

Anlagenbezogenes Dioxinmeßprogramm

in Sachsen-Anhalt

1993 - 1996

- Ergebnisbericht -



SACHSEN-ANHALT

Landesamt für Umweltschutz

Landesamt für Umweltschutz Sachsen - Anhalt

Ergebnisbericht

Anlagenbezogenes Dioxinmeßprogramm in Sachsen-Anhalt

1993 - 1996

verantwortliche Mitarbeiter : Dr. Christian Ehrlich

Wigbert Albrecht

Wolf-Dieter Kalkoff

Ernst Wusterhausen

beteiligte Institute :

- Landesamt für Umweltschutz Sachsen-Anhalt
Abteilung Immissionsschutz / Chemikaliensicherheit
Abteilung Umweltplanung / Umweltanalytik
06009 Halle (Saale) , PSF 200 841
- Gesellschaft für Arbeitsplatz- und Umweltanalytik mbH
48065 Münster-Roxel , Postfach 410128
- Institut Fresenius, Luft- und Umweltschutz GmbH
91058 Erlangen-Tennenlohe , Am Weichselgarten 19a
- TÜV Ostdeutschland Sicherheit und Umweltschutz GmbH,
Regionalbüro Halle
06118 Halle (Saale) , Köthener Str. 33

Das Untersuchungsprogramm wurde im Auftrag des Ministeriums für Raumordnung, Landwirtschaft und Umwelt des Landes Sachsen-Anhalt durchgeführt.

Inhaltsverzeichnis		Seite
1	Ausgangssituation	4
2	Entstehung von Dioxinen und Furanen	4
3	Anlagenauswahl für das Meßprogramm	7
4	Emissionsmessungen	8
4.1	Aufgabenstellung und Meßplanung	8
4.2	Meßinstitute	18
4.3	Probenahme und Analyse	18
4.3.1	Probenahme und Analyse hochtoxischer organisch chemischer Verbindungen	18
4.3.2	Probenahme und Analyse anorganischer Gase und Gesamtkohlenstoff	22
4.3.3	Probenahme und Analyse von Staub, Staubinhaltsstoffen	24
4.3.4	Qualitätssicherungsmaßnahmen	25
5	Darstellung der Ergebnisse	27
5.1	Industrielle Emissionen	27
5.2	Kleinfeuerungsanlagen - Hausbrand	42
5.3	Dioxinemissionen aus dem Verkehr	44
6	Auswertung	46
6.1	Ergebnisse einzelner Anlagentypen	46
6.2	Anlagenvergleich	50
6.3	PCDD/F - Kongeneren/Homologen-Verteilung in Bezug auf die Anlagentypen	54
6.4	„Dioxinähnliche“ PCB	85
6.5	Bewertung von Rückständen	86
7	Abschätzung der jährlichen Emissionen	93
7.1	Istzustand	93
7.2	Prognose	94
8	Maßnahmen zur Emissionsminderung	94
8.1	Mitverbrennen von Holz in einer kohlegefeuerten Anlage	96
8.2	Holzfeuerungsanlagen	96
8.3	Sonstige Verbrennungsanlagen	98
8.4	Anlagen zur Herstellung und Verarbeitung von Stahl, Eisen und sonstigen Metallen	98
8.5	Anlagen im Bereich Steine, Erden, Glas, Keramik, Baustoffe	99
8.6	Krematorien	100
9	Zusammenfassung	100
Anhang:	Literaturverzeichnis	101
Anlagenband :	Detaillierte Aufstellung der Meßwerte zu jeder Anlage Der Anlagenband ist nicht Bestandteil des Ergebnisberichtes und kann auf Anfrage beim Landesamt für Umweltschutz Sachsen-Anhalt Abt. Immissionsschutz/Chemikaliensicherheit abgefordert werden.	

1 Ausgangssituation

Dioxine/Furane werden in den verschiedenen Prozessen nicht gezielt hergestellt. Sie entstehen als unerwünschte Nebenprodukte vor allem in thermischen und chemischen Prozessen.

Als die wichtigsten Quellgruppen sind zu nennen :

- industrielle Quellen
- Hausbrand (nicht genehmigungsbedürftige Feuerungsanlagen)
- Kraftfahrzeugverkehr
- diffuse Quellen in Brandfällen.

Mehrere Vorschriften des anlagenbezogenen Immissionsschutzes stellen Anforderungen zur Minimierung und Begrenzung der Emissionen von Dioxinen/Furanen.

Für Anlagen, die nicht unter diese Regelungen fallen, aber dennoch ein relevantes Emissionspotential für Dioxine besitzen, wurden in den letzten Jahren weitergehende Schritte eingeleitet.

So wurde als Beschluß der 34. Sitzung der Umweltministerkonferenz (UMK) im Frühjahr 1990 eine Bund/Länder-Arbeitsgruppe Dioxine (AG Dioxine) mit dem Auftrag eingerichtet, Bewertungskriterien, bundeseinheitliche Richtwerte und Handlungsempfehlungen zu erarbeiten.

Diese AG hatte den Länderausschuß für Immissionsschutz (LAI) daraufhin um Prüfung gebeten, inwieweit der Emissionswert der 17. BImSchV für Dioxine/Furane auch auf andere Emittentengruppen übertragbar ist.

Über den UA "Luft/Technik" des LAI wurde hierzu am 28.01.1992 eine Arbeitsgruppe gebildet. Sachsen-Anhalt war in diesem Arbeitskreis durch das Landesamt für Umweltschutz (LAU) im Auftrag des Ministeriums für Raumordnung, Landwirtschaft und Umwelt (MRLU) vertreten.

In dem von dieser Arbeitsgruppe vorgelegten Abschlußbericht "Erarbeitung von Anforderungen zur Emissionsbegrenzung von Dioxinen und Furanen" /1/ wurden das Emissionsverhalten von dioxinrelevanten Prozessen, die Ursachen der Dioxinbildung sowie Minderungsmaßnahmen dargestellt.

2 Entstehung von Dioxinen und Furanen

Die Substanzgruppe der "Dioxine" wurde erstmals durch das Unglück von Seveso im Jahr 1976 ins Bewußtsein einer breiteren Öffentlichkeit gerückt. Der anfängliche Einzelfall hat sich inzwischen leider als ein grundsätzliches Umweltproblem erwiesen. Bei zahlreichen industriellen und thermischen Prozessen wurden Dioxine inzwischen als unerwünschte Neben- oder Folgeprodukte entdeckt. Ebenfalls wurde die weite Verbreitung dieser persistenten und hochtoxischen Stoffgruppe in der Umwelt parallel dazu nachgewiesen. Politik, Wissenschaft und öffentliche Verwaltung sehen es deshalb als wichtige Aufgabe an, Methoden und Maßnahmen zu entwickeln, die zu einer Verringerung der Dioxin- und Furanbelastung führen.

Die polychlorierten Dibenzo-p-dioxine und Dibenzofurane (PDDD/F) sind - mit Ausnahme einer gezielten Synthese als Referenzsubstanzen für die Analytik - niemals Endprodukte einer gewollten industriellen Produktion gewesen. Ihr Auftreten in Spuren bzw. Ultraspuren während verschiedener thermischer als auch chemisch - technischer Prozesse ist immer als unerwünschte Verunreinigung zu werten.

Die Entstehung von PCDD/F bei thermischen Prozessen ist zunächst bei der Abfallverbrennung bekannt geworden und dort sehr intensiv hinsichtlich der Entstehung und Vermeidung untersucht worden.

Daß auch bei anderen thermischen Prozessen Dioxine und Furane in vergleichsweise nicht unbedeutender Menge entstehen können und durch Emissionen in die Umwelt gelangen, hat sich erst in jüngerer Zeit gezeigt und hat zu weiteren intensiven Untersuchungen geführt

/1/, /30/. In diesen Kontext ist auch das im folgenden beschriebene anlagenbezogene Dioxinmeßprogramm des Landes Sachsen-Anhalt einzuordnen.

Die Bildung von polychlorierten Dibenzodioxinen und -furanen (PCDD/F) ist grundsätzlich bei Verbrennungsprozessen möglich, da in der Regel unvollständig verbrannte kohlenstoff- und chlorhaltige Verbindungen vorhanden sind. Im wesentlichen sind drei Entstehungsprozesse /1/ bekannt:

1. Dioxine und Furane sind bereits Bestandteil der Einsatzstoffe und werden nicht oder nur unvollständig zerstört.
2. Dioxine und Furane werden aus verwandten chlorierten Vorläuferverbindungen, sogenannten Precursorverbindungen oder Prädioxinen (PCB, PCP, chlorierte Benzole) über homogene Gasphasenreaktionen im Temperaturbereich von 800 °C bis 300 °C gebildet.
3. Dioxine und Furane werden aus nichtchloriertem organischen Material in Gegenwart einer Chlorquelle gebildet (De-novo-Synthese). Im Temperaturbereich um 450 °C bis 250°C soll die katalytische Entstehung von Chlor aus Metallchloriden in Gegenwart von Sauerstoff die entscheidende Startreaktion sein.

Unter Sauerstoffmangel ist bei sonst gleichen Bedingungen eine Zerstörung von Dioxinen im Wege einer Dechlorierungsreaktion zu beobachten.

Der größte Teil der in Filterstäuben und Abgasen nachgewiesenen PCDD/F entsteht vorrangig in der Abkühlphase innerhalb des Abgassystems, was auf eine gewisse Dominanz der Dioxinbildung entsprechend der De-novo-Synthese schließen läßt.

Im Bereich der „Chlorchemie“ steht das Problem des Inverkehrbringens von mit PCDD/F-verunreinigten Zwischen- und Fertigprodukten sowie der Eintragspfad über Abfälle und Abwasser im Vordergrund.

In vielen Fällen konnte hier durch Änderung der Basisprozesse und der Ausgangsstoffe eine drastische Absenkung der unerwünschten PCDD/F-Gehalte erreicht werden. So sind in der Zellstoffindustrie die Dioxinfrachten innerhalb eines Zeitraumes von fünf Jahren um 90% reduziert worden /3/.

Die moderne toxikologische Definition der Stoffgruppe der Dioxine und Furane schließt alle dioxinähnlich wirkenden Substanzen mit ein /4/. Aus diesem Grund wurden im Rahmen der hier vorgestellten Untersuchungen die Emissionen an dioxinähnlichen polychlorierten Biphenylen (PCB) zusätzlich ermittelt.

Die Darstellung der biologischen Wirkungen von PCDD/F ist in diesem Rahmen nicht möglich und auch nicht vorgesehen. Trotzdem sollen einige ausgewählte Fragen behandelt werden.

Die allen Dioxinen und dioxinähnlichen Stoffen gemeinsame Eigenschaft, an einem definierten zellulären Rezeptor, dem Ah-Rezeptor mit anschließender Wirkungsexpression („Ausprägung“) /5/ „anzudocken“, hat zur Erstellung verschiedener Systeme für die Normierung der kongenerenspezifischen Wirkungsintensität geführt. Diese auf die Wirkung bezogenen Faktoren, auch Toxizitätsäquivalenzfaktoren (TEF) genannt, orientieren sich an einer sehr empfindlichen Reaktion auf die Aktivierung des Ah - Rezeptors. Dabei wird die Wirkungsintensität des 2,3,7,8-Tetrachlordibenzodioxin (TCDD) stets mit dem Faktor 1 belegt, alle übrigen 2,3,7,8 - chloresubstituierten Kongenere wirken grundsätzlich schwächer und erhalten dadurch kleinere Wirkfaktoren von 0,5 bis zu 0,001. Die in der Bundesrepublik Deutschland gebräuchlichen Systeme (Bundesgesundheitsamt - BGA und Internationales System) sind in der folgenden Tabelle dargestellt.

Eingang in gesetzliche Vorschriften hat das „internationale System“ (auch: NATO/CCMS-System) gefunden.

Kongener mit 2,3,7,8-Substitution	BGA - System *	Internationales System (NATO/CCMS)
2,3,7,8, - TCDF	0,1	0,1
1,2,3,7,8 - PeCDF	0,1	0,05
2,3,4,7,8 - PeCDF	0,1	0,5
1,2,3,4,7,8 - HxCDF	0,1	0,1
1,2,3,6,7,8 - HxCDF	0,1	0,1
1,2,3,7,8,9 - HxCDF	0,1	0,1
2,3,4,6,7,8 - HxCDF	0,1	0,1
1,2,3,4,6,7,8 - HpCDF	0,01	0,01
1,2,3,4,7,8,9 - HpCDF	0,01	0,01
OCDF	0,001	0,001
2,3,7,8 - TCDD	1	1
1,2,3,7,8 -PeCDD	0,1	0,5
1,2,3,4,7,8 - HxCDD	0,1	0,1
1,2,3,6,7,8 - HxCDD	0,1	0,1
1,2,3,7,8,9 - HxCDD	0,1	0,1
1,2,3,4,6,7,8 - HpCDD	0,01	0,01
OCDD	0,001	0,001

* Das BGA-System legt darüber hinaus noch weitere Toxizitätsäquivalenzfaktoren für die nicht 2,3,7,8-substituierten Homologen fest.

Tabelle 2-1 : Toxizitätsäquivalent-Faktoren nach BGA und Internationalem System

Die Anwendung der o.g. Faktoren erfolgt durch Multiplikation des jeweiligen Meßwertes mit dem zugeordneten Wirkfaktor bei anschließender Aufsummierung aller Einzelprodukte zu einer Zahl, die dann als „toxisches Äquivalent“ (TE) bezeichnet wird und die Wirkung des Gemisches wie reines TCDD beschreibt.

In analoger Weise wird bei den dioxinähnlichen Polychlorierten Biphenylen (PCB) verfahren. Nachdem zunächst verschiedene Vorschläge für TE - Faktoren in der Literatur veröffentlicht worden sind, wird in jüngster Zeit häufig ein vereinheitlichtes WHO-Modell verwendet / 6/:

PCB - Kongener mit dioxinähnlicher Wirkung	WHO-System (TE - Faktoren)
PCB 77	0,0005
PCB 105	0,0001
PCB 114	0,0005
PCB 118	0,0001
PCB 123	0,0001
PCB 126	0,1
PCB 156	0,0005
PCB 157	0,0005
PCB 167	0,00001
PCB 169	0,01
PCB 170	0,0001
PCB 180	0,00001
PCB 189	0,0001

Tabelle 2-2 : Toxisches Äquivalent (TE) für Polychlorierte Biphenyle

Die wissenschaftliche Basis für die Toxizitäts-Äquivalenzfaktoren (TEF) sowohl für die Dioxine und Furane als auch für die dioxinähnlichen PCB setzt eine strikte Korrelation

zwischen der Bindung der verschiedenen Einzelstoffe an den Ah - Rezeptor und den daraus folgenden biologischen Effekten voraus. Weiterhin ist auch eine strikte Additivität der Wirkungen vorausgesetzt worden. Neuere Erkenntnisse zeigen, daß es neben additiven auch antagonistische Wirkungen geben kann. Allerdings sind die Zusammenhänge sehr kompliziert. Von Seiten der WHO wird bis auf weiteres die Anwendung der als „vorläufig“ eingestuften TE - Faktoren empfohlen /7/.

Die Interaktion von Dioxinen, Furanen und dioxinähnlichen Verbindungen mit dem Ah-Rezeptor ist inzwischen ziemlich genau erforscht, der weitergehende Ablauf der zellulären Ereignisse, die zur Ausbildung spezifischer dioxinabhängiger Organ- oder Gewebeschädigungen führt, ist jedoch noch weitgehend unbekannt.

Weltweit anerkannt ist die Einstufung der PCDD/F als dosisabhängige Tumorpromotoren, also nicht-gentoxische Kanzerogene. Damit ist die Präventivstrategie durch weitestgehende Minimierung jeglicher Exposition gegenüber Dioxinen und Furanen bestimmt.

reproduktionstoxische und immuntoxische Wirkungen sind aus tierexperimentellen Studien bekannt.

Auf dem ersten Dioxin-Symposium des Umweltbundesamtes (UBA) und des Bundesgesundheitsamtes (BGA) 1990 in Karlsruhe /8/ wurde es von der Mehrheit der Wirkungsexperten für erforderlich angesehen, die langfristige tägliche Aufnahme der Bevölkerung an PCDD/F aus Vorsorgegründen auf unter 1 pg (I-TE) pro Kilogramm Körpergewicht abzusenken. Zum damaligen Zeitpunkt wurde die tägliche durchschnittliche Aufnahme für Erwachsene auf 1,8 pg (I-TE) pro Kilogramm Körpergewicht abgeschätzt.

Die Aufnahme von Dioxinen, Furanen und dioxinähnlichen Verbindungen erfolgt zwar zu über 95 % über den Nahrungsmittelpfad, für den Neueintrag in die Nahrungskette sind jedoch Emissionsquellen über den Luftpfad verantwortlich.

Deshalb sind in den letzten Jahren erhebliche Anstrengungen unternommen worden, um diesen Eintrag zu verringern.

Nach neueren Studien liegt heute die tägliche Aufnahme von PCDD/F in der Bundesrepublik Deutschland für Erwachsene bei ca. 1 pg (I-TE) pro Kilogramm Körpergewicht /9/ und damit in der Nähe des Vorsorgewertes.

