., Zeschmar-Lahl, B.*: Kompost im Teufelskreis. Müllmagazin (1991) Nr. 4, S. 28 - 31

[25] *Swanson, S.E., Rappe, C.*: Emissions of PCDD's and PCDF's from the pulp industry. Chemosphere 17 (1988), S. 681 - 691

[26] *Theobald, W.*: Ermittlung und Verminderung der Emissionen von Dioxinen und Furanen aus thermischen Prozessen. Forschungsvorhaben

Nr. 10403365/01 des Umweltbundesamtes, Berlin 1995

[27] *Schwind, K.-H., Hosseinpour, J., Thoma, H.*: Bromierte/chlorierte Dioxine und Furane bei der Verbrennung von Hausmüll. UWSF — Z. Umweltchem. Ökotox. 1. (1989), S. 24

[28] *Rippen, G., Gühr, R., Renner, I., Klöpffer, W.*: Polychlorierte Dibenzo-p-dioxine und Dibenzofurane (PCDD/F), UWSF — Z. Umweltchem. Ökotox. 4 (1992) Nr. 1, S. 30 - 35

[29] *Schwind, K.-H., Thoma, H., Hutzinger, O., et al.*: Emission halogener Dibenzo-dioxine (PXDD) und Dibenzofurane (PXDF) aus Verbrennungsmotoren. UWSF — Z. Umweltchem. Ökotox. 3 (1991) Nr. 5, S. 291 - 298

[30] *Zuberbühler, U., Angerer, M., Baumbach, G., Vatter, J., Hagenmaier, H.*: Abgasemissionsmessungen an gewerblichen und industriellen Holzfeuerungen im Geltungsbereich der 1. BImSchV. Gefahrstoffe — Reinhalt. Luft 56 (1996) Nr. 11, S. 415 - 418

[31] *Poiger, H.*: Aufnahme, Verteilung, Metabolismus von PCDDs und PCDFs — Vergleich Mensch/Tier. In: Dioxin — eine technische analytische, ökologische und toxikologische Herausforderung. Hrsg.: VDI-Kommission

Reinhaltung der Luft. VDI-Berichte Nr. 634 (1987), S. 389 - 397

[32] *Flesch-Janys, D., Becher, H., Gurn, P., Jung, D., Konietzko, J., Manz, A., Pöpke, O.*: Elimination of polychlorinated dibenzo-p-dioxins and dibenzofurans in occupationally exposed persons. J. Toxicol. Environ. Health 47 (1996), S. 363 - 378

[33] *Sagunski, H., Perger, G.*: Biozide. In: Lehrbuch der Toxikologie Hrsg. 1994. Marquardt, H., u. Schäfer, S.G., BI-Wissenschaftsverlag, Mannheim u.a., S. 439 - 480

[34] ICPS (International Programme on Chemical Safety): Polychlorinated dibenzo-para-dioxins and dibenzofurans. Environmental Health Criteria 88, WHO, Genf 1989

[35] *Zober, A.*: Dioxin — Neuere Erkenntnisse zur Toxikologie und Epidemiologie. Landesverband Südwestdeutschland der gewerblichen Berufsgenossenschaften, Heidelberg 1993

[36] *Peterson, R.E., Theobald, H.M., Kimmel, G.L.*: Developmental and reproductive toxicity of dioxins and related compounds: cross-species comparisons. Crit. Rev. Toxicol. 23 (1993), S. 283 - 335

