Messdaten und Bestimmung von Polybromierten Dibenzodioxinen und -furanen (PBDD/F) in Abgasproben von Industrieanlagen

BUA Workshop Emission

München, 13.03.2024

Mehr Wert.
Mehr Vertrauen.



Agenda

01 Allgemeines

02 Geforderte Überwachung

03 Recherchearbeit UBA

04 Bestimmungsmethoden - Probenahme

05 Bestimmungsmethoden - Analytik

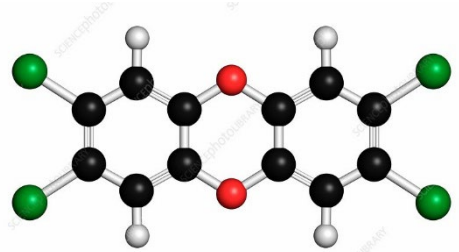
06 Messdaten Shredderanlagen

07 Messdaten Abfall- und Sonderabfall-verbrennungsanlagen

08 Toxizitätsequivalente für PBDD/F

Allgemeines

- Schon in den 1980-er Jahren wurden Untersuchungen zu Gehalten von PBDD/F und PXDD/F (X=Cl, Br) in verschiedenen Umweltproben und an potentiellen Quellen durchgeführt
- Es wurden Hausstäube, Innenraumluft und Humanproben untersucht. Die Untersuchungen von Automobilabgasen mündeten in der „Scavenger-Verbots-Verordnung“ (Verbot von verbleitem Benzin)
- Studien der 80er Jahre lassen auf vergleichbare toxikologische Eigenschaften wie PCDD/F schließen
- Sehr ähnliche physikalischen und chemischen Eigenschaften wie die PCDD/F
- Höheren Masse und dadurch schwerer flüchtig
- durch Einwirkung von Licht und Temperatur erfolgt eine leichtere Dehalogenierung



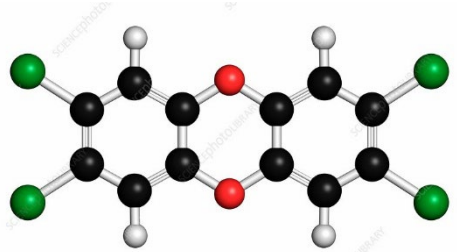
Allgemeines

- In Kunststoffen, Textilien, Baumaterialien, Elektro- und Elektronikgeräten werden häufig bromierte Flammschutzmittel (BFS) verwendet

- z.B. polybromierte Diphenylether (PBDE)
  Polybromierte Biphenyle (PBB)

- Bei der thermischen Behandlung von BFS-haltigen Abfällen könnten PBDD/F und auch PXDD/F (X = Br, Cl) Verbindungen im Abgas entstehen.

- Auch bei der Behandlung von BFS-haltigen Metallabfällen (z.B. Kabeln oder Elektro- / Elektronikaltgeräten) in Schredderanlagen könnten PBDD/F durch Hitzentwicklung entstehen.

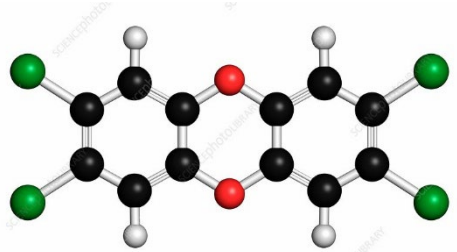


Allgemeines

- Wegen der ähnlichen Eigenschaften und der vermuteten vergleichbaren Toxizität werden hauptsächlich die 17 PCDD/F analogen 2,3,7,8-substituierten PBDD- und PBDF-Kongenere betrachtet