Die Belastung von Säuglingen über die Muttermilch beträgt allerdings ein Vielfaches und die Belastung von Kleinkindern und Kindern bis zu 10 Jahren liegt um einen Faktor 2 bis 3 über dem Vorsorgewert. In diesem Zusammenhang ist darauf hinzuweisen, daß dabei die zusätzliche Belastung durch dioxinähnliche PCB noch nicht berücksichtigt ist.

Zur weiteren Verminderung des PCDD/F-Eintrages in die Umwelt und zur wirksamen Senkung der Belastungen ist die Emissionsminderung an allen relevanten Quellen notwendig.

3 Anlagenauswahl für das Meßprogramm in Sachsen-Anhalt

Ende 1993 war für Sachsen-Anhalt festzustellen, daß der Kenntnisstand zu möglichen Dioxinquellen im Land sehr lückenhaft war.

Um landesspezifische Besonderheiten spezieller Anlagen zu untersuchen und vorhandene Kenntnislücken zu schließen, wurde durch Erlass des MRLU vom 14.12.93 /2/ ein Meßprogramm für Sachsen-Anhalt zur Ermittlung potentieller Dioxin/Furan-Emittenten angeregt /39/.

Unter Federführung des LAU erfolgte die Auswahl der „dioxinverdächtigen“ Emittenten gemeinsam mit den zuständigen Überwachungsbehörden unter Beachtung der anlagenspezifischen Belange, wie Weiterbestand der Anlage in den Folgejahren und Erfüllung der Meßvoraussetzungen.

In Auswertung des Abschlußberichtes der LAI-Arbeitsgruppe wurden für die Auswahl der Anlagen und die Einordnung in das Meßprogramm Prioritäten festgelegt.

Übersicht zu genehmigungsbedürftigen Anlagentypen mit Verdacht auf Dioxin/Furan-Emissionen

- Anlagen, in denen feste oder flüssige Abfälle oder ähnliche feste oder flüssige brennbare Stoffe verbrannt werden; Anlagen, die den Anforderungen der 17. BImSchV unterliegen, z.B. Rückstandsverbrennungsanlagen
- Anlagen der metallverarbeitenden und -bearbeitenden Industrie u.a. beim Einsatz von Stahlschrott, Sekundärkupfer, -aluminium und -zink
Hierbei wurden insbesondere die thermischen Prozesse wie Kupolofen, Induktionsschmelzen, Konverter, Schachtofen, Anodenofen, Umschmelzen, Feuerverzinkungsanlagen und Walzanlagen untersucht.
- PVC-Produktion
- Holzfeuerungsanlagen (naturbelassenes Holz, Spanplattenreste, beschichtetes Holz und Abbruchholz)
- Krematorien
- Räucheranlagen
- Feuerungsanlagen nach TA Luft bzw. 13.BImSchV, einschließlich Mitverbrennen von Spanplatten, Klärschlamm oder anderen Stoffen
- Zementanlagen
- Asphaltmischanlagen
- Ziegelwerke mit Einsatz von Porosierungsmitteln
- Motorenprüfstände

Im Ergebnis der Anlagenauswahl wurde das Dioxinmeßprogramm mit Erlaß des MRLU vom 16.02.94 /10/ in Sachsen-Anhalt begonnen.

Aus den Ergebnissen der Messungen sollen ,soweit erforderlich, anlagenbezogene emissionsmindernde Maßnahmen entsprechend den o.g. Empfehlungen abgeleitet werden.

Darüber hinaus wurde im Auftrag des MRLU, angeregt durch internationale Veröffentlichungen und massive Vorwürfe gegen die PVC-Hersteller in der GREENPEACE-Studie " Dioxin-Fabriken " /13/, ein umfassendes Untersuchungsprogramm über die PVC-Produktion in Sachsen-Anhalt vorbereitet und durchgeführt.

Neben der Untersuchung von genehmigungsbedürftigen Anlagen wurden auch Messungen an Kleinfeuerungsanlagen beim Einsatz von Braunkohlenbriketts und an nicht genehmigungsbedürftigen Holzfeuerungsanlagen durchgeführt.

Für zwei Untersuchungsgebiete in Sachsen-Anhalt wurden die Dioxin/Furan-Emissionen für die Emittentengruppen Verkehr und Hausbrand /11/,/12/ abgeschätzt; darüber hinaus auch auf Landesebene /21/.

4 Emissionsmessungen

4.1 Aufgabenstellung und Meßplanung

Mit den für die Anlagenüberwachung zuständigen Behörden wurden Emissionsquellen in Sachsen-Anhalt, an denen aufgrund ihrer Technologie relevante Dioxinmissionen vermutet werden konnten, festgelegt und abgestimmt. Die betroffenen Anlagenbetreiber wurden angeschrieben und um Unterstützung bei der Durchführung der geplanten Emissionsermittlungen gebeten. Unabhängig davon, ob die Durchführung der Emissionseinzelmessungen durch das LAU selbst oder durch Fremdinstitute erfolgen sollte, wurden durch Mitarbeiter des LAU in Zusammenarbeit mit den zuständigen Behörden in jedem Einzelfall Vorabgespräche mit den Betreibern getroffen. Im Rahmen dieser Vorabgespräche wurden das anlagenbezogene Vorwissen aktualisiert und ergänzt sowie die wesentlichsten Elemente der Meßplanung besprochen und abgestimmt. Dies betraf im Einzelnen:

- Festlegung der Meßplätze
- Festlegungen zur Einrichtung geeigneter verschließbarer Meßöffnungen
- Festlegung der Betriebsfahrweise (Einsatzstoffe, Leistung...) im Meßzeitraum
- Bereitstellung der benötigten Hilfsmittel (Strom-, Wasserversorgung...) durch den Betreiber
- Festlegung weiterer Meßkomponenten
- Festlegung von Parametern betrieblicher Meßstellen zur Kontrolle des Betriebsregimes
- Festlegungen zur Beprobung von Rest- bzw. Einsatzstoffen

Zur möglichst umfassenden Beschreibung der Anlagenfahrweise im Probenahmezeitraum und zur Ableitung gegebenenfalls erforderlicher Maßnahmen zur Dioxin-/Furanemissionsminderung wurde weiterhin festgelegt, daß, falls aus technologischer Sicht sinnvoll, mit kontinuierlich arbeitenden Meßgeräten die Abgaskomponenten Sauerstoff, Schwefeldioxid, Stickstoffoxide, Gesamtkohlenstoff und Kohlenmonoxid parallel zur Dioxinprobenahme mit ermittelt werden sollten. Gleichermaßen wurden die Chlorwasserstoffemissionen ermittelt. Anlagenspezifisch wurde außerdem festgelegt, ob zusätzlich die Emissionen Polychlorierter Biphenyle, Polyzyklischer Aromaten, Staub, Staubinhaltsstoffe oder anderer Komponenten gemessen werden sollen. So wurden beispielsweise die Staubkonzentrationen im Abgas vor und nach den Dioxinprobenahmen ermittelt, um die Wirksamkeit vorhandener Entstaubungseinrichtungen zu überprüfen. Da Dioxine/Furane in der Regel zu einem großen Teil partikelgebunden emittiert werden, sind mit Hilfe dieser Staubkonzentrationsmessungen im nachhinein eventuell Maßnahmen zur Dioxinemissionsminderung durch Verbesserung der Entstaubungstechnologie ableitbar.

In jedem Fall wurden die Abgasparameter Strömungsgeschwindigkeit (Mittelwert und Profil im Meßquerschnitt), statischer Druck im Abgaskamin, Abgastemperatur, Abgasfeuchte, Luftdruck, Abgaszusammensetzung und Abgasdichte meßtechnisch ermittelt. Falls erforderlich, erfolgte die Messung von Bezugsgrößen (z.B. Sauerstoffkonzentrationen im Abgas) und in begründeten Einzelfällen die Messung bestimmter Schadstoffkomponenten zeitparallel im Rohgas.

Bis auf Ausnahmen wurden in der Regel die nachfolgend aufgeführten Schadstoffemissionen meßtechnisch ermittelt:

- Polychlorierte Dioxine und Furane
- Schwefeldioxid
- Kohlenmonoxid
- Stickstoffoxide
- Chlorwasserstoff
- Gesamtkohlenstoff

In begründeten Fällen erfolgte die Emissionsermittlung der nachfolgend aufgeführten Stoffe:

- Staub
- Staubinhaltsstoffe
- Polychlorierte Biphenyle

- Polyzyklische Aromatische Kohlenwasserstoffe

Probenahmen von Einsatz- und Reststoffen zur Kontrolle des Chloreintrages in den Prozeß bzw. zur Kontrolle des Gehaltes von Dioxinen/Furanen in Reststoffen sollten , falls dies fachlich begründet werden konnte und falls die Möglichkeit der Probenahme örtlich gegeben war, zeitparallel zu den Dioxin/Furanemissionsprobenahmen durchgeführt werden.

Die bisher im Rahmen des Dioxinmeßprogrammes des Landes Sachsen-Anhalt durchgeführten Emissionsermittlungen (Auftrags- und LAU-Messungen) sind mit Angabe des anlagenbezogenen Ermittlungsumfanges in der Tabelle 4.1-1 aufgeführt.

Tabelle 4.1-1 : Feuerungsanlagen/ Verbrennungsanlagen

lfd.-Nr.	Meßstelle Reg.-Nr.	Anlagenart	Brennstoffe/ Einsatzstoffe	Anlagen-Nr. 4.BImSchV	Untersuchungen der Einsatzstoffe	Schadstoffmessung im Abgas	Schadstoffbestimmung im Rückstand
1	Fremdvergabe 142/95	Kraftwerk (125 t/h)	Rohbraunkohle;	0101.1	Rohkohleanalyse (Chlorid, Heizwert, Wasser, Aschegehalt, Gesamtschwefel)	Staub, HCl, PCDD/F, PCB, CO, NO _x , SO ₂ , C-ges., Ni, Cd, Cr, Pb, Co, As	PCDD/F - Gehalt in der Filter- und Naßasche
2	Fremdvergabe 174/95	Heizwerk (6,5 t/h)	Rohbraunkohle	0102A2		Staub, HCl, PCDD/F, PCB, CO, NO _x , SO ₂ , C-ges.	PCDD/F - Analyse der Asche in Arbeit
3	Fremdvergabe 166/95	Heizwerk (6,5 t/h)	Rohbraunkohle, Spanplattenreste	0102A2	Rohkohleanalyse (Chlorid, Heizwert, Wasser, Aschegehalt, Gesamtschwefel), Spanplattenanalyse (Chlorid, Heizwert, Aschegehalt)	Staub, HCl, PCDD/F, PCB, CO, NO _x , SO ₂ , C-ges.	PCDD/F - Gehalt in der Rost- und Zyklonasche
4	Fremdvergabe 167/94	Holzfeuerungsanlage A (1,16 MW)	Holzspäne, Holzabfälle, z.T. mit Kunststoffbeschichtungen	0102A2	Analyse der Spanplattenreste (Chlorid, Heizwert, Aschegehalt, Staubinhaltsstoffe)	Staub, HCl, PCDD/F, PCB, CO, NO _x , SO ₂ , C-ges.	PCDD/F - Gehalt in der Filterasche und Schlacke
5	Fremdvergabe 154/94	Holzfeuerungsanlage B (2,3 MW)	Holzspäne, Holzabfälle, z.T. mit Kunststoffbeschichtungen	0102A2	Analyse der Spanplattenreste (Chlorid, Heizwert, Aschegehalt, Staubinhaltsstoffe)	Staub, HCl, PCDD/F, PCB, CO, NO _x , SO ₂ , C-ges.,	PCDD/F - Gehalt in der Filterasche und Schlacke
6	Landesamt für Umweltschutz Sachsen-Anhalt LAU 05/95	Holzfeuerungsanlage C (1,6 MW)	Spanplatten-Sägemehl, Spanplattenreste	0102A2	Chlor-, Schwefel und Aschegehalt der Einsatzstoffe	Staub, HCl, PCDD/F, CO, NO _x , SO ₂ , C-ges., As, Pb, Cd, Cr, Co, Cu, Mn, Ni, Hg	PCDD/F, Chlorid, Schwefel im Zyklonstaub
7	Landesamt für Umweltschutz Sachsen-Anhalt LAU 02/95	Holzfeuerungsanlage D	Abbruchholz	0801.1		Staub, HCl, PCDD/F, CO, NO _x , SO ₂ , C-ges., As, Cd, Cr, Cu, Hg, Pb	PCDD/F - Gehalt in der Filterasche und im Roststaub

Tabelle 4.1-1 : Feuerungsanlagen/ Verbrennungsanlagen

lfd.-Nr.	Meßstelle Reg.-Nr.	Anlagenart	Brennstoffe/ Einsatzstoffe	Anlagen-Nr. 4.BImSchV	Untersuchungen der Einsatzstoffe	Schadstoffmessung im Abgas	Schadstoffbestimmung im Rückstand
8	Fremdvergabe 165/95	Klinikmüllverbrennung (70 kg/d)	Erdgas, Organabfälle aus der Pathologie	0801.1		HCl, PCDD/F, PCB, CO, NO _x , SO ₂ , C-ges.	PCDD/F - Gehalt in der Rostasche
9	Landesamt für Umweltschutz Sachsen-Anhalt LAU 13/92	Rückstandsverbrennung (15.000 t/a)	gasförmige und flüssige Rückstände aus der VC-Produktion,	0801.1		Staub, PCDD/F, CO, NO _x , SO ₂ , C-ges., Hg, Chlor, HCl, HF	
10	Landesamt für Umweltschutz Sachsen-Anhalt LAU 07/92	Tapetenbeschichtung mit TNV (4000 m ² /h)	Abluft Beschichtungsanlage, Brennstoff: H-EL	0506.1		Staub, PCDD/F, CO, NO _x , SO ₂ , C-ges., Aldehyde, VC, PCB	
11	Landesamt für Umweltschutz Sachsen-Anhalt LAU 06/92	Sekundärkupferanlage Schachtofen (180 t/d)	Steinkohlenkoks, kupferhaltige Materialien, Krätze, Messingschrott	0302.1		PCDD/F, CO, NO _x , SO ₂ , C-ges.	
12	Landesamt für Umweltschutz Sachsen-Anhalt LAU 05/94	Sekundärkupferanlage Anodenofen (4 t/h)	Schwarzkupfer, Anodenreste, Raffinierschrott	0302.1	Chlorid - Gehalt von Quarz und Granulat	Staub, HCl, PCDD/F, PCB, CO, NO _x , C-ges.	PCDD/F im Staub der Abreinigungsanlage
13	Fremdvergabe 141/95	Sekundärkupferanlage Konverter (90 t/d)	Messing, Krätze, Koks, Glas	0302.1		Staub, HCl, PCDD/F, PCB, CO, NO _x , SO ₂ , C-ges.	PCDD/F- Gehalt im Filter- und Kühlerstaub, Konverteroxid
14	Fremdvergabe 168/95	Induktionsofen (1,2 t/h)	Fremdschrott, Legierungsmetalle, Kreislaufmaterial	0303.1		Staub, HCl, PCDD/F, PCB, CO, NO _x , SO ₂ , C-ges.	PCDD/F-Gehalt im Filterstaub

Tabelle 4.1-1 : Feuerungsanlagen/ Verbrennungsanlagen

lfd.-Nr.	Meßstelle Reg.-Nr.	Anlagenart	Brennstoffe/ Einsatzstoffe	Anlagen-Nr. 4.BImSchV	Untersuchungen der Einsatzstoffe	Schadstoffmessung im Abgas	Schadstoffbestimmung im Rückstand
15	Fremdvergabe 172/95	Lichtbogenofen (2,5 t/h)	Stahlschrott, Kreislaufmaterial, Kalk, Koks, Dolomit, Flußspat, Kohle	0303.1		Staub,HCl,PCDD/F,PCB, CO,NO _x ,SO ₂ ,C-ges.	PCDD/F-Gehalt im Filterstaub
16	Fremdvergabe 118/95	Verzinkerei (10 t/h)	Verzinkungsgut, Zink, Salzsäure	0309.2	Chlorid-Gehalt im Flußmittel	HCl,PCDD/F,PCB	PCDD/F- Gehalt im Filterstaub
17	Landesamt für Umweltschutz Sachsen-Anhalt LAU 04/94	Messingbolzen-gießerei Stranggießanlage (36.000 t/a)	Messingspäne, Messingschrott, Kupferkatoden	0308.1	Chlorid - Gehalt der eingesetzten Stoffe	Staub,HCl,PCDD/F, CO,NO _x ,SO ₂ ,C-ges.	PCDD/F im Staub der Abreinigungs-anlage
18	Fremdvergabe 109/94	Sekundär-Aluminium-hütte (16 t/d)	Aluminiumschrott, Shredderschrott, Späne, Krätze, Spritzmetall, Schmelzsatz,	0308.1		Staub,HCl,PCDD/F,PCB,PAH, CO	PCDD/F- Gehalt in der Drehofen-schlacke, Schachtofen-schlacke, Zyklonasche
19	Landesamt für Umweltschutz Sachsen-Anhalt LAU 03/94	Kupolofen zur Erzeugung von Gußeisen (4 t/h)	Kalkstein, Koks Roheisen,Schrott	0303.1	Chlorid - Gehalt im Koks und Kalkstein, Koksanalyse	PCDD/F,CO,NO _x ,SO ₂ , C-ges.	
20	Fremdvergabe 153/94	Shredderanlage Rotormühle (70 t/h)	Mischschrott	0314.1		HCl,PCDD/F,PCB,PAH, C-ges.	PCDD/F- Gehalt im Venturischlamm