- [37] Egeland, G.M., Sweeney, M.H., Fingerhut, M.A., Wille, K.K., Schnorr, T.M., Halperin, W.E.: Total serum testosterone and gonadotropins in workers exposed to dioxin. *Am. J. Epidemiol.* 139 (1994), S. 272 - 281
- [38] DFG (Deutsche Forschungsgemeinschaft): MAK- und BAT-Werte-Liste 1996. VCH, Weinheim 1995
- [39] Fingerhut, M.A., Halperin, W.E., Marlow, D.A., Piacitelli, L.A., Honchar, P.A., Sweeney, M.H., Greife, A.L., Dill, P.A., Steenland, K., Suruda, A.J.: Cancer mortality in workers exposed to 2,3,7,8-tetrachlorodibenzo-p-dioxin. *New Engl. J. Med.* 324 (1991), S. 212 - 218
- [40] Manz, A., Berger, J., Dwyer, J.H., Flesch-Janys, D., Nagel, S., Walts-gott, H.: Cancer mortality among workers in chemical plant contaminated with dioxin. *Lancet* 338 (1991), S. 959 - 964
- [41] Flesch-Janys, D., Berger, J., Gurn, P., Manz, A., Nagel, S., Walts-gott, H., Dwyer, J.H.: Exposure to polychlorinated dioxins and furans (PCDD/F) and mortality in a cohort of workers from a herbicide-producing plant in Hamburg, Federal Republic of Germany. *Am. J. Epidemiol.* 142 (1995), S. 1165 - 1175
- [42] Ott, M.G., Zober, A.: Cause specific mortality and cancer incidence among employees exposed to 2,3,7,8-TCDD after a 1953 reactor accident. *Occup. Environ. Med.* 53 (1996), S. 606 - 612
- [43] Bertazzi, P.A., Pesatori, A.C., Consonni, D., Tironi, A., Landi, M.T., Zocchetti, C.: Cancer incidence in a population accidentally exposed to 2,3,7,8-Tetrachlorodibenzo-para-dioxin. *Epidemiology* 4 (1993), S. 398 - 406
- [44] Huff, J., Lucier, G., Tritscher, A.: Carcinogenicity of TCDD: experimental, mechanistic, and epidemiologic evidence. *Ann. Rev. Pharmacol. Toxicol.* 34 (1994), S. 343 - 372
- [45] Okey, A.B., Riddick, D.S., Harper, P.A.: The Ah receptor: Mediator of the toxicity of 2,3,7,8-tetrachlorodibenzo-p-dioxin (TCDD) and related compounds. *Toxicol. Lett.* 70 (1994), S. 1 - 22
- [46] Mennear, J.H., Lee, C.-C.: Polybrominated dibenzo-p-dioxins and dibenzofurans: literature review and health assessment. *Environ. Health Perspect.* 102, Suppl. 1 (1994), S. 265 - 274
- [47] Appel, K.E.: Polybromierte Dibenzodioxine und Dibenzofurane — Toxikologische Beurteilung. *Bundesgesundheitsbl.* 10 (1991), S. 460 - 469

- [48] Safe, S.: Polychlorinated biphenyls (PCBs), dibenzo-p-dioxins (PCDDs), dibenzofurans (PCDFs), and related compounds: environmental and mechanistic considerations which support the development of toxic equivalency factors (TEFs). *Crit. Rev. Toxicol.* 21 (1990), S. 51 - 88
- [49] Henschler, D.: Wichtige Gifte und Vergiftungen. In: *Allgemeine und spezielle Pharmakologie und Toxikologie*; S. 747 - 841. Hrsg.: Forth, W., Henschler, D., Rummel, W., u. Starke, K.), BI-Wissenschaftsverlag, Mannheim u.a. 1992
- [50] Lechtenberg-Auffahrt, E., Minkwitz, D., Neustadt, T., Rupprich, N., Ueberschär-Darschnik, S., Wölcke, U., Wölfel, V.: *Neue Stoffe am Arbeitsplatz: Ein Bewertungskonzept*. Amtliche Mitteilungen der Bundesanstalt für Arbeitsschutz, Dortmund 1994
- [51] Aulmann, W., Sterzel, W.: Risikobewertung in der Toxikologie — Möglichkeiten und Grenzen. *Deutsche Apotheker Zeitung* 38 (1995), S. 3477 - 3490
- [52] Kociba, R.J., Keyes, D.G., Beyer, J.E., Carreon, R.M., Wade, C.E., Dittenber, D., Kolnins, R., Frauson, L., Park, C.N., Barnard, S., Hummel, R., Humiston, C.G.: Results of a two year chronic toxicity and oncogenicity study of 2,3,7,8-tetrachlorodibenzo-p-dioxin (TCDD) in rats. *Toxicol. Appl. Pharmacol.* 46 (1978), S. 279 - 303
- [53] Schulz, D.: Wirkungsbezogene Richt- und Grenzwerte für Dioxine sowie gegenwärtige Belastung von Mensch und Umwelt in der Bundesrepublik Deutschland. In: *Dioxin-Emissionen aus Industrie, Verkehr und weitere Quellen; Emissionsbegrenzung und -minderung*. 37. Seminar Umwelttechnologieforum, S. 7 - 38, Berlin 1994
- [54] EPA (United States Environmental Protection Agency): *Estimating exposure to dioxin-like compounds*. Review draft. 3 Bde, Office of Research and Development, Washington 1994
- [55] TRK-Wert für chlorierte Dibenzodioxine und -furane. *BArbBl.* 9 (1993), S. 71 - 74
- [56] Verordnung über Verbote und Beschränkungen des Inverkehrbringens gefährlicher Stoffe, Zubereitungen und Erzeugnisse nach dem Chemikaliengesetz (Chemikalien-Verbotsverordnung — ChemVerbotsV) vom 14. Oktober 1993 (BGBl. I S. 1720), zuletzt geändert durch die Erste Verordnung zur Änderung chemikalienrechtlicher Verordnungen vom 12. Juni 1996 BGBl. I (1996), S. 818