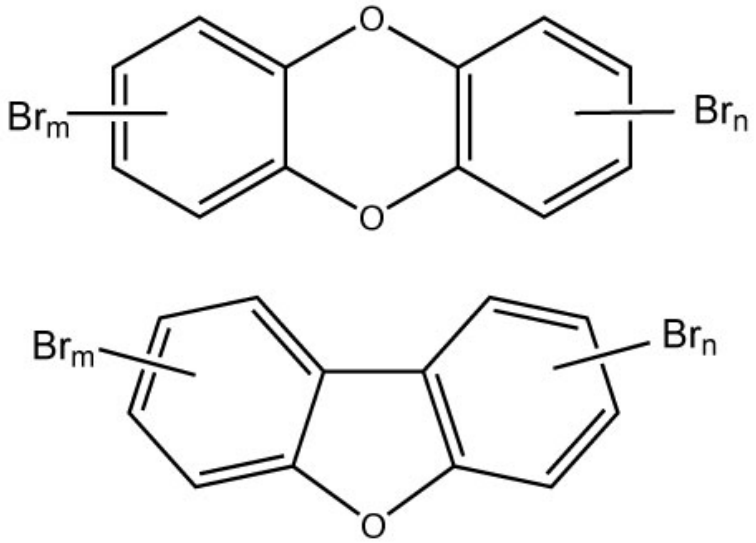
- Wie auch bei den PCDD/F werden diese in Lebewesen schlecht metabolisiert und können sich im Fettgewebe bzw. dem Fett von Organen und Blut stark anreichern.

- Sie lösen vergleichbare biologische Effekte aus, was in tierexperimentellen Studien nach Nagao 1996 und Schulz 1993 mit ausgewählten PBDD/PBDDF-Kongeneren wie 2,3,7,8-TetraBDD und 2,3,4,7,8-PentaBDF nachgewiesen wurde,



Allgemeines – PBDD/F

- 210 einzelne rein bromierte Verbindungen (Kongenere)
  - 75 PBDD
  - 135 PBDF
- Toxikologische Bedeutung haben die tetra- bis octabromierten Kongenere
- Es gibt einzelne Untersuchungen zur Relativen Potenz (REP), jedoch noch keine umfassende Betrachtung der Toxizität
- Es kann davon ausgegangen werden, dass die Toxizität vergleichbar ist mit den PCDD/F analogen Kongeneren



Polybromodibenzo-*p*-dioxin/furan Mixture

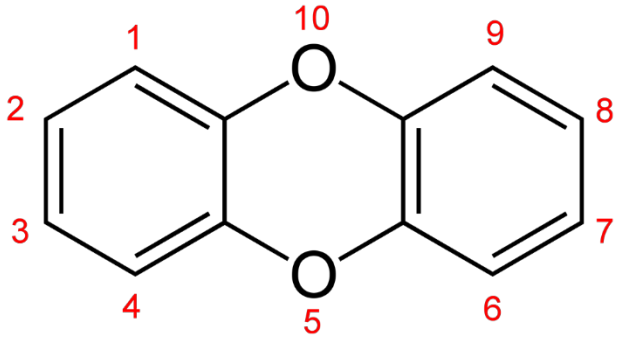
Bildquelle:
Von Dschanz (Diskussion) - Eigenes Werk, Gemeinfrei

Allgemeines – PXDD/F

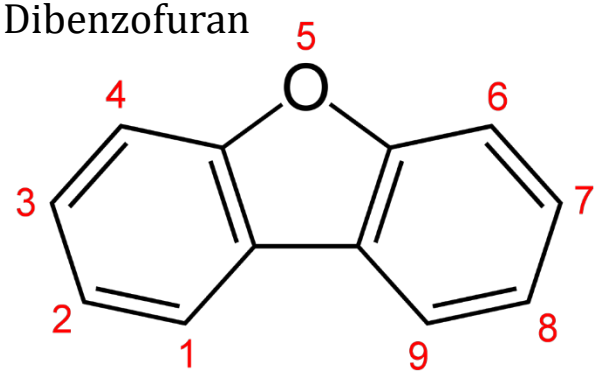
Gemischt halogenierte Dibenzo-p-dioxine und Dibenzofurane
PXDD und PXDF; X = Br, Cl

- Stoffgruppe mit 5020 Verbindungen (Kongenere)
- Kombinationsmöglichkeiten durch unterschiedliche Halogenierung mit Br und Cl (gemischt halogeniert)
- 421 der gemischt halogenierten Kongenere sind dabei in 2,3,7,8-Stellung substituiert und damit als toxikologisch relevant anzusehen