Tabelle 4.1-1 : Steine, Erden, Glas, Keramik, Baustoffe

Ifd.-Nr.	Meßstelle Reg.-Nr.	Anlagenart	Brennstoffe/ Einsatzstoffe	Anlagen-Nr. 4.BImSchV	Untersuchungen der Einsatzstoffe	Schadstoffmessung im Abgas	Schadstoffbestimmung im Rückstand
21	Fremdvergabe 119/95	Ziegelwerk Tunnelofen (17 TOW/d)	Tone, Sägemehl, Erdgas	0210.1	Chlorid-Gehalt in Ton und Porosierungsmittel,	HCl,PCDD/F,PCB,CO, NO _x ,SO ₂ ,C-ges.	PCDD/F- Gehalt im Schälspalt
22	Fremdvergabe 167/95	Asphaltmischanlage (160 t/h)	Kalksteinmehl, Quarzsand, Bindemittel, Heizöl EL	0215.2		Staub,HCl,PCDD/F,PCB, CO,NO _x ,SO ₂ ,C-ges.	PCDD/F- Gehalt im Filterstaub

Tabelle 4.1-1 : Kleinf Feuerungsanlagen

lfd.-Nr.	Meßstelle Reg.-Nr.	Anlagenart	Brennstoffe/ Einsatzstoffe	Anlagen-Nr. 4.BImSchV	Untersuchungen der Einsatzstoffe	Schadstoffmessung im Abgas	Schadstoffbestimmung im Rückstand
23	Landesamt für Umweltschutz Sachsen-Anhalt LAU 05/93	Kachelofen-Luftheizung (9 KW)	Mitteldeutsche Braunkohlenbrikett (Profen)		Brennstoffanalyse (u.a.Heizwert, Schwefel -, Wasser- und Metallgehalt)	Staub, PCDD/F, PCB, PAH, BTX, CO, NO _x , SO ₂ , SO ₃ , C-ges., As, Pb, Cd, Cr, Co,Cu, Mn, Ni, Se, V, TI, HCl, HF, H ₂ S	Ascheanalyse (u.a.Heizwert, Schwefel, Wasser, Metallgehalt)
24	Landesamt für Umweltschutz Sachsen-Anhalt LAU 12/92	Kachelofen-Luftheizung (9 KW)	Mitteldeutsche Braunkohlenbrikett (Stedten)		Brennstoffanalyse (u.a.Heizwert, Schwefel -, Wasser- und Metallgehalt)	Staub, PCDD/F, PCB, PAH, BTX, CO, NO _x , SO ₂ , SO ₃ , C-ges., As, Pb, Cd, Cr, Co,Cu, Mn, Ni, Se, V, TI, Pa, Sn, HCl, HF, H ₂ S	Ascheanalyse (u.a.Heizwert, Schwefel, Wasser, Metallgehalt)
25	Landesamt für Umweltschutz Sachsen-Anhalt LAU 11/92	Kachelofen-Luftheizung (9 KW)	Lausitzer Braunkohlenbrikett (Senftenberg)		Brennstoffanalyse (u.a.Heizwert, Schwefel -, Wasser- und Metallgehalt)	Staub, PCDD/F, PCB, PAH, BTX, CO, NO _x , SO ₂ , SO ₃ , C-ges., As, Pb, Cd, Cr, Co,Cu, Mn, Ni, Se, V, TI, Pa,Sn, HCl, HF, H ₂ S	Ascheanalyse (u.a.Heizwert, Schwefel, Wasser, Metallgehalt)
26	Landesamt für Umweltschutz Sachsen-Anhalt LAU 04/93	Kachelofen-Luftheizung (9 KW)	Salzkohle Braunkohlenbrikett		Brennstoffanalyse (u.a.Heizwert, Schwefel -, Wasser- und Metallgehalt)	Staub, PCDD/F, PCB, PAH, BTX, CO, NO _x , SO ₂ , SO ₃ , C-ges., As, Pb, Cd, Cr, Co,Cu, Mn, Ni, Se, V, TI, HCl, HF, H ₂ S	Ascheanalyse (u.a.Heizwert, Schwefel, Wasser, Metallgehalt)
27	Landesamt für Umweltschutz Sachsen-Anhalt LAU 01/94	Dauerbrandofen (6 KW)	Mitteldeutsche Braunkohlenbrikett (Profen)		Brennstoffanalyse (u.a.Heizwert, Schwefel -, Wasser- und Metallgehalt)	Staub, HCl, PCDD/F, PCB, PAH, BTX, CO, NO _x , SO ₂ , SO ₃ , C-ges., As, Cd, Cr, Co, Cu, Mn, Ni, Se, Te, V, Sn, HF, H ₂ S	Ascheanalyse (u.a.Heizwert, Schwefel, Wasser, Metallgehalt)
28	Landesamt für Umweltschutz Sachsen-Anhalt LAU 04/95	Dauerbrandofen (6 KW)	Lausitzer Braunkohlenbriketts		Brennstoffanalyse (u.a.Heizwert, Schwefel -, Wasser- und Metallgehalt)	Staub, HCl, PCDD/F, PCB, PAH, BTX, CO, NO _x , SO ₂ , SO ₃ , C-ges., As, Pb, Cd, Cr, Co, Cu, Mn, Ni, Se, TI, V, Zn, Sn, H ₂ S, HF	PCDD/F- Gehalt in der Asche, Ascheanalyse (u.a.Heizwert, Schwefel, Wasser, Metallgehalt)

Tabelle 4.1-1 : Kleinf Feuerungsanlagen

lfd.-Nr.	Meßstelle Reg.-Nr.	Anlagenart	Brennstoffe/ Einsatzstoffe	Anlagen-Nr. 4.BImSchV	Untersuchungen der Einsatzstoffe	Schadstoffmessung im Abgas	Schadstoffbestimmung im Rückstand
29	Landesamt für Umweltschutz Sachsen-Anhalt LAU 01/95	Dauerbrandofen (6 KW)	Mitteldeutsche Braunkohlenbrikett Additiv-Brikett		Brennstoffanalyse (u.a.Heizwert, Schwefel -, Wasser- und Metallgehalt)	Staub, HCl, PCDD/F, PCB, PAH, BTX, CO, NO _x , SO ₂ , SO ₃ ,C-ges., As, Pb, Cd, Cr, Co, Cu, Mn, Ni, Se, Tl, V, Zn, Sn, H ₂ S, HF	PCDD/F- Gehalt in der Asche, Ascheanalyse (u.a.Heizwert, Schwefel , Wasser, Metallgehalt)
30	Landesamt für Umweltschutz Sachsen-Anhalt LAU 01/96	Dauerbrandofen (6 KW)	Böhmische Braunkohlenbrikett		Brennstoffanalyse (u.a.Heizwert, Schwefel -, Wasser- und Metallgehalt)	Staub, HCl, PCDD/F, PCB, PAH, BTX, CO, NO _x , SO ₂ , SO ₃ ,C-ges., As, Pb, Cd, Cr, Co, Cu, Mn, Ni, Se, Tl, V, Zn, Sn, H ₂ S, HF	PCDD/F- Gehalt in der Asche, Ascheanalyse (u.a.Heizwert, Schwefel , Wasser, Metallgehalt)

Tabelle 4.1-1 : Sonstige Anlagen

lfd.-Nr.	Meßstelle Reg.-Nr.	Anlagenart	Brennstoffe/Einsatzstoffe	Anlagen-Nr. 4.BImSchV	Untersuchungen der Einsatzstoffe	Schadstoffmessung im Abgas	Schadstoffbestimmung im Rückstand
31	Landesamt für Umweltschutz Sachsen-Anhalt LAU 06/94	Krematorium A (1 Einäscherung/h)	Erdgas H, Sarg mit Leichnam	1024.2		PCDD/F, HCl, CO, SO ₂ , NO _x , C-ges.	PCDD/F, Metallgehalt, Eluatwerte der Ascheproben aus der Entstaubungsanlage
32	Fremdvergabe 122/95	Krematorium B (4 Einäscherungen/ 6 h)	Erdgas H Sarg mit Leichnam	1024.2		Staub,HCl,PCDD/F,PCB, CO,NO _x ,SO ₂ ,C-ges.	PCDD/F- Gehalt im Filterstaub
33	Fremdvergabe 134/95	Krematorium C (1 Einäscherung/h)	Erdgas H Sarg mit Leichnam	1024.2		Staub,HCl,PCDD/F,PCB, CO,NO _x ,SO ₂ ,C-ges.	PCDD/F- Gehalt im Filterstaub
34	Fremdvergabe 171/95	Räucheranlage A (320 t/a)	Fleisch-und Wurst, Hackspäne	0705.2	Chlorid-Gehalt im Räuchermittel	Staub,HCl,PCDD/F,PAH, CO,NO _x ,SO ₂ ,C-ges.	PCDD/F-Gehalt in der Asche und im Waschwasser
35	Fremdvergabe 130/95	Räucheranlage B (250 t/a)	Fleisch-und Wurst, Hackspäne	0705.2	Chlorid-Gehalt im Räuchermittel	Staub,HCl,PCDD/F,PAH, CO,NO _x ,SO ₂ ,C-ges.	PCDD/F- Gehalt in der Asche und dem Waschwasser

4.2 Meßinstitute

Mit der Durchführung der Emissionsmessungen wurden Meßinstitute, die für die gefragten Untersuchungsbereiche nach §§ 26,28 BImSchG im Land Sachsen-Anhalt bekanntgegeben sind, im Rahmen beschränkter Ausschreibungen beauftragt oder die Messungen wurden vom Landesamt für Umweltschutz Sachsen-Anhalt durchgeführt.

Die Fremdvergabe von Meßaufträgen im Rahmen des Dioxinmeßprogrammes erfolgte entsprechend der Bereitstellung von Finanzmitteln durch das Ministerium für Raumordnung, Landwirtschaft und Umwelt des Landes Sachsen-Anhalt in den Jahren 1994 und 1995. Meßaufträge in unterschiedlicher Anzahl wurden an insgesamt drei bekanntgegebene Meßinstitute vergeben.

Grundsatzuntersuchungen z.B. im Hausbrandbereich und Messungen zur Komplettierung des Programmes erfolgten durch das LAU und werden auch zukünftig weiter fortgeführt.

4.3 Probenahme und Analyse

4.3.1 Probenahme und Analyse hochtoxischer organisch chemischer Verbindungen

Die im Rahmen des Dioxinmeßprogrammes beauftragten Meßinstitute (Gesellschaft für Arbeitsplatz- und Umweltanalytik mbH; Institut Fresenius, Luft- und Umweltschutz GmbH und TÜV Ostdeutschland, Rb Halle) und das LAU verwendeten unterschiedliche Probenahmeverfahren für die Ermittlung der PCDD/F-Konzentration im Abgas. Alle Probenahmeverfahren erfüllten die Vorgaben nach EN 1948 /16/. Eine Übersicht der grundlegenden Kriterien dieser einzelnen Probenahmeverfahren ist in Tabelle 4.3.1-1 dargestellt.

Tabelle 4.3.1-1 : Probenahme und Analyse hochtoxischer organisch chemischer Verbindungen

Meßinstitut	A	B	C
Probenahmeverfahren	GfA-Apparatur in Anlehnung an VDI 3499 Bl. 3 /14/	Kondensationsmethode nach VDI 3499 Bl.2 /15/	wassergekühlte Sonde in Anlehnung an VDI 3499 Bl. 3 und 2 /14/,/15/
Aufbau der Apparatur	wassergekühlte Sonde mit Glasinsert; Quarzwattkartusche Adsorptionskartusche	beheizte Glassonde; Quarzwattkartusche wassergekühlter Wärmetauscher; Adsorptionskartusche	wassergekühlte Sonde mit Glasinsert; Filterkopf mit Quarzwattgehülse; wassergekühlter Kondensatabscheider; Adsorptionskartusche
Verwendete Werkstoffe bis zur letzten Adsorptionsstufe	Sondenkopf und Krümmer aus Titan, alle anderen gasführenden Teile aus Glas	Allglasapparatur	Filterkopfgerät aus Titan, ansonsten alle gasführenden Teile aus Glas, anfangs auch Teflonschlauch
Adsorbens	XAD2-Harz	XAD2-Harz	XAD2-Harz

Fortsetzung Tabelle 4.3.1-1

Meßinstitut	A	B	C
Probenahme- standard	$^{13}\text{C}_{12}$ -TetraCDD	$^{13}\text{C}_{12}$ -TetraCDD	$^{13}\text{C}_6$ -1,2,3,4-TetraCDD $^{13}\text{C}_{12}$ -2,3,4,7,8-PeCDF $^{13}\text{C}_{12}$ -1,2,3,7,8,9-HxCDD $^{13}\text{C}_{12}$ -1,2,3,4,7,8,9- HpCDF
Analysator PCDD/F	HRGC/HRMS HP 5890 gekoppelt mit VG AutoSpec	HRGC/HRMS HP 5890 II gekoppelt mit HP-MSD 5970	HRGC/HRMS MAT 90
Säule (PCDD/F)	SP 2331	SP 2331	DB-Dioxin, MP Ultra 2
Analysator PCB	HRGC/HRMS HP 5890 gekoppelt mit VG AutoSpec	HP 5890 II mit FID	HRGC/HRMS MAT 90
Säule (PCB)	SP 2331	DB 5	MP Ultra 2

In Bild 4.3.1-1 ist die Probenahmeverrichtung, die vom Meßinstitut C verwendet wurde, beispielhaft dargestellt.

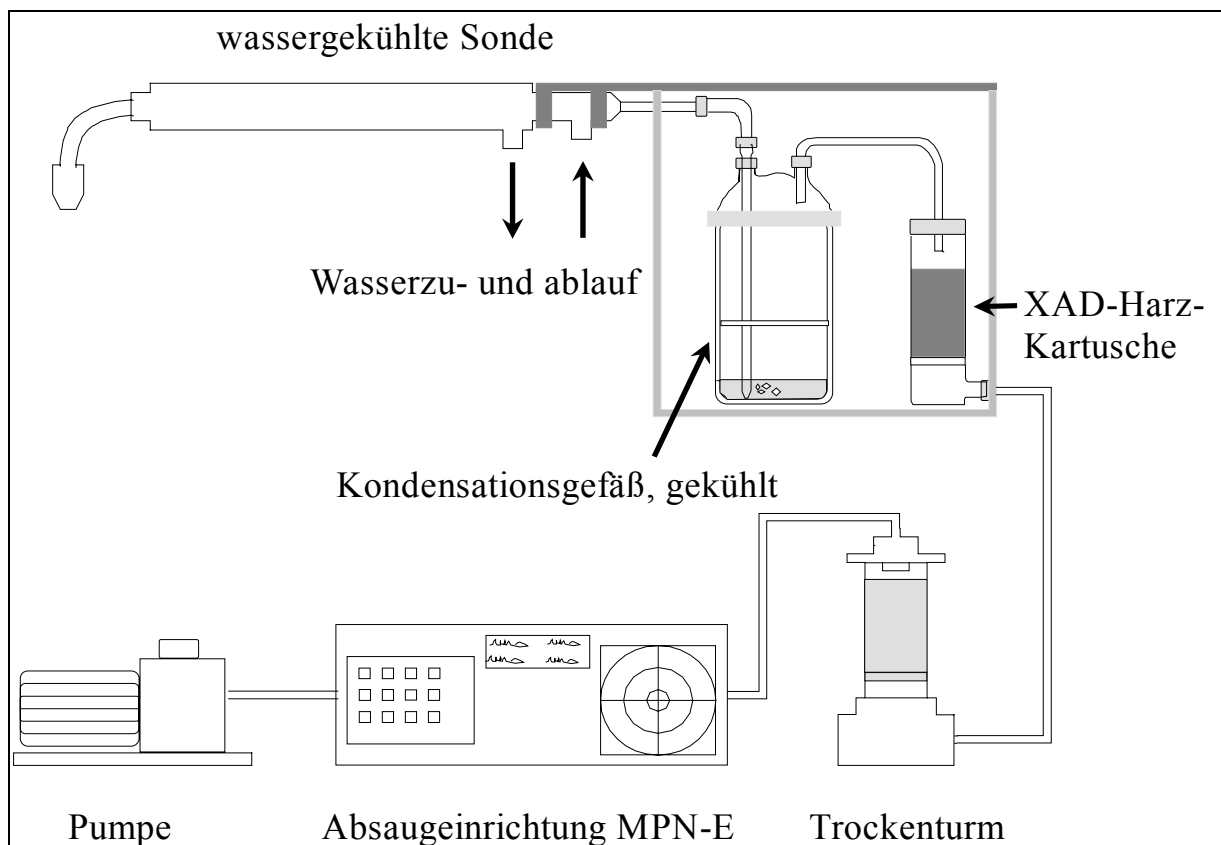


Bild 4.3.1-1 : Dioxinprobenahmeverrichtung mit Absorptionseinheit (Kondensationsmethode)

Im nachfolgenden werden beispielhaft die vom LAU verwendeten Probenahme- und Analysenverfahren näher erläutert und ansonsten auf die VDI-Richtlinienreihe 3499 bzw. auf o.g. Europannorm verwiesen.