[57] Verordnung zum Schutz vor gefährlichen Stoffen (Gefahrstoffverordnung — GefStoffV) vom 26. Oktober 1993 (BGBl. I S. 1782), zuletzt geändert durch die Erste Verordnung zur Änderung chemikalienrechtlicher Verordnungen vom 12. Juni 1996, BGBl. I (1996), S. 818

[58] Technische Regeln für Gefahrstoffe: Grenzwerte in der Luft am Arbeitsplatz. Luftgrenzwerte (TRGS 900). Carl Heymanns Verlag Köln (Oktober 1996)

[59] Technische Regeln für Gefahrstoffe: Verzeichnis krebserzeugender, erbgutverändernder oder fortpflanzungsgefährdender Stoffe (TRGS 905). Carl Heymanns Verlag, Köln (Oktober 1995)

[60] Bekanntmachung der Liste gefährlicher Stoffe und Zubereitungen nach § 4a GefStoffV vom 16. September 1993 und folgender Ausgaben in der Fassung vom 6. Januar 1996 Bundesanzeiger Nr. 229a vom 7. Dezember 1993

[61] Technische Regeln für Gefahrstoffe: Begründungen für die Einstufungen krebserzeugender Gefahrstoffe in Gefährdungsgruppen (TRGS 910). Carl Heymanns Verlag, Köln (Oktober 1994)

[62] Technische Regeln für Gefahrstoffe: Begründungen und Erläuterungen zu

Grenzwerten in der Luft am Arbeitsplatz (TRGS 901). BArbBl. (1997) Nr. 4, S. 42, Begründung Nr. 42, BArbBl. (1993) Nr. 9, S. 70 - 76, Carl Heymanns Verlag, Köln

[63] Technische Regeln für Gefahrstoffe: Elektroisierflüssigkeiten, die mit PCDD oder PCDF verunreinigt sind (TRGS 518). Carl Heymanns Verlag, Köln (April 1994)

[64] Technische Regeln für Gefahrstoffe: Dioxine (polyhalogenierte Dibenzo-p-Dioxine und Dibenzo-Furane) (TRGS 557). BArbBl (1996) Nr. 3, S. 85 - 90

[65] Erste Allgemeine Verwaltungsvorschrift zum Bundes-Immissionsschutzgesetz (Technische Anleitung zur Reinhaltung der Luft — TA Luft) vom 27. Februar 1986 (GMBI. S. 95 ber. 202 u. 651), geändert durch Artikel 1 des Gesetzes vom 4. Oktober 1985 (BGBl. I S. 1950). Erich Schmidt Verlag, Bielefeld, 2/1992

[66] Bekanntmachung der Neufassung der Zwölften Verordnung zur Durchführung des Bundes-Immissionsschutzgesetzes (Störfall-Verordnung) vom 20. September 1991 (BGBl. I S. 1891). Erich Schmidt Verlag, Bielefeld, 4/1995