Dibenzo-p-dioxin



Dibenzofuran



Bildquelle:
de-academic.com

Geforderte Überwachung

BVT-Schlussfolgerung	Schadstoff	Mess- und Analysenvorschrift	Überwachungs-intervall	BVT	Umsetzung in nationales Recht
Abfallverbrennung (WI)	PBDD/F (1)	Keine EN Norm Verfügbar	halbjährlich	BVT 30	17. BImSchV
Abfallbehandlung (WT)	Bromierte Flammschutzmittel (2) (PBDD/F wird gemessen)	Keine EN Norm Verfügbar	jährlich	BVT 25	TA Luft und ABA-VwV

1): Die Überwachung gilt nur für die Verbrennung von Abfällen, die bromierte Flammschutzmittel enthalten, oder für Anlagen, die BVT 31 d mit kontinuierlicher Zugabe von Brom verwenden.

(2) Überwacht wird nur, wenn der betreffende Stoff gemäß der in der BVT 3 genannten Liste der Abgasströme und ihrer Merkmale als relevanter Stoff im Abgasstrom festgestellt wird.

Geforderte Überwachung

- BVT-assoziierte Emissionswerte mit einheitlichen TEF nach WHO für gefasste PBDD/F Emissionen in die Luft sind bislang nicht formuliert.

- Im der novellierten 17. BImSchV werden die 8 PBDD/F Kongenere zur Überwachung gefordert, die in der Chemikalien-Verbotsverordnung bereits mit Grenzwerten für das in Verkehr bringen belegt sind.
- Für Abfallverbrennungs oder -mitverbrennungsanlagen, in denen gezielt Abfälle verbrannt werden, die bromierte Flammschutzmittel enthalten, oder für Anlagen, die kontinuierlich bromhaltige Verbindungen in den Feuerraum einbringen, einmalig bis zum 16. Februar 2025 Messungen zur Bestimmung der Emissionen von polybromierten Dibenzodioxinen und -furanen nach Anlage 2a durchführen zu lassen.
- Nach Vorliegen einer internationalen oder nationalen Norm für ein geeignetes Messverfahren sind in folgenden Abfallverbrennungs- oder -mitverbrennungsanlagen, abweichend von Satz 7, Messungen zur Bestimmung der Emissionen von polybromierten Dibenzodioxinen und -furanen nach Anlage 2a wiederkehrend halbjährlich an mindestens drei Tagen durchzuführen:

    1. in Verbrennungsanlagen, in denen gezielt Abfälle verbrannt werden, die bromierte Flammschutzmittel enthalten, oder
    2. in Verbrennungsanlagen, die kontinuierlich bromhaltige Verbindungen in den Feuerraum einbringen

Recherchearbeit Umweltbundesamt

Titel: Sammlung und Auswertung der Messverfahren zur Bestimmung von Polybromierten Dibenzodioxinen und –furanen (PBDD/F) in Abgasproben von Industrieanlagen

Arbeitspaket 1



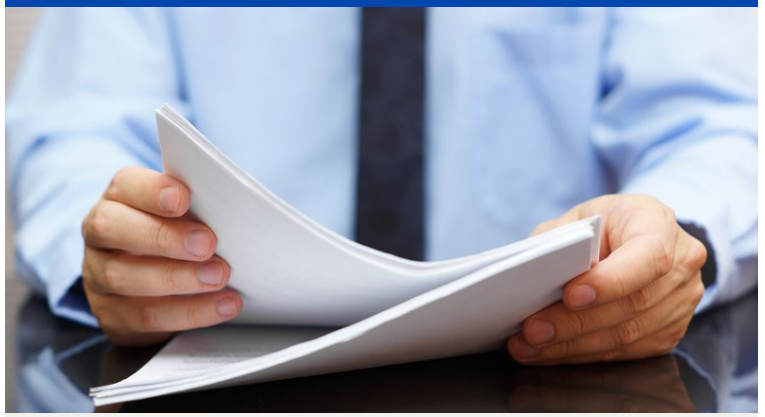
- Sammlung und Auswertung von Bestimmungsmethoden und Messdaten