Die Dioxinprobenahmen des LAU erfolgten mit einem von der Gesellschaft für Arbeitsplatz- und Umweltanalytik mbH Münster in Anlehnung an die VDI-Richtlinie 3499 Bl. 3 /14/ entwickelten Probenahmeverfahren (s. Bild 4.3.1-2). Das isokinetisch abgesaugte Teilgas wird bei Eintritt in die wassergekühlte Sonde schockartig abgekühlt. Nach dem Passieren der Sonde wird das Teilgas und entstandenes Kondensat durch eine mit Quarzwolle gestopfte Filterkartusche geleitet. Anschließend werden in einer nachgeschalteten Adsorptionskartusche, die mit vorbehandeltem XAD2-Harz gefüllt ist, die PCDD/F quantitativ abgeschieden. Die Verfahrenskenngrößen des Probenahmeverfahrens liegen vor. Die Probenahmeapparatur ist so aufgebaut, daß alle bis zur letzten Adsorptionsstufe mit dem Abgas in Berührung kommenden Teile, außer Krümmer und Sondenkopf (Titan), aus Glas bestehen. Zum Schutz vor Lichteinwirkung wurden alle Glasteile braun eingefärbt.

Folgende Geräte wurden für die Probenahme verwendet:

Entnahmesonde	:	Fa.Gothe, wassergekühlt
Länge	:	in Abhängigkeit vom Kanalquerschnitt 1,5...2,5 m
Material	:	Sondenkopf und Krümmer aus Titan
Insert	:	Duranglas
Filterkartusche	:	Maßanfertigung, außen braungefärbt 125 ml Fassungsvermögen
Filtermedium	:	Quarzwatte, vom Analyselabor vorbehandelt
Adsorptionskartusche	:	Maßanfertigung, außen braungefärbt 125 ml Fassungsvermögen
Adsorptionsmittel	:	XAD2-Harz, vom Analyselabor vorbehandelt, ca. 100 g
Absaugeinrichtung	:	MPN-E der Fa. Breitfuss mit thermischem Massendurchflußmesser

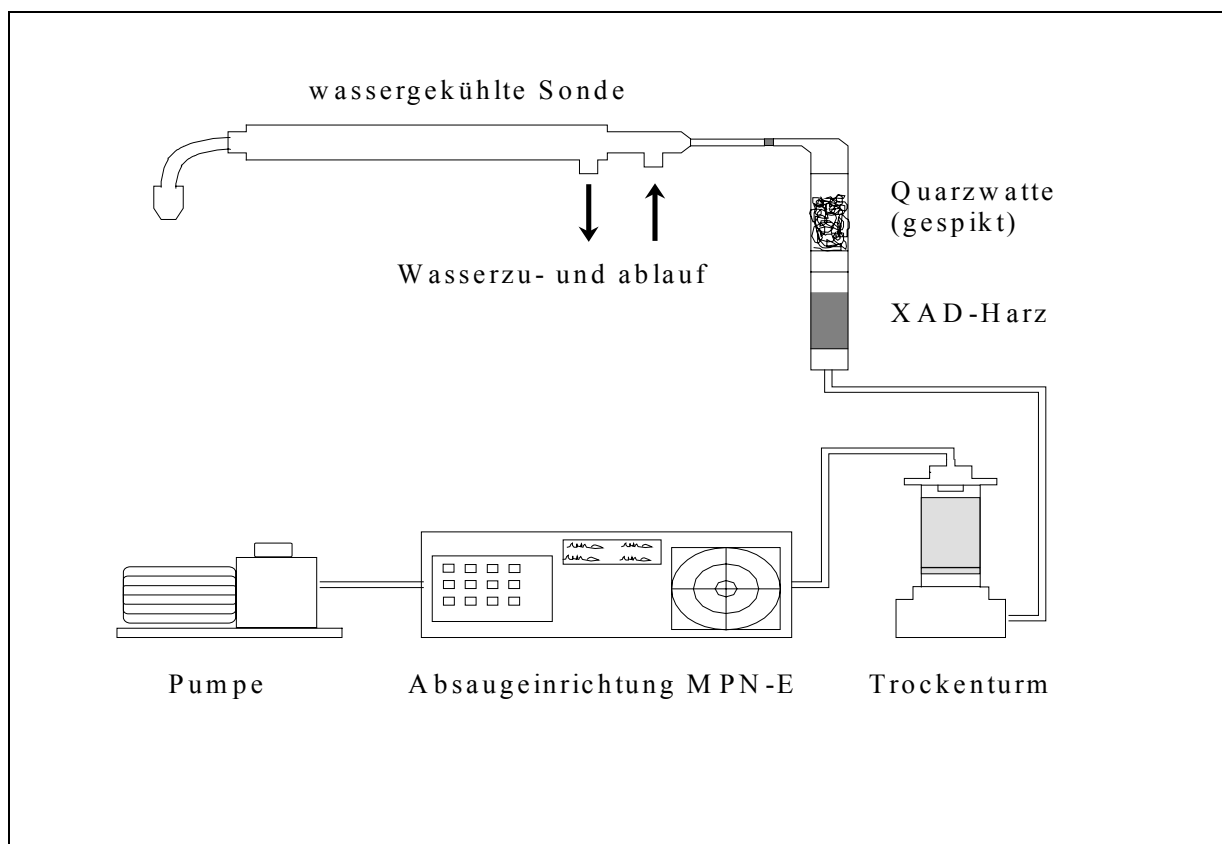


Bild 4.3.1-2: Dioxinprobenahmeverrichtung mit Absorptionseinheit (GfA-Methode)

Die Filter- und XAD-Kartusche, das Glasinsert, Krümmer und Sondenkopf wurden vor der Probenahme entsprechend der Reinigungsvorschrift der VDI 3499 Bl. 3 /14/ vorbehandelt. Vor jeder Probenahme wurde die Quarzwatte zur Qualitätssicherung mit einem Standard gespikt.

Spikesubstanz	:	5 ng ¹³ C ₁₂ -1,2,7,8-TCDF
		5 ng ¹³ C ₁₂ -1,2,3,4,7,8-TCDF
Lösungsmittel	:	n-Octan

Die Probenahme dauerte in der Regel 5 Stunden und es wurden ca. 10 m³ i. N. Abgas abgesaugt. Nach Abschluß aller PCDD/F-Probenahmen einer Versuchsserie wurden die Proben unverzüglich zum Analyselabor überführt. In der Zwischenzeit wurden die Proben kühl gelagert. Die Probenahme für PCDD/F, PAH und/oder PCB erfolgte als Sammelprobe mit einer Probenahmeapparatur.

Die Analyse auf PCDD/F erfolgte wie nachfolgend beschrieben:

Das Clean-up und die Analyse auf PCDD/F wurde entsprechend der VDI-Richtlinie 3499 Bl. 2 /15/ durchgeführt. Zum Analyselabor gelangten das zersägte Glasinsert, die Quarzwattkartusche, die XAD-Kartusche und die Spüllösung (Toluol) des Sondenkopfes. Diese vier Probenbestandteile wurden mit Toluol extrahiert. Nach der Vereinigung der vier Extrakte wurden anschließend entsprechende Anteile für die Bestimmung der PCDD/F, PAH und/oder PCB entnommen und getrennt aufgearbeitet.

Analysengerät	:	Kapillargaschromatograph (gekoppelt mit HRMS)
Hersteller	:	Hewlett Packard
Typ	:	GC: HP 5890 II
GC-Säule	:	DB Dioxin von J&W, polare Phase
Säulenlänge	:	60 m
Temperatur-Aufheizprogramm	:	0,5 min bei 100 °C, bis 250 °C mit 20 K/min, 31,5 min bei 250 °C, bis 270 °C mit 20 K/min
Injektion	:	on column
Trägergas	:	Helium 5.0
Auswertung	:	über inneren Standard
Analysengerät	:	HRMS
Hersteller	:	AMD Intektra
Typ	:	AMD 402 (im SIM-Modus angewendet)
Nachweisgrenze	:	≤ 1 pg/m ³ je Kongener (bei 10 m ³ Probevolumen)

Die Analyse auf PAH erfolgte wie nachfolgend beschrieben:

Das Clean-up und die Analyse erfolgte entsprechend der VDI-Richtlinie 3873 Bl. 1 /17/ (Flüssig-Flüssig-Extraktion mit Dimethylformamid, Reinigung über Kieselgel, Fraktionierung über Sephadex). Zur Qualitätssicherung wurde bei den letzten Emissionsmessungen die Quarzwatte mit einem Probenahmestandard gespikt.

Spikesubstanz	:	1,3,5 Triphenylbenzen
Lösungsmittel	:	Toluol

Analysengerät	:	Kapillargaschromatograph
Hersteller	:	Hewlett Packard
Typ	:	HP 5890 II
GC-Säule	:	HP Ultra 2
Säulenlänge	:	25 m

Temperatur-Aufheizprogramm	:	1 min bei 90 °C, bis 180 °C mit 30 K/min, bis 310 °C mit 4 K/min, 1 min bei 310 °C
Injektion	:	Splitless (290 °C)
Trägergas	:	Helium 5.0
Detektor	:	FID (310 °C)
Auswertung	:	über inneren Standard
Nachweisgrenze	:	≤ 5 ng/m ³ je Verbindung (bei 10 m ³ Probevolumen)

Die Analyse auf PCB erfolgte wie nachfolgend beschrieben:

Das Clean-up und die Analyse erfolgte in Anlehnung an VDI-Richtlinie 3499 Bl. 2 /15/. Zur Qualitätssicherung wurde in der Regel die Quarzwatte mit einem Probenahmestandard gespikt.

Spikesubstanz	:	77,4 ng PCB-Nr. 77, deuterisiert
Lösungsmittel	:	iso-Octan
Analysengerät	:	Kapillargaschromatograph
Hersteller	:	Hewlett Packard
Typ	:	HP 5890 II
GC-Säule	:	SE 54
Säulenlänge	:	50 m
Temperatur-Aufheizprogramm	:	80°C 1 min, bis 180 °C mit 30 K/min, bis 210 °C mit 1 K/min, bis 280 °C mit 8 K/min, 25 min bei 280 °C
Injektion	:	Split/Splitless
Trägergas	:	Helium 5.0
Detektor	:	MSD
Auswertung	:	über inneren Standard
Nachweisgrenze	:	≤ 2 pg/m ³ je Verbindung (bei 10 m ³ Probevolumen)

4.3.2 Probenahme und Analyse anorganischer Gase und Gesamtkohlenstoff

Die kontinuierlichen Messungen anorganischer Gase und Gesamtkohlenstoff erfolgten mit eignungsgeprüften Gasanalysatoren direkt vor Ort entsprechend dem einschlägigen technischen Regelwerk. Dabei kamen die in der folgenden Tabelle 4.3.2-1 aufgelisteten Meßgeräte zum Einsatz:

Meßinstitut	LAU	A	B	C
Schadstoff	Meßprinzip / Meßgerät			
SO ₂	NDIR/ UNOR 6N	NDIR/ UNOR 600	NDIR/ Ultramat 22b	Leitfähigkeit/ Mikrogas
NO _x	NDIR/ UNOR 6N	NDIR/ UNOR 600	Chemilumineszens/B INOS 4b.2	Chemilumineszens/ Beckmann 951A
CO	NDIR/ UNOR 6N	NDIR/ UNOR 600	NDIR/ Ultramat 21	NDIR/ BINOS 1001
CO ₂	NDIR/ UNOR 6N	NDIR/ UNOR 600	NDIR/ Ultramat 22	NDIR/ BINOS 1001
O ₂	Magnetomecha- nisch/ OXOR 6N	Magnetome- chanisch/ OXOR 600	Magnetomecha- nisch/ SERVOMEX 580 A	Magnetomecha- nisch/ OXINOS 100
C _n H _m	Flammenioni- sation/BA 3002		Flammenionisation/B A 3006	Flammenionisation/B A 3005

Tabelle 4.3.2-1 : Kontinuierliche Gasanalysengeräte

Prinzipiell erfolgt die Probenahme zur kontinuierlichen Gasanalyse entsprechend Bild 4.3.2-1.

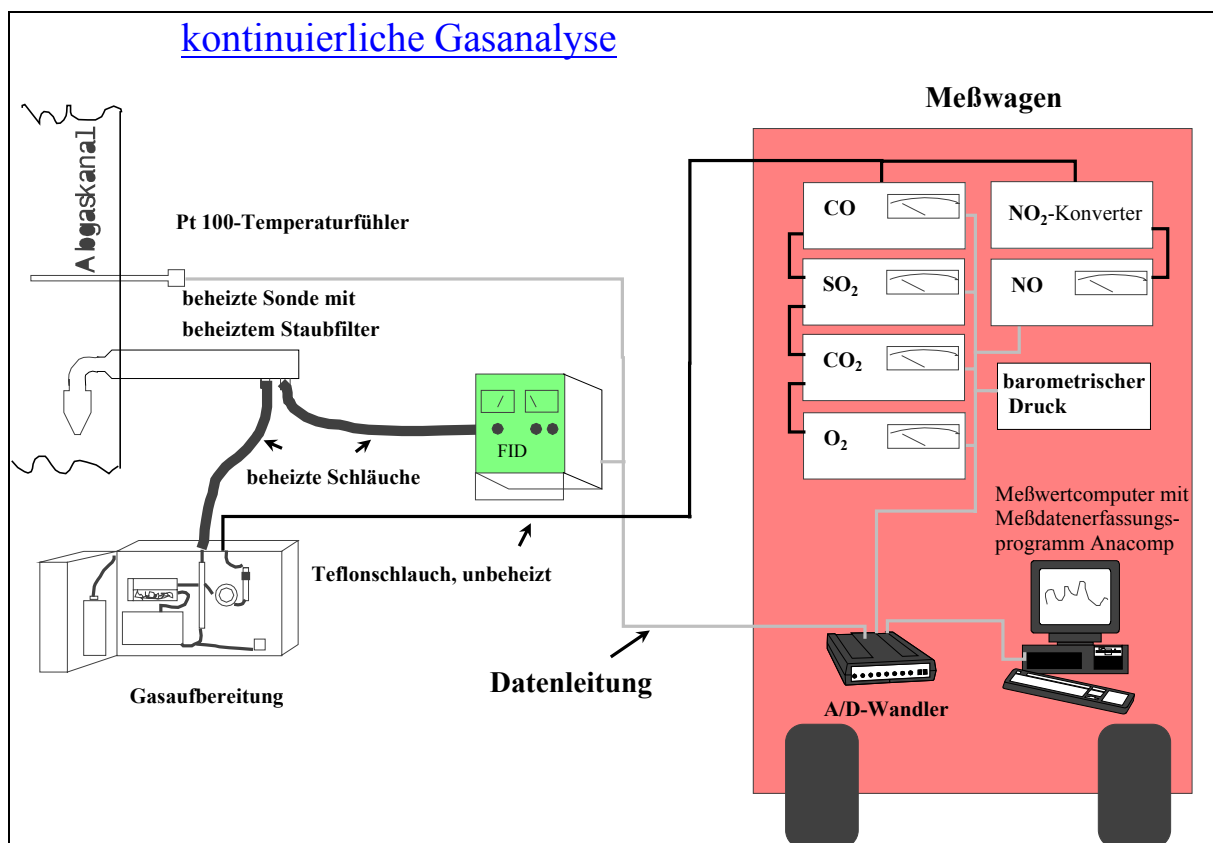


Bild 4.3.2-1 : Meßgeräteaufbau zur kontinuierlichen Gasanalyse

Die Probenahme und anschließende Laboranalyse zur Ermittlung der Emissionen anorganischer Gase (z.B. Chlorwasserstoff) mit diskontinuierlichen Verfahren erfolgte

entsprechend dem technischen Regelwerk /37/. Die nachfolgend aufgelisteten Meßverfahren kamen zur Anwendung:

Meßinstitut	HCl-Meßverfahren	Sorption	Analyse
LAU	Absorption in dest. Wasser	Frittenwaschflasche	Potentiometrische Titration
A	Absorption in NaOH und H ₂ O ₂	Frittenwaschflasche	Ionensensitive Elektrode
B	Absorption in dest. Wasser	Frittenwaschflasche	Potentiometrische Titration
C	Absorption in dest. Wasser	Frittenwaschflasche	Ionensensitive Elektrode

Tabelle 4.3.2-2 : Meßverfahren zur Bestimmung von HCl

Der prinzipielle Meßgeräteaufbau zur HCl-Probenahme ist in Bild 4.3.2-2 dargestellt.