[67] Siebzehnte Verordnung zur Durchführung des Bundes-Immissionsschutz-

gesetzes (Verordnung über Verbrennungsanlagen für Abfälle und ähnliche brennbare Stoffe — 17. BImSchV.) vom 23. November 1990 (BGBl. I S. 2545, 2832). Erich Schmidt Verlag, Bielefeld, 8/1996

[68] Neunzehnte Verordnung zur Durchführung des Bundes-Immissionsschutzgesetzes (Verordnung über Chlor- und Bromverbindungen als Kraftstoffzusatz — 19. BImSchV.) vom 17. Januar 1992 (BGBl. I S. 75). Erich Schmidt Verlag, Bielefeld, 14/1993

[69] Richtlinie 94/67/EG des Rates vom 16. Dezember 1994 über die Verbrennung gefährlicher Abfälle. Amtsblatt der Europäischen Gemeinschaften L 365, 37. Jahrgang, 31. Dezember 1994

[70] VDI 3498 Blatt 1 E: Messen von Immissionen; Messen von Innenraumluft; Messen von polychlorierten Dibenzo-p-dioxinen und Dibenzofuranen; LIB-Filterverfahren. Beuth Verlag, Berlin (1993)

[71] VDI 3499 Blatt 1 E: Messen von Emissionen, Messen von Reststoffen; Messen von polychlorierten Dibenzo-dioxinen und -furanen im Rein- und Rohgas von Feuerungsanlagen mit der Verdünnungsmethode; Bestimmung in Filterstaub, Kesselasche und in Schlacken. Beuth Verlag, Berlin (1990)

[72] VDI 3499 Blatt 2 E: Messen von Emissionen; Messen von polychlorierten Dibenzo-p-dioxinen (PCDD) und Dibenzofuranen (PCDF); Filter/Kühler-Methode. Beuth Verlag, Berlin (1993)

[73] Verfahren zur Bestimmung von 2,3,7,8-Tetrachlorodibenzo-p-dioxin und anderen in 2,3,7,8-Stellung chlorierter PCDD und PCDF (ZH 1/120.47). Von den Berufsgenossenschaften anerkannte Analysenverfahren zur Feststellung der Konzentrationen krebserzeugender Arbeitsstoffe in der Luft in Arbeitsbereichen. Carl Heymanns Verlag, Köln (1991)

[74] Dibenzofurane und Dibenzo-p-dioxine, polychloriert (Kennzahl 6880). In: BIA-Arbeitsmappe Messung von Gefahrstoffen. Hrsg.: Berufsgenossenschaftliches Institut für Arbeitssicherheit — BIA, Sankt Augustin. Erich Schmidt Verlag, Bielefeld 1989 — Loseblatt-Ausg.

[75] DIN EN 481: Festlegung der Teilchengrößenverteilung zur Messung luftgetragener Partikel. Beuth Verlag, Berlin (1993)

[76] *Lichtenstein, N., et. al.*: Ringversuch zur Messung polychlorierter Dibenzodioxine und -furane an Arbeitsplätzen. Gefahrstoffe — Reinhalt. Luft 56 (1996) Nr. 6, S. 239 - 245