Arbeitspaket 2



- Sammlung und Auswertung der Information zur Berechnung der Toxizitätsäquivalente

Arbeitspaket 3



Erstellung eines Eckpunktepapiers zur Bestimmung der Massenkonzentration von PBDD/F im Abgas von Industrieanlagen (VDI 3499)

Autoren: Chalid Tawfik und Milos Milunov; TÜV SÜD Industrieservice GmbH
Dr. Roland Haag; ROHA DIOX Consult

Bestimmungsmethoden - Probenahme

- Probenahmeverfahren aus der VDI 3499-1 bis 3 und der DIN EN 1948-1 und 5 wurden in allen ausgewerteten Literaturstellen auch für die PBDD/F- Probenahme der Studien in Europa angewendet.
- Bei den Studien aus den USA wurde die für PCDD/F entwickelte EPA Method 23 verwendet
- Es konnten keine Angaben zu einer Modifizierung eines Probenahmesystems gefunden werden
- Die Vermeidung von direkter Einwirkung von UV-Strahlung findet auch bei der PCDD/F- Probenahme Anwendung, was eine nicht explizite Erwähnung bei der PBDD/F-Probenahme begründen könnte
- Bei der Probenahme, auch bei der Langzeitprobenahme, sind voraussichtlich keine Veränderungen zu den für PCDD/F beschriebenen Methoden nötig
- Aufgrund der Vorteile bei der praktischen Anwendung wird die Methode „gekühltes Absaugrohr“ und "Filter/Kühler" empfohlen. Die Verdünnungsmethode wird praktisch nicht mehr angewendet, da diese für Netzmessungen nicht geeignet ist.

Bestimmungsmethoden - Analytik

Beurteilung der vorgefundenen Methoden

- Analytik Verfahren lehnen sich an die VDI 3499 und die DIN EN 1948
- Es liegen bisher nur Hausverfahren vereinzelter Laboratorien vor
- Ein Vergleich der Methoden ist momentan nicht möglich, da Literaturstellen nur selten ins Detail der Methode gehen und Anfragen bei ansässigen Laboratorien nur bis zu einem gewissen Grad beantwortet wurden
- Es gibt keine Ringversuche, die einen Vergleich der Präzision der unterschiedlichen Hausverfahren zulassen würden

→ Bisher keine vollständige Validierung inkl. Bestimmung von Messunsicherheiten möglich

Bestimmungsmethoden - Analytik

Am Markt erhältliche Quantifizierungsstandards:

- Für 13 der 17 in 2,3,7,8-Position substituierten PBDD/F-Kongenere gibt es $^{13}C_{12}$-markierte Quantifizierungsstandards
- Damit ist für 7 PBDD und 6 PBDF Kongeneren eine Quantifizierung möglich
  => für 4 der 17 relevanten Kongenere ist auf Grund fehlender Standards nur eine semiquantitative Analytik möglich
- Die Kongenere aus der ChemVerbV können quantifiziert werden
- Weitere erhältliche Standards:
  - 6 PBDD
  - 11 PBDF
  - 13 PXDD/F

Bestimmungsmethoden - Analytik

Kommerziell erhältliche PBDD-Standards, toxikologisch relevante Kongenere mit 2,3,7,8-Substitution

PBDD-Kongenere	CIL ^{13}C-markiert	CIL nativ	Wellington ^{13}C-markiert	Wellington nativ
2,3,7,8-TetraBDD	X	X	X	X
1,2,3,7,8-PentaBDD	X	X	-	X
1,2,3,4,7,8-HexaBDD	X	X	-	-
1,2,3,6,7,8-HexaBDD	X	X	-	-
1,2,3,7,8,9-HexaBDD	X	X	-	-
1,2,3,4,6,7,8,-HeptaBDD	X	X	-	X
OctaBDD	X	X	-	X