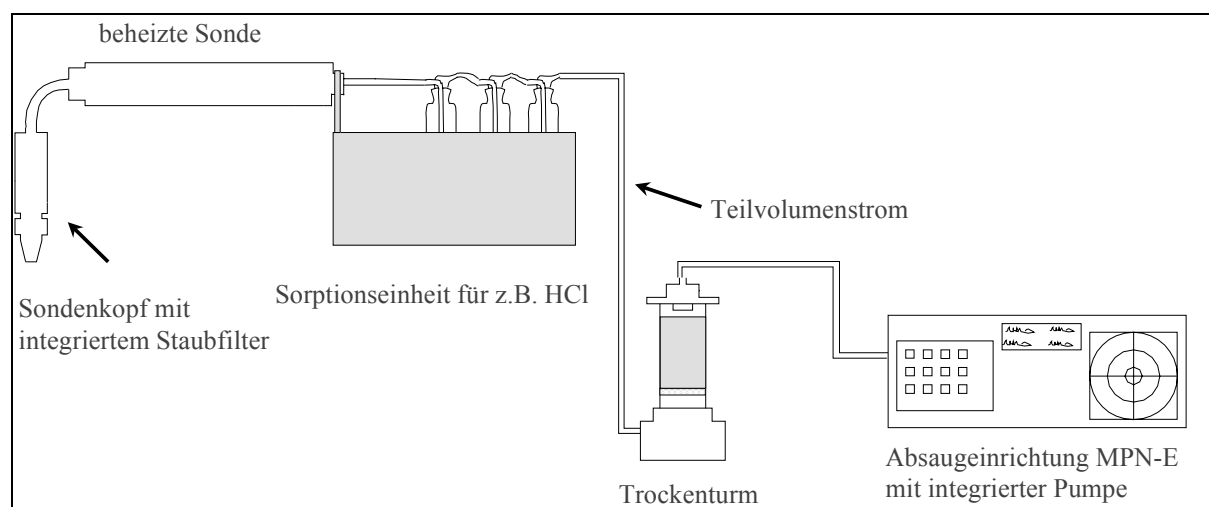


Bild 4.3.2-2 : Meßgeräteaufbau zur diskontinuierlichen Gasanalyse

4.3.3 Probenahme und Analyse von Staub, Staubinhaltsstoffen

Auf Grund der Eigenschaften der PCDD/F, bei Raumtemperatur in festem Aggregatzustand vorzuliegen und sich adsorptiv u.a. an Staubpartikeln zu binden, kommt deren Verbreitung durch Staubemissionen eine große Bedeutung zu. Deshalb wurden neben den PCDD/F-Untersuchungen an ausgewählten Anlagen zur Kontrolle der Wirksamkeit betriebener Entstaubungsanlagen auch die Staubemissionen bestimmt.

Grundlage aller angewandten Staubemissionsmeßverfahren war das technische Regelwerk der VDI-Richtlinienreihe 2066 /17/. Das heißt, die isokinetische Entnahme eines staubbeladenen Teilgasvolumens aus dem Hauptvolumenstrom und die Abscheidung des im Teilgasvolumen enthaltenen Staubes durch ein geeignetes Filtersystem (mit Quarzwatte gestopfte Titanhülse oder Planfilter), sowie die zeit- und volumenbezogene gravimetrische Bestimmung der Staubmassen.

Es wurden ausschließlich Filterkopfgeräte (innenliegend, unbeheizt) eingesetzt.

Staubinhaltsstoffe (Metalle und Halbmetalle) wurden an einigen Anlagen (Hausbrandfeuerstätten, einzelne Feuerungsanlagen) entsprechend der VDI-Richtlinien 2066 Bl. 1 /17/ und 3868 Bl.1 /18/ bestimmt.

Auch hier ist Grundlage des Verfahrens die isokinetische Entnahme eines staubbeladenen Teilgasvolumens aus dem Hauptvolumenstrom und die Abscheidung des im Teilgasvolumen enthaltenen Staubes durch ein Filtersystem. Zur Sorption der filtergängigen Partikel wird aus dem Teilgasvolumen der Gesamtpartikelmessung nach Passieren des Filters ein kleineres

Teilgasvolumen über in Reihe geschaltete Waschflaschen, die mit einem geeigneten Sorptionsmittel gefüllt sind, geleitet (s. Bild 4.3.3-1).

Die Proben zur Bestimmung der partikelgebundenen Inhaltsstoffe wurden nach VDI 2268, Bl. 1 bis 4 /19/ aufgeschlossen und analysiert.

Zur Bestimmung der filtergängigen Inhaltsstoffe wurden die Absorptionslösungen definiert aufgefüllt und aufkonzentriert sowie anschließend unmittelbar analysiert.

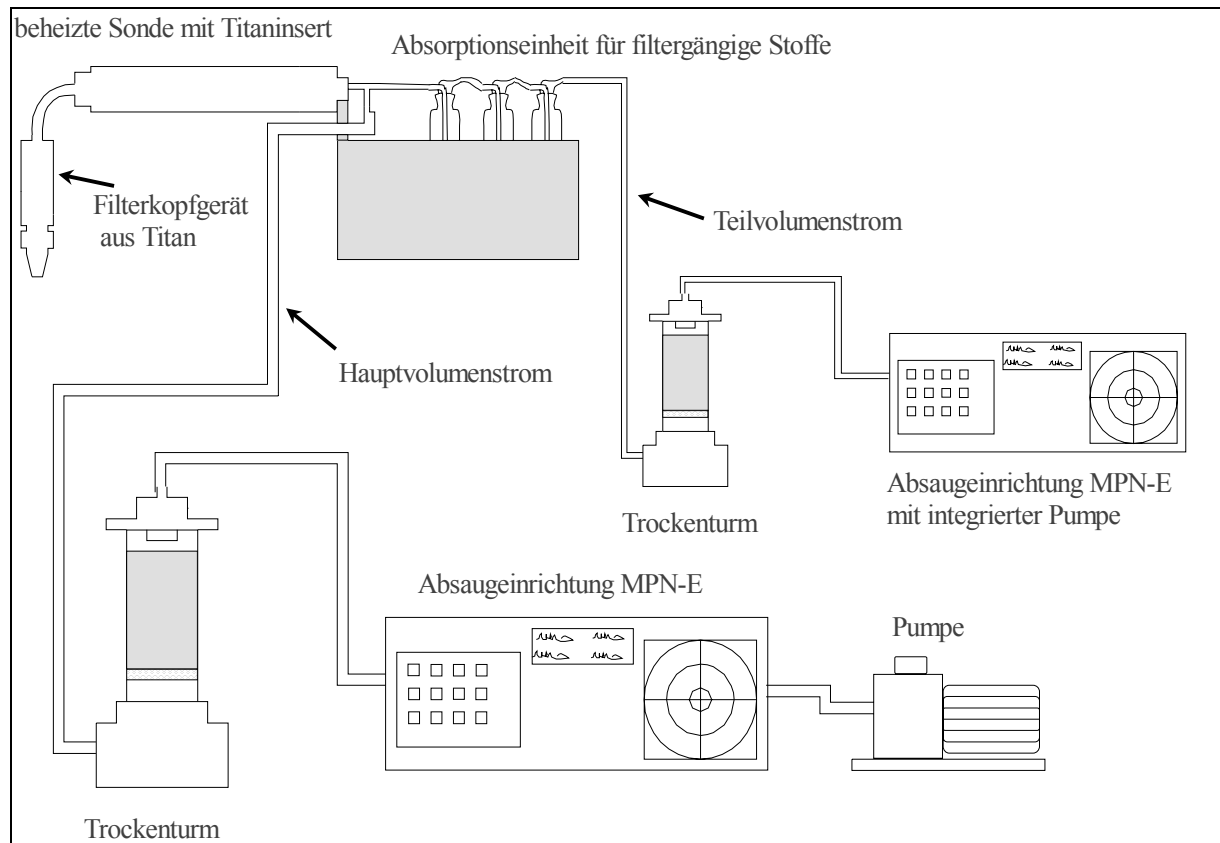


Bild 4.3.3-1 : Staubprobenahmevorrichtung mit Absorptionseinheit für filtergängige Stoffe

4.3.4 Qualitätssicherungsmaßnahmen

In den Zusatzinformationen zu den Verträgen zur Durchführung von Emissionsmessungen wurden den beauftragten Meßinstituten folgende Auflagen erteilt:

- Einhaltung einer vorgegeben Nachweisgrenze:

PCDD/F	< 1	pg/m ³	je Kongener
PCB	< 50	pg/m ³	je Kongener
			(bei 10 m ³ Probevolumen)
- Angabe der verwendeten internen Standards
- Angabe der Wiederfindungsraten der Probenahmestandards
- Angabe der Wiederfindungsrate des Analysenstandards
- Ermittlung des Gesamtblindwertes des Gesamtverfahrens

- Bereitstellung eines Probenteilextraktes zur Parallelanalyse durch das LAU
- Bereitstellung von Reststoffproben zur Parallelanalyse durch das LAU
- Vorlage der Chromatogramme auf Verlangen des Auftraggebers

Sämtliche, für die Bewertung der ermittelten Emissionskonzentrationen notwendigen Parameter der Probenahme, Analyse sowie der Anlagenfahrweise waren entsprechend der Vorgaben des bundeseinheitlichen Mustermeßberichtes anzugeben.

Bei jeder fremdvergebenen Messung erfolgte durch Mitarbeiter des LAU mindestens eine unangemeldete Vorortkontrolle der Meßdurchführung und Probenahme. Dabei festgestellte Mängel mußten durch die ausführenden Stelle unverzüglich abgestellt werden.

Nach der Fertigstellung und Übergabe der Meßberichte wurden diese durch Mitarbeiter des LAU begutachtet und die Meßergebnisse auf Plausibilität geprüft. Sich daraus ergebende Nachforderungen an die Meßinstitute wurden nachgebessert bzw. korrigiert.

Durchgeführte Parallelanalysen von Reststoffproben auf PCDD/F zeigen zum großen Teil gute Übereinstimmungen der PCDD/F-Gehalte. In Ausnahmefällen sind Unterschiede auch auf Inhomogenitäten der Reststoffe bzgl. ihrer Zusammensetzung zurückzuführen.

Parallelanalysen von Probenextrakten lieferten zufriedenstellende Übereinstimmungen zwischen den Meßwerten der beauftragten Meßinstitute und denen des LAU. Ein beispielhafter Vergleich ist in der nachfolgenden Tabelle aufgeführt.

Kongenere	Meßinstitut	LAU	Abweichung in %
2,3,7,8- TetraCDD	0,061	0,100	-39
1,2,3,7,8-1,2,4,6,7/1,2,4,8,9 PentaCDD	0,500	0,920	-46
1,2,3,4,7,8-1,2,3,4,6,9-HexaCDD	0,651	0,740	-12
1,2,3,6,7,8-HexaCDD	2,145	1,930	11
1,2,3,7,8,9-HexaCDD	0,784	0,780	0
1,2,3,4,6,7,8-HeptaCDD	5,152	4,380	18
OctaCDD	2,767	3,630	-24
2,3,7,8-TetraCDF	3,217	2,410	33
1,2,3,7,8-/1,2,3,4,6,(8)-PentaCDF	4,520	2,880	57
2,3,4,7,8-PentaCDF	8,613	6,940	24
1,2,3,4,7,8-/1,2,4,6,8,9-HexaCDF	4,220	6,210	-32
1,2,3,6,7,8-HexaCDF	3,241	4,820	-33
1,2,3,7,8,9-HexaCDF	0,318	0,730	-56
2,3,4,6,7,8-HexaCDF	4,049	6,120	-34
1,2,3,4,6,7,8-HeptaCDF	15,620	16,010	-2
1,2,3,4,7,8,9-HeptaCDF	2,518	2,960	-15
OctaCDF	14,000	11,480	22
TE (NATO/CCMS 1988)	6,956	6,797	2
TE (NATO/CCMS incl. NWG)	6,956	6,797	2

Tabelle 4.3.4-1 : Ergebnisse Parallelmessung (Angaben in ng/Probe)

5. Darstellung der Ergebnisse

5.1 Industrielle Emissionen

Nachfolgend werden die Ergebnisse des Dioxin-Meßprogramms (DMP) geordnet nach Branchen dargestellt.

Neben diesen Ergebnissen sind Meßergebnisse aus anderen behördlichen oder betrieblichen Anlässen (als sonstige Messungen) aufgeführt.

Ausführlich werden die Emissionen der PVC-Produktion im Jahr 1992 diskutiert.

Die Tabellen 5.1-1.1 bis 5.1-1.4 enthalten eine Kurzübersicht zu den Ergebnissen (Lfd. Nr. 1 bis 35-DMP und I bis XIX-sonstige Messungen); im Anhang sind in Anlage 1-1 bis 35-1 die detaillierten Meßergebnisse aufgelistet.

Darüber hinaus werden im Kapitel 6.3 die Kongenerenmuster und die Homologenverteilung für die untersuchten Anlagen sowie im Kapitel 6.4 erste Ergebnisse zu den Emissionen „dioxinähnlicher“ PCB's dargestellt und diskutiert.

Tabelle 5.1-1 : Industrielle Emissionen - Ergebnisse Dioxin-Meßprogramm LSA

Tabelle 5.1-1.1 : Feuerungsanlagen /Verbrennungsanlagen

Ifd.Nr. Dioxin- Meßpro- gramm Nr. Meß- bericht	Anlage	Anlagen-Nr. 4. BImSchV	Einsatzstoffe	O ₂ Vol.-%	PCDD/F-Gehalt			Abgasvolumen- strom	Massenstrom	Bemerkungen zur Anlage
					Rohgas	Reingas	Rückstände			
					ng(I-TE)/m ³ exkl. NW	ng(I-TE)/m ³ (unbezogen) exkl. NW	ng(I-TE)/kg	m ³ /h i.N.tr.	Reingas µg(I-TE)/h	
1 142/95	Kraftwerk 125 t/h	0101.1	Rohbraunkohle	8,1 7,8 7,8	n.b.	0,0036 0,0020 0,0003	Filterasche 0,5 Naßasche 3	102000	0,2	Elektrofilter
2 174/95	Heizwerk 6,5 t/h 3 Dampferzeuger	0102A2	Rohbraunkohle	14,3 14,6 14,3	n.b.	0,0045 0,0021 0,0019		57000 1 Dampferzeuger ca. 28500	0,2 0,1	Zyklonentstaubung Staubkonz. 388 mg/m ³ im Reingas, zwei Kessel in Betrieb 80 % Last
3 166/95	Heizwerk 6,5 t/h	0102A2	Rohbraunkohle Spanplatten Mischung 1: 5 üblich 1 : 1	18,0 18,0 17,9	n.b.	0,283 0,378 0,227	Rostasche 0,6 Zyklonasche 70	7630	2,2	Multizyklon Staubkonz. 44 mg/m ³ im Reingas Dampfleistung 30-50%
4 167/94	Holzfeuerungs- anlage A 1,16 MW	0102.2	Holzspäne Holzabfälle z.T. mit Kunststoff beschichtungen	13,5 14,6 13,8	n.b.	0,481 0,239 0,320	Filterasche 320	1800	0,6	integrierte Rauchgasentstaubung Massenkraftabschei- der - Zyklon
5 154/94	Holzfeuerungs- anlage B 2,3 MW	0102.2	Holzspäne Holzabfälle z.T. mit Kunststoff beschichtungen	7,0 8,4 7,7	n.b.	0,0839 0,0342 0,0389	Filterasche 150	3600	0,2	max. 2,3 MW FWL Zyklonabscheider + TNV

Fortsetzung Tabelle 5.1-1.1

Ifd.Nr. Dioxin- Meßpro- gramm Nr. Meß- bericht	Anlage	Anlagen-Nr. 4. BImSchV	Einsatzstoffe	O ₂ Vol.-%	PCDD/F-Gehalt			Abgasvolumen- strom	Massenstrom	Bemerkungen
					Rohgas ng(I-TE)/m ³ exkl. NW	Reingas ng(I-TE)/m ³ (unbezogen) exkl. NW	Rückstände ng(I-TE)/kg			
6 LAU 05/95	Holzfeuerungs- anlage C 1,6 MW	0102.2	Spanplattensäge- mehl, Span- plattenreste	12,7 12,9 13,1	n.b.	0,0221 0,0363 0,0795	Zyklonstaub 30 Rückstand Ausbrennkammer 10	3720	0,2	Zyklonentstaubung
7 LAU 02/95	Holzfeuerungs- anlage D	0801.1	Abbruchholz	20,7 20,5 20,0	n.b.	0,54 0,51 2,95	Rostasche 120 Filterasche 61410	83800	110	Zyklon + Elektrofilter (veraltet)
8 165/95	Klinikmüll- verbrennung 70 kg/d	0801.1	Erdgas Organabfälle aus Pathologie	16,1 15,8 15,4	Rohgas=Reingas	1,875 0,552 0,483	Rostasche 10	615	0,6	ohne Abgasreinigung
9 LAU 13/92	Rückstandsver- brennung 15 000 t/a	0801.1	gasf. + flüss. Rückstände VC-Produktion	5,0 5,0 5,0	n.b.	0,0037 0,0047 0,0165		2360	0,02	Wäscher
10 LAU 07/92	Tapetenbe- schichtung mit TNV 4000 m ² /h	0506.1	Abluft Beschich- tungsanl., Brenn- stoff :Heizöl EL	17,7 17,9 18,5	n.b.	0,0073 0,0069 0,0043		10950	0,1	thermische Nachverbrennungs- kammer
sonstige Messungen										
I MB 31/94	Kraftwerk 134 MW	0101.1	Rohbraunkohle u. Mitverbrennen v. Cumolteer	12,3	n.b.	-Rbk 0,0005 -Rbk/Teer 0,0007 0,0005 0,0006		191000	-Rbk 0,8 -Rbk/Teer 1,2	Mitverbrennen eingestellt, Anteil 7 % der FWL