- [77] Leitlinie zur Brandschadenssanierung des Verbandes der Sachversicherer e.V. Hrsg.: Verband der Sachversicherer, Köln (VdS 2357 01.94(01))
- [78] Regeln für Sicherheit und Gesundheitsschutz bei der Arbeit in kontaminierten Bereichen (ZH1/183). Hrsg.: Hauptverband der gewerblichen Berufsgenossenschaften. Carl Heymanns Verlag Köln (in Vorbereitung)
- [79] VDI 3929: Erfassen luftfremder Stoffe. Beuth Verlag, Berlin (1994)
- [80] VDI 2262: Luftbeschaffenheit am Arbeitsplatz — Minderung der Exposition durch luftfremde Stoffe, Allgemeine Anforderungen Blatt 1, Lufttechnische Maßnahmen (Blatt 3). Beuth Verlag, Berlin
- [81] Regeln für den Einsatz von Atemschutzgeräten (ZH1/701). Hrsg.: Hauptverband der gewerblichen Berufsgenossenschaften, Carl Heymanns Verlag, Köln (1994)
- [82] Technische Regeln für gefährliche Arbeitsstoffe: Tragezeitbegrenzung von Atemschutzgeräten und isolierenden Schutzanzügen ohne Wärmeaustausch für Arbeit (TRGA 415) (BARbI (1986) Nr. 9, S. 91 - 92). Carl Heymanns Verlag, Köln
- [83] Berufsgenossenschaftliche Grundsätze für arbeitsmedizinische Vorsorgeuntersuchungen (G 40). Gentner Verlag, Stuttgart
- [84] Berufsgenossenschaftliche Grundsätze für arbeitsmedizinische Vorsorgeuntersuchungen (G 26). Gentner Verlag, Stuttgart
- [85] Arbeitsmedizinische Vorsorge, Atemschutzgeräte (ZH1/600.26). Hrsg.: Hauptverband der gewerblichen Berufsgenossenschaften, Carl Heymanns Verlag, Köln (1991)
- [86] Stockmann, R., Hahn, J.U., Lichtenstein, N., Neumann, H.D., Schick, W.: Polychlorierte Dibenzodioxine und -furane an Arbeitsplätzen. Staub — Reinhalt. Luft 53 (1993) Nr. 10, S. 389 - 393
- [87] Neumann, H.D., Althoff, B., Pöpke, O., Böske, J., Bent, St., Moschner, O., Schulte, H.G.: Polychlorierte Dibenzodioxine und -furane im Blutfett von Mitarbeitern in Müllverbrennungsanlagen. Staub — Reinhalt. Luft (1995), S. 189 - 192
- [88] Pöpke, O., Ball, M., Lis, A.: Various PCDD/PCDF patterns in human blood resulting from different occupational exposures. Chemosphere 25 (1992), S. 1101 - 1108
- [89] Kieselrot-Studie: Humanmedizinische Untersuchungen. Bericht des

Hygiene-Instituts des Ruhrgebietes — Institut für Umweltmedizin — im Auftrag des Ministers für Arbeit, Gesundheit und Soziales des Landes Nordrhein-Westfalen, September 1991

[90] Pöpke, O., Ball, M., Lis, A.: PCDD/PCDF in humans — An update of background data. *Organohalogen Compounds* 13 (1993), S. 81 - 84

[91] Schecter, A., Ryan, J.J., Constable, J.D., Baughman, R., Bangert, J., Fürst, P.: A comparison of dioxin and dibenzofuran levels in adipose tissue and blood of 20 Massachusetts Vietnam veterans. *Dioxin* 89, Toronto, 17. bis 22. September — Vortrag

[92] Patterson, D.G. jr., Needham, L.L., Pirkle, J.L., Robert, D.W., Bagby, J.R., Garrett, W.A., Andrews, J.S. jr., Falk, H., Bernert, J.T., Sampson, E.J., Houk, V.N.: Correlation between serum and adipose tissue levels of 2,3,7,8-Tetrachloro-dibenzo-p-dioxin in 50 persons from Missouri. *Arch. Environ. Toxicology* 17 (1988) Nr. 2, S. 139 - 143

[93] NATO/CCMS: International Toxicity Equivalency Factor (ITEF). Method of risk assessment for complex mixtures of dioxins and related compounds. Pilot study on International Information Exchange on dioxins and related compounds, Report Number 176, North

Atlantic Treaty Organisation, Committee on Challenges of Modern Society August 1988

[94] Verordnung zum Schutz vor gefährlichen Stoffen (Gefahrstoffverordnung — GefStoffV) in der Fassung vom 19. September 1994, BGBl. I S. 2557

[95] Stanley, J.S., Boggess, K.E., Onstot, J., Sack, T.M.: PCDDs and PCDFs in human adipose tissue from the EPA FY82 NHATS Repository. *Chemosphere* 15 (1986), S. 1605 - 1612