Anbieter: Cambridge Isotope Laboratories (CIL); Wellington, X = verfügbar, - nicht verfügbar

Bestimmungsmethoden - Analytik

Kommerziell erhältliche PBDF-Standards, toxikologisch relevante Kongenere mit 2,3,7,8-Substitution

PBDF-Kongenere	CIL ^{13}C-markiert	CIL nativ	Wellington ^{13}C-markiert	Wellington nativ
2,3,7,8-TetraBDF	X	X	-	X
1,2,3,7,8-PentaBDF	X	X	-	X
2,3,4,7,8-PentaBDF	X	X	-	X
1,2,3,4,7,8-HexaBDF	X	X	-	-
1,2,3,6,7,8-HexaBDF	-	-	-	-
1,2,3,7,8,9-HexaBDF	-	-	-	-
2,3,4,6,7,8-HexaBDF	-	-	-	-
1,2,3,4,6,7,8,-HeptaBDF	X	X	-	X
1,2,3,4,7,8,9-HeptaBDF	-	-	-	-
OctaBDF	X	X	-	X

Anbieter: Cambridge Isotope Laboratories (CIL); Wellington, X = verfügbar, - nicht verfügbar

Bestimmungsmethoden - Analytik

- Die Wiederfindungsraten der Extraktionsstandards wurden nicht in allen Literaturstellen berichtet
- Wiederfindungsraten aus 15 verschiedenen Studien weltweit lagen in einem Bereich von 45 -120% und können damit die Anforderungen der EN 1948 erfüllen
- PBDD/F-Probenahmestandards wurden bisher nicht eingesetzt oder in der Literatur nicht erwähnt
- Der Probenahmestandard für PCDD/F kann auch für die PBDD/F-Probenahme herangezogen werden
- Das kommerziell verfügbare 2,4,6,8-TetraBDD könnte als Probenahmestandard eingesetzt werden



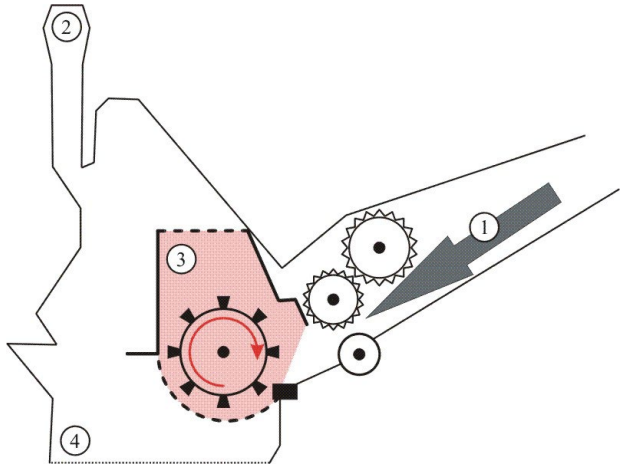
Bestimmungsmethoden - alternatives Verfahren

REPs

- Das Bioassayverfahren (DR CALUX) ist als alternative Analysenmethode zu nennen
- Es stellt eine apparativ einfache, schnelle und kostengünstige Alternative mit vergleichbarer Sensitivität zu den GC/MS-Verfahren dar
- Es gibt REPs (Relative Potencies) für alle als Standard erhältliche Kongenere da, die eine verlässliche Aussage zur Toxizität relativ zu 2,3,7,8-TCDD über die AH-Rezeptor-Aktivität erlauben
- Durch entsprechendes Clean-up erlauben die Untersuchungen Aussagen über alle polyhalogenierten Verbindungen (ca. 50 000) mit dioxinähnlichen Eigenschaften. Eine Angabe der TEQ-PCB, TE-PCDD/F, TE PBDD/F ist möglich
- Allerdings sind keine isomerenspezifischen Analysen möglich, nur die Angaben der relativen Toxizität (REP zu TE) einer Gruppe von Verbindungen
- Die Vergleichbarkeit der Analysen mit Bioassay-Verfahren mit der GC-MS-Analytik konnte an diversen Matrizes aufgezeigt werden