Fortsetzung Tab 5.1-1.1

Ifd.Nr. Dioxin- Meßpro- gramm Nr. Meß- bericht	Anlage	Anlagen-Nr. 4. BImSchV	Einsatzstoffe	O ₂ Vol.-%	PCDD/F-Gehalt			Abgasvolumen- strom	Massenstrom	Bemerkungen
					Rohgas	Reingas	Rückstände			
					ng(I-TE)/m ³ exkl. NW	ng(I-TE)/m ³ (unbezogen) exkl. NW	ng(I-TE)/kg	m ³ /h i.N.tr.	µg(I-TE)/h	
II MB 7/92	Kraftwerk 100 MW	0101.1	Mitverbrennen von Rückstandsöl; Regelbrennst. Erdgas	2,1	n.b.	0,01		113000	1,2	max. 30 % FWL Mitverbrennen eingestellt
III MB 7/92	Kraftwerk 70 t/h	0101.1	Mitverbrennen von Rückstandsöl Regelbrennst. Rohbraunkohle	13,2	n.b.	-Rbk 0,01 -Rbk/Rückst.öl 0,011 0,012		500000	-Rbk 5,0 -Rbk/Rückst.öl 5,5	16% FWL Mitverbrennen eingestellt
IV	mobile Stoff- umwandlungsanl. (Entsorgung)	0801.1	Entsorgung halogenorg. Substanzen Chlorbrom- methan	17,2	n.b.	< 0,0001 < 0,0001 < NW		600	0,0004	Versuchsanlage, TÜV - Nr. 728/940152/01

Tabelle 5.1-1.2 : Anlagen zur Herstellung und Verarbeitung von Stahl, Eisen und sonstigen Metallen

Ifd.Nr. Dioxin- Meßpro- gramm Nr. Meß- bericht	Anlage	Anlagen-Nr. 4. BImSchV	Einsatzstoffe	O ₂ Vol.-%	PCDD/F-Gehalt			Abgasvolumen- strom	Massenstrom	Bemerkungen
					Rohgas	Reingas	Rückstände			
					ng(I-TE)/m ³ exkl. NW	ng(I-TE)/m ³ (unbezogen) exkl. NW	ng(I-TE)/kg	m ³ /h i.N.tr.	Reingas µg(I-TE)/h	
11 LAU 06/92	Sekundärkupfer- anlage- Schachtofen (1992 vor Sanierung) 180 t/d	0302.1	Steinkohlenkoks kupferhaltige Materialien, Krätze, Messingschrott	11,3 12,0 11,1	n.b.	37,2 65,6 26,8		38200	960 ... 2670	filternder Abscheider
12 05/94	Kupfer- Anodenofen 4 t/h	0302.1	Schwarzkupfer, Anodenreste, Raffinierschrott,	18,5 15,8 17,2 17,9	n.b.	Einsetzen, Ein- schmelzen: 0,1 Einschmelzen: 0,72 und 17,6 Oxidieren, Polen: 9,13	Filterstaub 670	12200 bis 12300	1,2 8,8 ... 215 110	filternder Abscheider mit Reingasstaubgehalt < 2 mg/m ³
13 LAU 141/95	Sekundärkupfer- anlage Konverter 90 t/d	0302.1	Messing Krätze Koks Glas	19,8 19,3 19,6	n.b.	0,374 0,931 0,408	Konverteroxid 440 Kühlerstaub 970 Filterstaub 20	113000	60	filternder Abscheider
14 168/95	Induktionsofen 1,2 t/h	0303.1	Fremdschrott Kreislaufmaterial Legierungs- metalle	20,9 20,8 20,9	n.b.	0,0042 0,0065 0,0019	Zyklonstaub 110	5650	0,02	Zyklon + filternder Abscheider

Fortsetzung Tabelle 5.1-1.2

Ifd.Nr. Dioxin- Meßpro- gramm Nr. Meß- bericht	Anlage	Anlagen-Nr. 4. BImSchV	Einsatzstoffe	O ₂ Vol.-%	PCDD/F-Gehalt			Abgasvolumen- strom	Massenstrom	Bemerkungen
					Rohgas	Reingas	Rückstände			
					ng(I-TE)/m ³ exkl. NW	ng(I-TE)/m ³ (unbezogen) exkl. NW	ng(I-TE)/kg	m ³ /h i.N.tr.	µg(I-TE)/h	
15 172/95	Lichtbogenofen 2,5 t/h	0303.1	Stahlschrott Kreislaufmaterial Kalk,Koks,Dolo- mit, Flußspat, Kohle	20,3 20,2 19,9	n.b.	0,0055 0,0090 0,0042	Filterstaub 455	13700	0,1	filternder Abscheider
16 118/95	Feuerverzinkung 10 t/h	0309A2	Verzinkungsgut Zink, Salzsäure, chlorhaltige Fluß- mittel	20,9 20,9 20,9	n.b.	0,041 0,033 0,027	Filterstaub 1330	58875	2,0	filternder Abscheider
17.1 LAU 04/94	Messingbolzen- gießerei Stranggieß-/ Bandgießanlage 26 000 t/a	0308.1	Messingspäne, Messingschrott, Kupferkatoden, kühlschmierstoff- behaftet	20,8 20,8 20,8	n.b.	0,0044 0,0049 0,0063	Filterstaub 890 Flugstaub (1991) 4850 (BGA)	116390	0,6...1,0	Zyklonvorabscheider mit nachgeschaltetem filternden Abscheider
17.2 LAU 02/96	Messingbolzen- gießerei Stranggieß-/ Bandgießanlage 26 000 t/a	0308.1	Messingspäne, Messingschrott, Kupferkatoden, kühlschmierstoff- behaftet	20,6	n.b.	0,004 0,003 0,002	Filterstaub 120	135655	0,4	Zyklonvorabscheider mit nachgeschaltetem filternden Abscheider
18 109/94	Sekundär- Aluminiumhütte 16 t/d	0308.1	Aluminiumschrott Shredderschrott, Späne,Krätze, Spritzmetall, Schmelzsatz	20,6 20,6 20,7	n.b.	0,680 0,530 1,100	Drehofen- schlacke 0,1 Schachtofenschl. 7 Zyklonstaub 720	186000	100 ... 200	2 Schachtofen, 3 Trommelöfen 1 Schachtofen mit Zyklonentstaubung Chlorwasserstoffgehalt im Abgas

Fortsetzung Tabelle 5.1-1.2

Ifd.Nr. Dioxin- Meßpro- gramm Nr. Meß- bericht	Anlage	Anlagen-Nr. 4. BImSchV	Einsatzstoffe	O ₂ Vol.-%	PCDD/F-Gehalt			Abgasvolumen- strom	Massenstrom	Bemerkungen
					Rohgas	Reingas	Rückstände			
					ng(I-TE)/m ³ exkl. NW	ng(I-TE)/m ³ (unbezogen) exkl. NWG	ng(I-TE)/kg	m ³ /h i.N.tr.	µg(I-TE)/h	
19 LAU 03/94	Kupolofen zur Erzeugung von Gußeisen 4 t/h	0303.1	Koks,Kalkstein, Roheisen,Schrott	14,5 14,5 13,4	n.b.	Zwischengas 0,3251 0,7284 0,9918	Schlamm Naßwäsche 115	10180	7	Sprühdüsen- und Venturiwäscher Messungen im Zwischengas,
20 153/94	Shredderanlage Rotormühle 70 t/h	0314.1	Mischschrott	n.b.	n.b.	0,0023 0,0031 0,0046	Venturischlamm 190	90000	0,3	Zyklon mit nachgeschaltetem Venturiwäscher,

Fortsetzung Tabelle 5.1-1.2

Ifd.Nr. Dioxin- Meßpro- gramm Nr. Meß- bericht	Anlage	Anlagen-Nr. 4. BImSchV	Einsatzstoffe	O ₂ Vol.-%	PCDD/F-Gehalt			Abgasvolumen- strom	Massenstrom	Bemerkungen
					Rohgas	Reingas	Rückstände			
					ng(I-TE)/m ³ exkl. NW	ng(I-TE)/m ³ (unbezogen) exkl. NWG	ng(I-TE)/kg	m ³ /h i.N.tr.	µg(I-TE)/h	
sonstige Messungen										
V	Sekundär- Aluminiumhütte Niederschacht- ofen+ Trommelofen	0308.1	Aluminiumschrott Shredderschrott, Späne, Krätze, Spritzmetall, Schmelzsatz			0,19 ... 1,99 (BGA)	Reingas-Staub 2220 ng/kg (TE-BGA)	182000	35 ... 360	2 Schachtöfen, 3 Trommelöfen 1 Schachtofen mit Zyklonentstaubung Chlorwasserstoffgehalt im Abgas begrenzt
VI MB 01/96	Sekundärkupfer- anlage- Schachtofen (nach Sanierung)	0302.1	Steinkohlenkoks kupferhaltige Materialien Krätze, Messingschrott	14,9	n.b.	8,38 14,8 6,3		23100	230	erstmalige Messung
VII	Sekundärkupfer- anlage- Schachtofen (vor Sanierung)	0302.1	Steinkohlenkoks kupferhaltige Materialien Krätze, Messingschrott		n.b.	9,7 0,44		30700	300 10	Filternder Abscheider
VIII	Sekundärkupfer- anlage- Anodenofen	0302.1	Schwarzkupfer, Kupfer, Umlaufkupfer		n.b.	Einschmelzen: 1,09 Einschmelzen: 0,13 Oxidieren: 0,04	Liegestaub (1991) 980 ng/kg (BGA)	14000	15 2 0,6	ohne Entstaubung

Ifd.Nr. Dioxin- Meßpro- gramm Nr. Meß- bericht	Anlage	Anlagen-Nr. 4. BImSchV	Einsatzstoffe	O ₂ Vol.-%	PCDD/F-Gehalt			Abgasvolumen- strom	Massenstrom	Bemerkungen
					Rohgas	Reingas	Rückstände			
					ng(I-TE)/m ³ exkl. NW	ng(I-TE)/m ³ (unbezogen) exkl. NWG	ng(I-TE)/kg	m ³ /h i.N.tr.	Reingas µg(I-TE)/h	
IX	Sekundärkupfer- anlage- Konverter	0302.1	Steinkohlenkoks kupferhaltige Materialien, Krätze, Messingschrott		n.b.	0,6 11,0		116900	70 1280	Einsatzverbot für halogenierte Plaste und Elaste sowie Computerschrott

Tabelle 5.1-1.3 : Steine, Erden, Glas, Keramik, Baustoffe

Ifd. Nr. Dioxin- Meßpro- gramm Nr. Meß- bericht	Anlage	Anlagen-Nr. 4. BImSchV	Einsatzstoffe	O ₂ Vol.-%	PCDD/F-Gehalt			Abgasvolumen- strom	Massenstrom	Bemerkungen
					Rohgas	Reingas	Rückstände			
					ng(I-TE)/m ³ exkl. NW	ng(I-TE)/m ³ (unbezogen) exkl. NW	ng(I-TE)/kg	m ³ /h i.N.tr.	µg(I-TE)/h	
21 119/95	Ziegelwerk 17 TOW /d	0210.1	Tone Sägemehl Erdgas	12,8 13,6 14,6	n.b.	0,0135 0,0024 0,0087	Abrieb Schältrammel 0,5	6760	0,06	Nachverbrennung Fluoradsorber
22 167/95	Asphaltmisch- anlage 160 t/h	0215.2	Kalksteinmehl Quarzsand Bindemittel Heizöl EL	15,4 15,3 15,1	n.b.	0,0025 0,0030 0,0011	Filterstaub 0,4	31770	0,08	filternder Abscheider
sonstige Messungen										
X MB 148/94	Herstellung von synthetischem Quarzglas	0208.1	SiCl ₄ , Cl ₂ , CClF ₃	20,5	n.b.	0,066 inkl. NW 0,078 inkl. NW 0,073 inkl. NW		18000	< NWG	Aufbaumaschinen : Feinstaubfilter, 2 Füll- körperwäscher, Aerosolfilter Dotieranlagen: TNV, Quenche, Füllkörperwäscher,
XI MB 48/94	Zementwerk A Drehrohrofen	0203.1	Altöl Regelbrennstoff: Braunkohlen- staub	5,6 8,6	n.b.	Direktbetrieb: 0,019 Verbundbetrieb: 0,006		Direktbetrieb: 162900 Verbundbetrieb: 195700	Direktbetrieb 3,3 Verbundbetrieb 1,2	Altöl bis 50 % FWL Elektroabscheider
XII MB 9 /90,91	Zementwerk A Drehrohrofen	0203.1	Altöl Regelbrennstoff: Braunkohlen- staub	10,3 bis 12,3	n.b.	Bks 0,030 Bks/Altöl(25%) 0,008 Bks/Altöl (50 %) 0,006		Direkt: 213000 Verbund: 235000	Bks 6,4 Bks/Altöl (25%) 1,7 Bks/Altöl (50%) 1,3	Altöl 25 bis 50 % FWL Elektroabscheider

Fortsetzung Tabelle 5.1-1.3

Ifd. Nr. Dioxin- Meßpro- gramm Nr. Meß- bericht	Anlage	Anlagen-Nr. 4. BImSchV	Einsatzstoffe	O ₂ Vol.-%	PCDD/F-Gehalt			Abgasvolumen- strom	Massenstrom	Bemerkungen
					Rohgas	Reingas	Rückstände			
					ng(I-TE)/m ³ exkl. NW	ng(I-TE)/m ³ (unbezogen) exkl. NW	ng(I-TE)/kg	m ³ /h i.N.tr.	µg(I-TE)/h	
XIII MB 134/93	Zementwerk A Drehrohrofen	0203.1	Braunkohlen- staub	5,1 8,3	n.b.	Direkt: 0,054 Verbund: 0,024	Direkt: 173800 Verbund: 211200	Direkt 9,4 Verb. 5,0	nur Braunkohlenstaub; Elektroabscheider	
XIV MB 133/93	Zementwerk A Drehrohrofen	0203.1	Altöl Regelbrennstoff Braunkohlen- staub	4,5 7,5	n.b.	Direkt: 0,030 Verbund: 0,004	Direkt: 167200 Verbund: 199900	Direkt 5,0 Verbund 0,8	Altöl 50 % FWL, Elektroabscheider	
XV MB 70/93	Zementwerk A Drehrohrofen	0203.1	Altöl Regelbrennstoff: Braunkohlen- staub	10,5 12,5	n.b.	Direkt: <0,001 Verbund: < 0,001	Direkt: 190000 Verbund: 260000	Direkt < 0,2 Verbund <0,3	Altöl 50 % FWL, Elektroabscheider	
XVI MB 93/95	Zementwerk A Drehrohrofen	0203.1	Braunkohlen- staub	8 11,3	n.b.	Direkt: 0,020 Verbund: 0,007	Direkt: 170100 Verbund: 215800	Direkt 3,4 Verbund 1,5	nur Braunkohlenstaub Elektroabscheider	
XVII MB 93/95	Zementwerk A Drehrohrofen	0203.1	Altöl Regelbrennstoff: Braunkohlen- staub	7,2 11	n.b.	Direkt: 0,011 Verbund: 0,009	Direkt: 165000 Verbund: 216700	1,8 1,9	Altöl 50 % FWL Elektroabscheider	
XVIII	Zementwerk B Drehrohrofen	0203.1	Braunkohlen- staub (Bks), Altreifen, BPG	12,3 11,7 12,0	n.b.	Bks: 0,0005 Bks/BPG : 0,0004 Bks/Altreifen : 0,0013	582800 545800 551200	Bks : 0,3 Bks/BPG : 0,2 Bks/Altreifen :0,6	BPG=Brennstoff aus prod.spez. Gewerbe- abfällen BPG ca. 22 % FWL Altreifen ca. 7 % FWL Elektroabscheider	

Fortsetzung Tabelle 5.1-1.3

Ifd. Nr. Dioxin- Meßpro- gramm Nr. Meß- bericht	Anlage	Anlagen-Nr. 4. BImSchV	Einsatzstoffe	O ₂ Vol.-%	PCDD/F-Gehalt			Abgasvolumen- strom	Massenstrom	Bemerkungen
					Rohgas	Reingas	Rückstände			
					ng(I-TE)/m ³ exkl. NW	ng(I-TE)/m ³ (unbezogen) exkl. NW	ng(I-TE)/kg	m ³ /h i.N.tr.	µg(I-TE)/h	
XIX	Gips-Schwefel- Säure-Anlage		REA-Produkt, Säureharz, Säureteer,Koks, Sand,Anhydrit		0,13	0,007		24900	0,2	Elektroabscheider, Gaswäsche

Tabelle 5.1-1.4 : Sonstige Anlagen

Ifd. Nr. Dioxin- Meßpro- gramm Nr. Meß- bericht	Anlage	Anlagen-Nr. 4. BImSchV	Einsatzstoffe	O ₂ Vol.-%	PCDD/F-Gehalt			Abgasvolumen- strom	Massenstrom	Bemerkungen
					Rohgas	Reingas	Rückstände			
					ng(I-TE)/m ³ exkl. NW	ng(I-TE)/m ³ (unbezogen) exkl. NW	ng(I-TE)/kg	m ³ /h i.N.tr.	µg(I-TE)/h	
31 LAU 06/94	Krematorium A 1 Einäscher. / h	1024.2	Erdgas H, Sarg mit Leichnam	15,9 15,3 15,6	0,448 0,583 1,136 im Hauptgas- strom	0,33 ... 0,47 nach Ozonid- Versuchsanlage	Zyklonstaub : 4,6 Polyzyklonstaub: 1016 Filterstaub: 2405	1050	0,8	Zyklon, Polyzyklon + Schlauchfilter im Hauptgasstrom; Ozonid-Ionen- Oxidation im Bypaß
32 122/95	Krematorium B 4 Einäscher. / 6 h	1024.2	Erdgas H, Sarg mit Leichnam	18,4 18,8 19,4	1,473 1,723 2,258	0,175 0,501 1,017	Zyklonstaub 21255 Filterstaub 30883	1380	Rohgas 1,5 Reingas 0,8	Zyklon + filternder Abscheider
33 134/95	Krematorium C 1 Einäscher. / h	1024.2	Erdgas H, Sarg mit Leichnam	18,6 17,9 17,4	n.b.	0,137 0,123 0,106	Filterstaub 7873	1903	0,2	filternder Abscheider
34 171/95	Räucheranlage A 320 t/a	0705.2	Fleisch und Wurst Hackspäne	20,6 20,7 20,0	Rohgas = Reingas	0,0039 0,0084 0,0081	Asche 0,003 Waschwasser 0,019 ng/l	26,5	0,0001 bis 0,0002	ohne Abgasreinigung
35 130/95	Räucheranlage B 250 t/a	0705.2	Fleisch und Wurst Hackspäne	18,1 18,0 18,1	0,001 0,002 0,04	0,0306 0,0057 0,032	Asche 0,6 Waschwasser 0,002 ng/l	Rohgas 333 Reingas 868	Rohgas 0,01 Reingas 0,02	thermische Nachverbrennung