[96] Beck, H., Mathar, W.: PCDD/F in Lebensmittel- und Humanproben einschließlich Frauenmilch. Abschlußbericht zum BMFT-Forschungsvorhaben 0765001

[97] Sagunski, H., Csicsaky, M., Fertmann, R., Roller, M., Schürmann, M.: Age dependent levels of PCDD and PCDF in human blood samples. *Organohalogen Compounds* 9 (1992), S. 211 - 214

[98] Schrey, P., Wittsiepe, J., Ewers, U., Exner, M., Selenka, F.: Age-related increase of PCDD/F-levels in human blood — a study with 95 unexposed persons from Germany. *Organohalogen Compounds* 9 (1992), S. 261 - 267

[99] VDI-Richtlinie 3499 Blatt 4 (Vorwurf): Messen von polychlorierten

Dibenzodioxinen und -furanen in Emissionen von Verbrennungsanlagen und bei anderen Verbrennungsprozessen. Polyurethan-Schaum-Adsorptionsmethode vom 12. Dezember 1988

[100] Probenahmeverfahren Gesamtstaub (Kennzahl 7552). In: BIA-Arbeitsmappe, Messung von Gefahrstoffen. Hrsg.: Berufsgenossenschaftliches Institut für Arbeitssicherheit — BIA, Sankt Augustin. Erich Schmidt Verlag, Bielefeld 1989 — Loseblatt-Ausg.

[101] Technische Richtkonzentrationen (TRK) für gefährliche Stoffe (TRGS 102): Anhang: Begründung zu den TRK-Werten, Nr. 42: TRK-Wert für chlorierte Dibenzodioxine und -furane (Juni 1996)

[102] Linde, H., Striefler, B., Stüber, H.: Polychlorierte Dibenzodioxine und -furanen an MAG-Schweißarbeitsplätzen. Staub — Reinhalt. Luft 55 (1995), S. 179 - 182

[103] Leitfaden Vermeidung flammhemmender Zusatz in Kunststoffen. Hrsg.: Zentralverband Elektronik- und Elektroindustrie e.V. (ZVEI), Frankfurt/Main 1992

[104] Hutzinger, O., et.al.: Untersuchung der möglichen Freisetzung von polybromierten Dibenzodioxinen und Dibenzofuranen beim Brand flamm-

geschützter Kunststoffe. UBA Forschungsbericht Nr. 104 03 362, Berlin, 1990

[105] Ball, M., Pöpke, O., und Lis, A.: Weiterführende Untersuchungen zur Bildung von polybromierten Dioxinen und Furanen bei der thermischen Belastung flammgeschützter Kunststoffe und Textilien. UBA Forschungsbericht Nr. 104 03 364/01 und 02, Berlin, Februar 1991 und Dezember 1991

[106] Meyer, H., Neupert, M., Pump, W., und Willenberg, B.: Flammschutzmittel entscheiden über die Wiederverwertbarkeit. Kunststoffe 83 (1993), S. 4 - 21

[107] Clausen, E.S., Lahaniatis, M., Bahadir, M., und Bieniek, D.: Bestimmung von bromierten Dibenzofuranen, die bei der Thermolyse von Polymeren mit Decabromdiphenylethern des Flammenschutzmittel gebildet werden. Fresenius Z. Analytische Chemie 327 (1987) Nr. 9

[108] Böckler, M., Kempf, E., Pöpke, O.: Emissionen polybromierter Dibenzop-dioxine (PBDD) und Dibenzofurane (PBDF) bei thermischer Belastung von Leiterplatten. Gefahrstoffe — Reinhalt. Luft 56 (1996) Nr. 1

[109] Kieper, H.: Belastung durch polybromierte Dibenzofurane und -dioxine in

Sekundärkupferhütten und bei der Herstellung flammgeschützter Kunststoffe. Schriftenreihe der Bundesanstalt für Arbeitsschutz (Fb 734). Verlag für neue Wissenschaft, Bremerhaven

[110] Forschungsvorhaben des BMBF: Arbeitsbereichsanalyse bei Gefährdungen durch halogenierte Dioxine und Furane Nr. 0.1 HK 750-5. 0, Forschungsbericht, z.Z. in Bearbeitung