Messdaten - Schredderanlagen

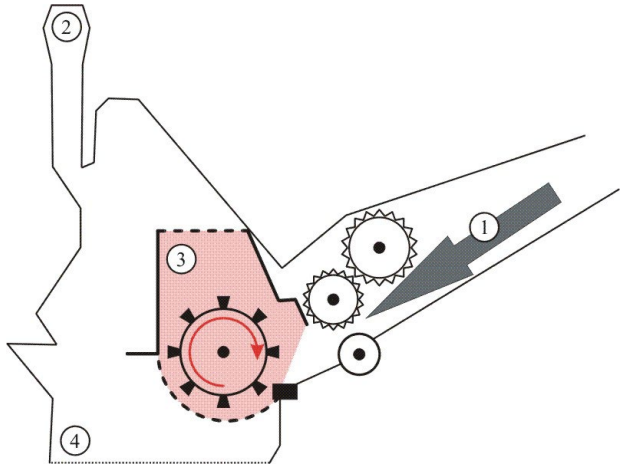
- Es wurde nur eine Literaturstelle und ein Emissionsmessbericht zu Schredderanlagen gefunden
- Sie beinhaltet Aussagen über Staubniederschlagskonzentrationen in der Umgebung einer Schredderanlage
- Nur in einem von vier Messpunkten der Staubniederschlagsuntersuchungen neben der Schredderanlage konnten nennenswerte Konzentrationen an PBDD/F gefunden werden
- Dieser Messpunkt lag in direkter Nachbarschaft der Anlage, während die anderen Messpunkte weiter entfernt lagen
- Es ist davon auszugehen, dass von Schredderanlagen eher diffuse Emissionen ausgehen und weniger die Bildung von PBDD/F beim Shredderprozess eine Rolle spielt.
- Vermutlich wurden vorhandene PBDD/F Verunreinigungen im zu schreddernden Material über den Luft- und Abluftpfad freigesetzt.



Bildquelle:
Von McSnake - Eigenes Werk, CC BY-SA 2.0

Messdaten - Schredderanlagen

- Bei erhöhten Temperaturen (ab 200°C) sind jedoch Debromierungsreaktionen möglich
- Dabei kann es zur Bildung von PBDD/F aus polybromierten Diphenylethern kommen
- In einer Rohgas-Emissionsprobe einer Schredderanlage wurden Konzentrationen von 1,2,3,4,7,8-/1,2,3,6,7,8-HexaBDF, 1,2,3,4,6,7,8-HeptaBDF und OctaBDF gefunden



- Dieses Homologenverteilungsmuster deutet ebenso auf Verunreinigungen mit PBDD/F des kommerziell erhältlichen Flammschutzmittel Decabromdiphenylether hin
- Im Reingas nach Filtration des Abgases wurden keine PBDD/F-Kongenere mehr detektiert, was wiederum die Bedeutung von diffusen Emissionen stützt

Messdaten – Abfall- und Sonderabfallverbrennung



- Keine Grenzwertüberschreitung durch zusätzliche Analyse der PBDD/F in ausgewerteten Studien aus Europa, USA, China und der eigenen Erhebungen gefunden (0,1ng/m³ TEQ)
- An einer Recyclinganlage in Japan konnte im Reingas ein PBDD/F WHO-TEQ von 0,21ng/m³ bei Normbedingungen nachgewiesen werden
- Allerdings lag bei dieser Recyclinganlage der PCDD/F-WHO-TEQ-Wert bei 10,6ng/m³ bei Normbedingungen.

  => Vermutlich hat die Anlage keine Abgasreinigung nach dem heutigen Stand der Technik.
- Die untersuchten Kongenere der PBDD/F unterscheiden sich in den verschiedenen Studien
- Hauptsächlich wurden diejenigen Kongenere gemessen, für die kommerziell erhältliche $^{13}C_{12}$-markierte Standards vorliegen
- In einigen Untersuchungen wurden auch die I-TEQ bewerteten Konzentrationen angegeben. Hierbei wurde immer das TE-Modell für PCDD/F nach NATO CCMS auf die PBDD/F angewendet.