Fortsetzung Tabelle 5.1-1.4

Ifd.Nr. Dioxin- Meßpro- gramm Nr. Meß- bericht	Anlage	Anlagen-Nr. 4. BImSchV	Einsatzstoffe	O ₂ Vol.-%	PCDD/F-Gehalt			Abgasvolumen- strom	Massenstrom	Bemerkungen
					Rohgas	Reingas	Rückstände			
					ng(I-TE)/m ³ exkl. NW	ng(I-TE)/m ³ (unbezogen) exkl. NW	ng(I-TE)/kg	m ³ /h i.N.tr.	Reingas µg(I-TE)/h	
sonstige Messungen										
XX MB 123/93	Delaborierungs- anlage	1001.1	pyrotechn. Erzeugnisse (Leuchtkörper)	19,8	n.b.	<0,001		4500	< 0,005	Filternder Abscheider
XXI MB 113/95	Experimental- Verbrennungs- anlage	1001.1	Explosivstoffe Munition	12	n.b.	0,0023 2 Mw. < NW		1200	0,001	Nachverbrennung, Rekuperator, Abhitze- kessel, Schlauchfilter, Aktivkohlefilter, katalyt. DENOX-Stufe

Untersuchungen zu Dioxin- und Furanemissionen der PVC-Produktion

Schwerpunkt dieser Untersuchungen war es, das Entstehungspotential von polychlorierten Dibenzop-dioxinen und Dibenzofuranen im PVC-Prozeß abzuschätzen sowie deren Austrag in die Umwelt über alle Pfade zu analysieren.

Von großer Bedeutung für den Erfolg des Programms war die konstruktive Einstellung des Betreibers zur Mitarbeit an diesem Untersuchungsprogramm. Zur Charakterisierung des Prozesses der Vinylchlorid-(VC) - Herstellung wurden insgesamt 26 Dioxin- und Furananalysen durch 2 Dioxinlabors durchgeführt.

Die Randbedingungen, unter denen die folgenden Ausführungen Gültigkeit haben, sind wichtig für die Interpretation der Ergebnisse.

Zunächst muß berücksichtigt werden, daß die Untersuchungen im Jahr 1992 also in einer Zeit, die insbesondere durch eine Minderlastfahrweise charakterisiert war, durchgeführt wurden (10% -15% der Nennkapazität). Die Proben sind also nur für diesen Zustand repräsentativ. Eine Hochrechnung auf den ehemaligen Vollastbetrieb ist nicht zulässig, weil sich die Verhältnisse nicht linear auf die höhere Kapazität übertragen lassen. Deshalb werden auch keine spezifischen Entstehungs- oder Austragspotentiale für Dioxine und Furane ausgewiesen.

Die Bilanzierungen sind unter der Prämisse zu sehen, daß es sich bei den Beprobungen um Einzelmessungen handelt.

Luftpfad:

Sämtliche gasförmige und flüssige Reststoffe der EDC- und VC-Produktion sowie Rückstände der PVC-Produktion werden über die Rückstandsverbrennungsanlage unter Rückgewinnung von HCl verbrannt. Dieser thermische Prozeß war als potentielle Dioxin- und Furanquelle eingestuft worden und wurde deshalb im Rahmen einer behördlich angeordneten Emissionsmessung überprüft.

Die gemessenen Konzentrationen lagen weit unter dem gültigen Grenzwert der 17. BImSchV, im Mittel bei 0,006 ng (I-TE)/m³.

Bei einem mittleren Volumenstrom von 2217 m³ i.N./h und einer jährlichen Betriebszeit von 8144 h kommt es zu einer Emission von 110 µg (I-TE)/a.

Produktpfad:

Mit der in der Rückstandsverbrennungsanlage zurückgewonnenen Salzsäure werden geringe Mengen an Dioxinen und Furanen an Fremdadnehmer abgegeben.

Im Jahr 1993 wurden 871,5 t Säure (30%-ig) abgegeben. Die gemessene Dioxin- und Furankonzentration in der Kreislaufsäure betrug 5,7 ng (I-TE)/kg. Damit ergibt sich ein Dioxin- und Furanaustrag aus der Anlage von 5,0 mg (I-TE)/a. Diese Säure wird vollständig in die Chlor-Alkalielektrolyse zurückgeführt.

Reststoffpfad:

Die festen Reststoffe fallen an verschiedenen Stellen der Produktionsanlage, beispielsweise an Filtern und bei Reinigungsvorgängen, an. Aus den Einzelmengen der Reststoffe der verschiedenen Anfallorte und den dazugehörigen Dioxin- und Furankonzentrationen wurde ein gewichtetes Mittel für die Dioxin- und Furanbelastung der festen Reststoffe von 515 ng (I-TE)/kg berechnet.

Mit einer jährlich anfallenden Menge von 5 200 kg fester Reststoffe werden demzufolge 2,7mg (I-TE)/a auf die betriebseigene Deponie verbracht.

Wasserpfad:

Die Abschätzung der Dioxin- und Furanmengen, die mit dem Abwasser aus der Anlage (vor zentraler Kläranlage) ausgetragen werden, basiert auf den Analysen des Schlammes in der Abwassersammelgrube, dem Schwebstoffgehalt des abfließenden Abwassers und der

Abwassermenge. Mit der jährlich anfallenden Abwassermenge von 108 000 m³ mit einer Feststoffkonzentration von 0,005 g/l und einer mittleren Dioxin- und Furanbelastung des Schlammes von 14 000 ng (I-TE)/kg verlassen somit 7,6 mg (I-TE)/a die Anlage.

Hinzu kommen die Dioxin- und Furanmengen der über den Abwasserpfad entsorgten Dünnsäure der Rückstandsverbrennungsanlage.

Bei einem jährlichen Anfall von 2 427 t und einer Konzentration von 5,7 ng (I-TE)/kg sind dies zusätzlich 13,8 mg (I-TE)/a.

Bei dieser Betrachtung muß aber berücksichtigt werden, daß diese Mengen nicht unmittelbar als Abwasser abgegeben werden, sondern das Abwasser in der zentralen Abwasseraufbereitungsanlage gereinigt wird. Der weitaus größte Teil dieser Schadstoffe wird dann mit dem Klärschlamm der zentralen Abwasserreinigung auf der betriebseigenen Deponie abgelagert.

Eine Weiterverfolgung der Dioxin- und Furanmengen der EDC- und VC-Produktion nach der zentralen Abwasserreinigung im Wasserpfad und im Klärschlamm ist sehr schwierig, da das gesamte Abwasser des Unternehmens in dieser Abwasserbehandlungsanlage gereinigt wird und eine eindeutige Zuordnung der analytischen Befunde nicht möglich ist.

Der gesamte Dioxin- und Furanaustrag über die Anlagengrenzen hinweg beträgt für den untersuchten Anlagenzustand und die gegebene Anlagenkonfiguration 29,2 mg (I-TE)/a, wobei ein großer Teil dieser Mengen auf der Deponie verwahrt wird und somit die Umwelt nicht unmittelbar belastet.

Inzwischen haben umfangreiche Veränderungen an der Anlage stattgefunden, so daß die vorliegenden Ergebnisse nicht auf den jetzigen Anlagenzustand übertragen werden können.

5.2 Kleinf Feuerungsanlagen-Hausbrand

Im Bereich der Kleinf Feuerungsanlagen wurden Messungen an einem Kachelofen und einem Dauerbrandofen bei der Verbrennung von mitteldeutschen, Lausitzer und Böhmisches Braun-kohlenbrikett (Import aus der Tschechischen Republik) durchgeführt.

Als Spezialfall wurde die mitteldeutsche Salzkohle untersucht, die vor 1990 als Brikettierkohle in größeren Mengen im Hausbrand eingesetzt wurde.

Die Dioxin-Emissionen liegen für die Braunkohlenbrikett i.d.R. unter 0,05 ng(I-TE)/m³, wobei die mitteldeutsche Kohle höhere Werte als die Lausitzer Kohle ausweist.

Die Salzkohleverbrennung liefert Dioxin-Emissionen um 0,1 ng(I-TE)/m³.

Aus den Ergebnissen wurden heizwertbezogene, brennstoffspezifische Emissionsfaktoren gebildet, die Grundlage für eine Abschätzung der landesweiten Dioxinmissionen aus dem Hausbrand bildeten.

Der Dioxinmassenstrom von Kleinf Feuerungsanlagen ist insgesamt eher gering, obwohl auf Grund geringer Ableithöhen durchaus relevante Immissionsbeiträge in Gebieten mit überwiegender Kohlefeuerung auftreten können.

Tabelle 5.2-1 : Meßergebnisse Kleinfeuerungsanlagen

Ifd. Nr. Dioxin- Meßpro- gramm Nr- Meß- bericht	Anlage	Einsatzstoffe	Nenn- Leistung	PCDD/F-Gehalt		spezif.	Massenstrom	Emissions- faktor	Chlorgehalt Brennstoff
				Reingas	Rückstände	Abgasvolumen	Reingas		
				ng(I-TE)/m ³ (unbezogen) exkl. NW	ng(I-TE)/kg	m ³ / kg	ng (I-TE)/h	mg(I-TE) / TJ	
23 LAU 05/93	Kachelofen- Luftheizung	mitteldtsch. Braunkohlenbrikett Profen	9 kW	0,013 0,024 0,011		25,4	1,3	0,016	414 ppm
24 LAU 12/92	Kachelofen- Luftheizung	mitteldtsch. Braunkohlenbrikett Stedten	9 kW	0,037 0,032 0,031		28	2,7	0,039	291 ppm
25 LAU 11/92	Kachelofen- Luftheizung	Lausitzer Braunkohlenbrikett Senftenberg	9 kW	0,017 0,021		26,5	1,9	0,027	247 ppm
26 LAU 04/93	Kachelofen- Luftheizung	Salzkohle Braunkohlenbrikett	9 kW	0,087 0,134 0,106		26,3	9,9	0,133	1880 ppm
27 LAU 01/94	Dauerbrandofen	mitteldtsch. Braunkohlenbrikett Profen	6 kW	(0,183) 0,027 0,030		36,9	4,2	0,045	800 ppm
28 LAU 04/95	Dauerbrandofen	Lausitzer Braunkohlenbrikett	6 kW	0,0158 0,0118 0,0130 0,0132 0,0114	Asche < 4,6	25,6	0,5	0,015	420 ppm
29 LAU 01/95	Dauerbrandofen	mitteleutsche Braunkohlenbrikett Additiv-Brikett	6 kW	0,0134 0,0312 0,0088	Asche 3	24,1	0,7	0,02	120 ppm
30 LAU 01/96	Dauerbrandofen	Böhmische Braunkohlenbrikett	6 kW	0,0199 0,0139 0,0392	Asche < 12	33,8	0,9	0,033	< 20 ppm

5.3 Dioxinmissionen aus dem Verkehr

Verkehrsbedingte Emissionen beinhalten u.a. auch in geringen Mengen polyhalogenierte Dibenzodioxine und Dibenzofurane. Demzufolge hat vor allem in der Vergangenheit der Straßenverkehr mit zur ubiquitären Verteilung von Dioxinen und Furanen geführt.

Als Hauptquelle für den Eintrag von Chlor- und Bromverbindungen in den motorischen Verbrennungsprozeß wurden in der Vergangenheit die Scavenger im verbleiten Benzin identifiziert (Scavenger=Reiniger für bleihaltigen Kraftstoff, um das sich bei der motorischen Verbrennung bildende Bleioxid aus dem Brennraum heraus zu transportieren; 1,2-Dichlorethan und 1,2-Dichlormethan). Weitere Eintragspfade mit weitaus geringerer Bedeutung für die Bildung chlor- und bromhaltiger Dioxine und Furane werden im Halogengehalt der Motorenöle bzw. in der angesaugten Verbrennungsluft gesehen. Im wesentlichen geht man dabei von einer Neubildung der Dioxine und Furane im Verbrennungsmotor aus.

Bei den Dioxin- und Furanmissionen des Straßenverkehrs handelt es sich überwiegend um bromierte und gemischt halogenierte Verbindungen (Brom, Chlor), über deren Wirkungspotentiale bisher sehr wenig bekannt ist. Bei der Verwendung von brom- und chlorhaltigen Kraftstoffzusätzen ist die Bildung von über 5 000 Isomeren möglich. Dies charakterisiert einerseits die analytischen Probleme und andererseits die Schwierigkeiten bei der toxikologischen Bewertung.

Generell gibt es nur sehr wenige Veröffentlichungen, in denen Ergebnisse zur Ermittlung von Emissionsmassenströmen oder -konzentrationen auf dem Gebiet des Straßenverkehrs dargestellt werden. Repräsentative belastbare Emissionsfaktoren für diese Schadstoffgruppe existieren für den Straßenverkehr bisher nicht. Die veröffentlichten Ergebnisse basieren zumeist auf Untersuchungen an einzelnen Fahrzeugen bzw. Motoren unter bestimmten Testbedingungen und sind nicht geeignet, das Emissionsverhalten der Pkw- bzw. Nfz-Flotte richtig zu beschreiben. Die Aussagekraft derartiger Ergebnisse geht nicht über die annähernd richtige Beschreibung der zu erwartenden Größenordnung an Emissionen hinaus. Ein weiterer Informationsgewinn, allerdings ebenfalls mit eingeschränkter Aussagekraft, ist der Vergleich der einzelnen Motorarten (Ottomotor, Pkw-Diesel- bzw. Nfz-Dieselmotor) bzw. der eingesetzten Kraftstoffe untereinander. Besonders unsicher sind Vergleiche, wenn Internationale Toxizitätsäquivalente berechnet werden, da gesicherte Angaben über das Wirkungspotential der gemischt halogenierten Dioxine und Furane und bromierten Dioxine und Furane nur für Einzelsubstanzen existieren.

Gesichert ist die Aussage, daß die Emissionen von Dioxinen und Furanen aus dem Straßenverkehrsbereich auch zukünftig weiter abnehmen werden. Die stärkste Emissionsminderung wurde mit dem Verbot von Scavengern im verbleiten Benzin in Deutschland seit 1992 erreicht. Nach Angaben der Mineralölindustrie /22/ wurden ab Mitte 1991 keine Scavenger mehr in Kraftstoffen in Deutschland eingesetzt. Zusätzlich nimmt der Marktanteil verbleiten Benzins weiterhin ab. Auf der Grundlage einer Selbstverpflichtung der deutschen Mineralölindustrie ist bereits ab der zweiten Jahreshälfte 1996 der Verkauf von verbleiten Kraftstoffen an Tankstellen eingestellt worden.

Die Entwicklung moderner Motoren und das Angebot von Kraftstoffen mit entsprechender Klopfestigkeit (Super Plus) ermöglichen den Verzicht auf verbleites Benzin. Der Betrieb von Katalysatorfahrzeugen setzt generell unverbleiten Kraftstoff voraus. Mit dem stetigen Anstieg des Anteils von Katalysatorfahrzeugen in der Pkw-Flotte werden sich die Emissionsverhältnisse bezüglich der Dioxin- und Furanmissionen weiter verbessern.

Nach /23/ emittiert ein Pkw mit geregeltm Katalysator auf der Basis verbrauchsbezogener Emissionsfaktoren, nur knapp 3 % der Dioxine/Furane (bewertet nach I-TE) im Vergleich zu einem Fahrzeug, das mit verbleitem Benzin (scavengerhaltig) betrieben wurde. Die Emissionen eines Dieselfahrzeuges liegen entsprechend den Untersuchungsergebnissen etwa in der gleichen Größenordnung wie die der Katalysatorfahrzeuge.

Werden die Gesamtmengen an Dioxinen und Furanen betrachtet, dann emittiert ein Fahrzeug, das mit scavengerhaltigem Benzin betrieben wird, um drei Größenordnungen mehr Dioxine und Furane, als ein Fahrzeug mit geregelterem Katalysator und bleifreiem Benzin /23/. Bei Fahrzeugen ohne Katalysator, die mit bleifreiem Kraftstoff betrieben werden beträgt der Unterschied zum scavengerhaltigen Kraftstoff etwa zwei Größenordnungen /23/,/24/.