Messdaten – Abfallverbrennung

Literatur	Land	Zeitraum der Messungen	Anlage	Messkomponenten	Sonstiges
INERIS 2018	Frankreich	2017	Abfallverbrennung 14 Anlagen, 27 Messungen	13 PBDD/F- Kongenere mit je Labor vorhandenem Standard	Langzeit- Probenahme 1 Monat /bzw. Einzelmessungen (6 – 8 h)

Probenahme	Analytik	Standards	Wiederfindungs-raten	Bemerkung
EN 1948/1 bzw. /5	EN 1948/2 und /3 (PCDD/F, PBDD/F) EN 1948/4: dl-PCB	13 $^{13}C_{12}$-mark. PBDD/F	PCDD/F und PCB normkonform, PBDD/F keine Angabe	4 Labore haben analysiert

	PCDD/F I-TEQ	PCB TEQ WHO 1998	PBDD/F I-TEQ
Minimalwert [ng/m³]	0,000	0,000	0,000
Maximalwert [ng/m³]	0,040	0,029	0,059

Messdaten – Abfallverbrennung

Schlussfolgerung der Autoren der Literaturstelle Ineris 2018

- Nicht für alle PBDD/F-Kongenere sind ^{13}C-markierte Standards erhältlich
- Es wurden von den 4 Laboren diejenigen Kongenere bestimmt, für die sie interne ^{13}C-markierte Standards vorliegen hatten
- Die I-TEF (TE nach NATO/CCMS) wurden für die PBDD/F-Kongenere wie für die korrespondierenden PCDD/F-Kongenere verwendet
- Die PBDD/F-I-TEQ-Gehalte sind bis auf eine Messung (Maximalwert siehe Tabelle) kleiner als 0,01 ng I-TEQ /m³ bezogen auf Normbedingungen und 11% O2
- Die Gehalte der PBDD/F liegen im Durchschnitt bei 50 % der Gehalte an PCDD/F (jeweils als I-TEQ berechnet), die Streuung ist jedoch hoch (zwischen 0 und 230 %)
- An 2 von 14 Anlagen wurden hohe Konzentrationen an OctaBDD und vor allem OctaBDF (0,68 ng/m³) beobachtet.

Die Berücksichtigung der PBBD/F-Konzentrationen im Abgas zusätzlich zu den PCDD/F und dl-PCB dürfte die Bewertung des Risikos in der Umgebung von Abfallverbrennungsanlagen nicht ändern.

Messdaten – Sonderabfallverbrennung

Literatur	Land	Zeitraum der Messungen	Anlage	Messkomponenten	Sonstiges
INERIS 2022	Frankreich	2021	Verbrennung Sondermüll, 13 Anlagen, 22 Linien	13 PBDD/F- Kongenere mit höchsten I-TEF	Langzeit- Probenahme 1 Monat

Probenahme	Analytik	Standards	Wiederfindungs-raten	Bemerkung
EN 1948-5 [8]	EN 1948-2 und 3	13 ^{13}C-mark. PBDD/F	PCDD/F und PCB normkonform, PBDD/F keine Angabe	3 Labore haben analysiert

	PCDD/F I-TEQ	PCB TEQ WHO 1998	PBDD/F I-TEQ
Minimalwert [ng/m³]	0,001	0,001	0,000
Maximalwert [ng/m³]	0,578	0,796	0,005

Messdaten – Sonderabfallverbrennung

Schlussfolgerung der Autoren der Literaturstelle Ineris 2022

- Nicht für alle PBDD/F-Kongenere sind ^{13}C-markierte Standards erhältlich
- Es wurden die 13 Kongenere bestimmt, für die es interne ^{13}C-markierte Standards gibt
- Die I-TEF (TE nach NATO/CCMS) wurden für die PBDD/F-Kongenere wie für die korrespondierenden PCDD/F-Kongenere verwendet.
- PBDD/F-Gehalte durchweg sehr niedrig
- Eine systematische Überwachung der PBDD/F erscheint nicht sinnvoll

Messdaten – Abfall- und Sonderabfallverbrennung

- Eine eigene stichprobenartige Datenerhebung (TÜV-SÜD) an einem BMHKW und einem MHKW für Siedlungsabfälle in Deutschland bestätigen diese Schlussfolgerungen der Studien aus Frankreich.
- Es wurde lediglich in einer von sechs Proben eine Konzentration von 0,00002 ng/m³ I-TEQ gefunden (nur das Kongener 1,2,3,4,6,7,8-HeptaBDF)

- Bei einer gezielten Verbrennung bromierter Kunststoffe/Schäume an einer Abfallverbrennungsanlage in Würzburg wurden Roh- und Reingasprobenahmen gemischthalogenierter PXDD/F vorgenommen.
- Die Nachweisgrenzen waren nicht geeignet, um den Grenzwert von 0,1ng/m³ zu überwachen
- Dennoch lässt sich aus der Studie ableiten, dass bei erhöhtem Einsatz von bromierten Kunstoffen in die Verbrennung die Rohgaskonzentration an PXDD/F um das 10-fache anstieg.
- Dies legt den Schluss nahe, dass in Abfall- und Sonderabfallverbrennungsanlagen bei steigenden Bromgehalt im Rohgas die Bildung von gemischt halogenierten PXDD/F bevorzugt vor der Bildung der rein bromierten PBDD/F Kongenere stattfindet.

Toxizitätsequivalente für PBDD/F

- Es gibt bisher noch keine Veröffentlichung der neuesten Daten der WHO (TE-Faktoren die auch die PBDD/F enthalten)
- Die WHO wertet alle Veröffentlichungen zur Toxizität (Teratogenität, Mutagenität…) aus.
- Auch Ergebnisse, die aus dem genannten Bioassayverfahren sogenannte REPs ableiten.
- REPs geben die relative Potenz zu 2,3,7,8-TCDD bei der Reaktion mit dem Ah-Rezeptor in einer Zelle an
- Für einige gemischthalogenierte PXDD/F liegt diese REP´s sogar höher als für 2,3,7,8-TCDD.
- Aktuell ist zu empfehlen, für PBDD/F die TE-Faktoren der WHO 2005 für die korrespondierenden PCDD/F-Kongenere zu verwenden, so lange bis das neue TE-Konzept der WHO veröffentlicht wird.

Schlussfolgerungen und Empfehlungen

PBDD/F – PXDD/F ?

8 oder 17 ?

- Bei der Probenahme und Analytik kann sich momentan nur an den vorhandenen Messvorschriften für die PCDD/F Bestimmung angelehnt werden
- Toxizitätsäquivalente und Grenzwerte existieren nicht. Die Anwendung von TEF zu den PCDD/F Analogen könnte näherungsweise erfolgen.

Abfallverbrennung, Anlagen nach 17. BImSchV:

- Analyse der 8 Kongenere nach ChemVerbotsV (+ ggf. gemischthalogenierte Kongenere für die Standards vorliegen und deren REP´s relevant sind)
- Begründung: Es sind hauptsächliche gemischthalogenierte Kongenere mit niederem Halogenierungsgrad (2 – 5 Halogenatome) zu erwarten

Schredderanlagen:

- Analyse der 17 2,3,7,8-substituierten PBDD/F, da aus den bromierten Flammschutzmitteln (vor allem DekaBDE) hauptsächlich hochbromierte PBDF freigesetzt werden. Bei thermischer Belastung (ab 200°C) finden Debromierungsreaktionen und damit Musterveränderungen statt.

Vielen Dank für Ihre Aufmerksamkeit



TÜV SÜD Industrie Service GmbH

Chalid Tawfik
Leiter Prüflabor §29b Messstelle

Email: chalid.tawfik@tuvsud.com
Telefon: +49 89 5749 2052

Folgen Sie uns auf:

tuvsud.com
info@tuvsud.com