Die toxikologisch als besonders kritisch angesehenen tetrahalogenierten Verbindungen dieser Schadstoffe machen jedoch in der Gesamtsumme der Dioxine und Furane beim Verbrennungsmotor nur einen geringen Teil aus.

Auf der Basis der bisher diskutierten Ergebnisse wurden für die Untersuchungsgebiete 10 und 9 des Landes Sachsen-Anhalt grobe Hochrechnungen, allerdings unter unterschiedlichen Annahmen, vorgenommen.

Im Untersuchungsgebiet 10 wurden im Bezugsjahr 1992 für den gesamten Kfz-Verkehr unter der Annahme, daß im gesamten Jahr entsprechend dem Anteil bleihaltigen Benzins noch scavengerhaltiges Benzin eingesetzt wurde, 12 mg/a (I-TE) ermittelt.

Die tatsächlichen Verhältnisse werden damit sicherlich überschätzt /11/.

Im Untersuchungsgebiet 9 wurden nur für den Pkw-Verkehr, allerdings mit wesentlich höheren Fahrleistungen, ebenfalls 12 mg/a (I-TE) für das Bezugsjahr 1993 abgeschätzt /12/.

Eine Abschätzung für das Land Sachsen-Anhalt erfolgt auf der Basis des ebenfalls abgeschätzten Kraftstoffverbrauchs und mit verbrauchsabhängigen Faktoren aus der Literatur.

Dabei wird nur unterschieden in Ottokraftstoff (konventionelle Pkw und G-Kat-Pkw) und Dieselmotorkraftstoff.

Im Dieselmotorkraftstoffverbrauch finden sich auch die Nutzfahrzeuge wieder, für die es allerdings keine Emissionsfaktoren gibt.

Der berechnete Wert hat keine höhere Aussagekraft als die zu erwartende Größenordnung.

Fahrzeugart	Verbrauch [m ³ /a]		Verbrauch [kt/a]	
Pkw u. Kombi	Ottokraftstoff	1,03*10⁶	Ottokraftstoff	770,67
	Dieselmotorkraftstoff	1,03*10⁵	Dieselmotorkraftstoff	87,23
Krafträder	Ottokraftstoff	4,85*10³	Ottokraftstoff	3,63
Nutzkraftfahrzeuge	Dieselmotorkraftstoff	5,50*10⁵	Dieselmotorkraftstoff	463,78
Kraftomnibusse	Dieselmotorkraftstoff	4,67*10⁴	Dieselmotorkraftstoff	39,37
Ackerschlepper	Dieselmotorkraftstoff	1,02*10⁵	Dieselmotorkraftstoff	85,95
Summe	Ottokraftstoff	1,035*10⁶	Ottokraftstoff	774,30
	Dieselmotorkraftstoff	8,02*10⁵	Dieselmotorkraftstoff	676,33

Tabelle 5.3-1 : Kraftstoffverbrauch im Land Sachsen-Anhalt (Bezugsjahr 1993)

Werte in [ng/l Kraftstoff]	PXDD	PXDF	Toxizitätsäquivalent TE ¹⁾
Otto, G-Kat	3	39	0,02
Otto, sonst	66	900	0,09
Diesel	17	560	0,05

¹⁾ berechnet nach den vom Bundesgesundheitsamt vorgeschlagenen Gewichtsfaktoren

Tabelle 5.3-2 : Kraftstoffbezogene Emissionswerte /12/

Der **Fahrleistungsanteil** von G-Kat-Fahrzeugen betrug im Jahr 1996 rund 54% /25/.

Ottokraftstoff:

$$1,035 \cdot 10^6 \text{ m}^3/\text{a} * 0,46 * 0,09 \text{ ng/l} \cong 43 \text{ mg/a} \quad (\text{konventionelle Pkw +Krafträder})$$

$$1,035 \cdot 10^6 \text{ m}^3/\text{a} * 0,54 * 0,02 \text{ ng/l} \cong 11 \text{ mg/a} \quad (\text{G-Kat-Pkw})$$

Dieselmotorkraftstoff:

$$8,02 \cdot 10^5 \text{ m}^3/\text{a} * 0,05 \text{ ng/l} \cong 40 \text{ mg/a} \quad (\text{Dieselfahrzeuge})$$

In Anbetracht der Unsicherheit der Ergebnisse liegt lediglich der Schluß nahe, daß die Emissionen an Dioxinen und Furanen aus dem Straßenverkehrsbereich im Land Sachsen-Anhalt in einer Größenordnung um 100 mg/a (I-TE) liegen und die Tendenz zunächst weiterhin fallend ist.

Eine Umkehr dieser Trendentwicklung ist allerdings dann möglich, wenn der Effekt der Aussonderung älterer Fahrzeuge nicht mehr so stark zum Tragen kommt und die Fahrleistungen weiterhin stark zunehmen.

6 Auswertung der Ergebnisse

Bei der Auswertung werden sowohl die Ergebnisse aus dem Dioxinmeßprogramm als auch aus sonstigen Messungen berücksichtigt.

Weiterhin wird auf einen Anlagenvergleich hinsichtlich Konzentration und Massenstrom sowie Kongenerenverteilung (Muster) der Anlagentypen für Dioxine/Furane und „dioxin-ähnliche“ PCB sowie Untersuchungen zu anlagenspezifischen Rückständen eingegangen.

6.1 Ergebnisse einzelner Anlagentypen**Feuerungsanlagen**

Die Dioxin-Reingaskonzentrationen liegen bei diesen Anlagen unabhängig von der Feuerungsart weit unter 0,1 ng (I-TE) / m³.

Die bisher vorliegenden Messungen zum Mitverbrennen von flüssigen Abfällen aus der Erdölverarbeitung mit einem Anteil an der Feuerungswärmeleistung unter 25 % führen zu keiner signifikanten Erhöhung der Dioxinmissionen.

Dagegen steigen die Dioxinmissionen beim Mitverbrennen von Spanplattenresten in einer Braunkohle-Rostfeuerung doch erheblich an und liegen weit über 0,1 ng(I-TE)/m³. In der betreffenden Anlage lagen allerdings auch ungünstige Verbrennungsbedingungen mit hohen Kohlenmonoxidkonzentrationen vor. Der Reingasstaubgehalt dieser Anlage ist mit 44 mg/m³ relativ gering, was auf ein Vorliegen der Dioxine in der Gasphase hindeuten könnte.

In mehreren Versuchsfahrten wurde das Mitverbrennen von Klärschlamm in einer Staubfeuerung und einer Rostfeuerung durch die Anlagenbetreiber meßtechnisch untersucht (Die Ergebnisse bleiben auf Wunsch des Betreibers unveröffentlicht).

Es hat sich bei den Versuchen gezeigt, daß die weitergehenden Anforderungen aus der 17. BImSchV /42/ gegenüber der 13. BImSchV /43/ bzw. der TA Luft /44/ mit der bestehenden Abgasreinigungstechnik dieser Anlagen nur teilweise eingehalten werden können und entsprechende Nachrüstungen erforderlich sind.

Holzfeuerungsanlagen

Holzfeuerungsanlagen kommen überwiegend in Betrieben der Holzverarbeitenden Industrie zum Einsatz.

In der Regel sind sie durch niedrige Feuerungswärmeleistungen und geringe Volumenströme gekennzeichnet.

Bisher wurden Untersuchungen an drei Anlagen durchgeführt, in denen neben Holzspänen auch Spanplattenreste und Holzabfälle z.T. mit Kunststoffbeschichtungen verbrannt werden. In Auswertung der Messungen an drei Holzfeuerungsanlagen (Anlage A,B,C) und einer kohlegefeuerten Anlage, in der Spanplattenreste mitverbrannt wurden (Rbk + Holz), zeigt sich eine deutliche Abhängigkeit zwischen Dioxinkonzentration und Kohlenmonoxidgehalt im Abgas.

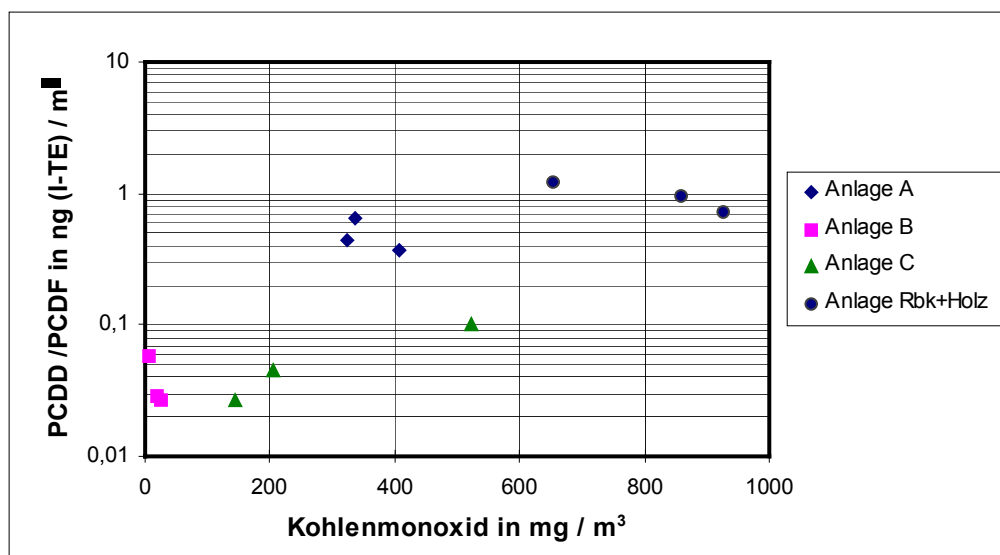


Bild 6.1-1 : Abhängigkeit zwischen PCDD/F- und Kohlenmonoxidkonzentration für Holzfeuerungsanlagen
(Bezugssauerstoffgehalt 11 Vol.-%)

Mit zunehmender Kohlenmonoxidkonzentration steigt die Konzentration von PCDD/F erheblich an.

Dioxin-Konzentrationen unter 0,1 ng(I-TE) / m³ werden erst bei CO-Konzentrationen unter 200 mg/m³ erreicht.

Dieses Ergebnis steht im Einklang mit Untersuchungen aus /1/ und /40/.

Die Holzfeuerungsanlage A erreicht aufgrund sehr guter Ausbrandbedingungen sehr niedrige Dioxinkonzentrationen, obwohl das Eingangsmaterial die höchsten Chloridgehalte der untersuchten Anlagen aufweist.

Der Chloridgehalt der eingesetzten Holzreste schwankte zwischen und 330 und 27 ppm, was sich auf die HCl-Konzentration allerdings nicht auswirkte.

Die Anlage D zur Verbrennung von Abfallholz wurde in diese Betrachtungen nicht einbezogen, da hier eine extrem hohe Verdünnung der Rauchgase vorlag. Festzustellen bleiben für die Anlage D sehr hohe Dioxinkonzentrationen bei Staubkonzentrationen unterhalb der Nachweisgrenze (Folge der Verdünnung), was an dieser Anlage auf ein Vorliegen der Dioxine überwiegend in der Gasphase hindeutet.

Ein Zusammenhang zwischen Dioxinkonzentration und anderen Meßgrößen wie Reingastaubkonzentration, Chlorwasserstoffkonzentration bzw. Gesamt-C-Konzentration konnte an den untersuchten Anlagen nicht festgestellt werden.

Sonstige Verbrennungsanlagen

In dieser Anlagenkategorie, die in den Geltungsbereich der 17. BImSchV fällt, wurden eine Anlage zur Verbrennung von Klinikabfällen (Altanlage für Organteile aus der Pathologie) und eine Rückstandsverbrennungsanlage für gasförmige und flüssige Rückstände aus der VC-Produktion sowie eine mobile Stoffumwandlungsanlage zur Entsorgung halogenorganischer

Substanzen (Versuchsanlage) und eine thermische Nachverbrennung in einer Tapetenbeschichtungsanlage untersucht.

Aufgrund fehlender Abgasreinigung wurden in der Klinikabfallverbrennung Dioxinkonzentrationen von 0,5 bis 1,9 ng(I-TE)/m³ gefunden.

An den anderen Anlagen lagen die Dioxinwerte deutlich unter 0,1 ng(I-TE)/m³.

Anlagen im Bereich Steine, Erden, Baustoffe, Glas, Keramik

Im Rahmen des Dioxinmeßprogramms wurden Messungen an einem Tunnelofen in einem Ziegelwerk und an einer Asphaltmischanlage durchgeführt.

Zu Zementwerken liegen umfangreiche Meßergebnisse zu Dioxinkonzentrationen aus behördlich angeordneten und betrieblichen Messungen vor.

Die Messungen an einem **Tunnelofen** der *Ziegelindustrie* weisen ebenso wie die Meßergebnisse an einer **Asphaltmischanlage** Dioxinkonzentrationen deutlich unter 0,1 ng(I-TE)/m³ auf.

In **Zementwerken** ist ein Trend zum Einsatz von Ersatzbrennstoffen anstelle der Regelbrennstoffe zu verzeichnen, was zur Anwendung der 17. BImSchV führt.

Im Vordergrund steht dabei der Einsatz von Altöl, Altreifen und neuerdings auch Brennstoff aus produktionsspezifischen Gewerbeabfällen (BPG).

In umfangreichen Versuchen mit einem anteiligen Einsatz von Altöl bis zu 50 % der Feuerungswärmeleistung wurde die Unbedenklichkeit nachgewiesen. Um die Emissionen primärseitig zu beeinflussen, wurden Mindestanforderungen an die Qualität des Altöls (Obergrenzen PCB-, Blei- und Chloridgehalt, Untergrenze Heizwert) im Genehmigungsbescheid festgeschrieben.

Die ausgewiesenen Dioxin-Emissionen liegen deutlich unter 0,1 ng (I-TE) / m³.

Der Altöleinsatz ist im Vergleich zur Fahrweise ausschließlich mit Braunkohlenbrennstaub durch etwas geringere Dioxin-Emissionen gekennzeichnet.

Der Direktbetrieb der Anlage zeichnet sich gegenüber dem Verbundbetrieb durch etwas höhere Dioxinkonzentrationen aus.

Auch beim Einsatz von Reifen oder BPG in einem anderen Zementwerk konnte in den bisherigen Versuchsfahrten keine signifikante Erhöhung der Dioxinkonzentration festgestellt werden. Die Dioxinkonzentrationen lagen weit unter 0,1 ng (I-TE) / m³.

Anlagen zur Herstellung und Verarbeitung von Stahl, Eisen und sonstigen Metallen

Den Schwerpunkt unter den Dioxinemittenten in Sachsen-Anhalt bilden Anlagen zur Erzeugung von Kupfer und Aluminium aus Sekundärmaterialien. Dabei treten z. T. erhebliche Überschreitungen des für diese Anlagen verfügbaren Zielwertes von 0,1 ng (I-TE) / m³ auf. Zusammen haben diese Anlagen einen Anteil an der gesamten Dioxinmission Sachsen-Anhalts von ca. 90 %.

Die Anlagen zur Erzeugung von Kupfer bestehen aus einer Sekundärkupferanlage mit einem Schachtofen und einem Konverter sowie aus Flammöfen zur Raffination von Schwarzkupfer zu Anodenkupfer. Daraus stellt man in einer Elektrolyse Kupferkatoden her, die dann zu Kupferdraht weiterverarbeitet werden.

Die Erzeugung von Sekundäraluminium erfolgt in einer Umschmelzanlage, die aus zwei Niederschachtofen und drei Trommelöfen gebildet wird.

Schachtofen

Im Schachtofen werden kupferhaltige Schlacken, Krätzen, Schrotte und andere kupferhaltige Abfälle sowie betriebseigenes Rücklaufmaterial zusammen mit Koks und Schlackebildnern zu sogenanntem Schachtofenkupfer geschmolzen. Infolge der breiten Einsatzstoffpalette ist nicht auszuschließen, daß dem Prozeß Chlor (z.B. durch anhaftendes PVC) und Kohlenwasserstoffe (z. B. Kunststoffanhaftungen, Schmiermittel, Öle, Farben, Lacke) zugeführt werden. Damit ist ein ausreichendes Angebot von Vorläufersubstanzen für die Bildung von PCDD/F gegeben.

Das Abgas der Schachtofenanlage wurde nur einer Luftkühlung und einer Entstaubung mit einem filternden Abscheider unterzogen. Eine gezielte Nachverbrennung der Abgase unter einstellbaren und kontrollierbaren Temperaturbedingungen hat nicht stattgefunden. Dies ist wahrscheinlich die wesentlichste Ursache für die hohen Dioxinkonzentrationen von bis zu 65,6 ng (I-TE) /m³ im Abgas. Gestützt wird diese Vermutung durch die gleichzeitig aufgetretenen sehr hohen Kohlenmonoxidkonzentrationen von bis zu 54600 mg/m³ (als Halbstundenmittelwert).

Weiterhin war der Schachtofenprozeß durch erhebliche diffuse Emissionen, insbesondere im Bereich der Beschickung und des Abstichs, gekennzeichnet. Dadurch war die tatsächlich emittierte Dioxinfracht noch höher als die meßtechnisch in dem erfaßten Abgas ermittelte. Die im Abstichbereich gemessene Arbeitsplatzkonzentration liegt bei 13 pg (I-TE) /m³. Vergleichsweise beträgt der geltende TRK-Wert 50 pg (I-TE) /m³ /26/.

Konverter

Das gewonnene Schachtofenkupfer wird zusammen mit Kupferlegierungsschrotten, Kupferraffinierabfällen, kupferhaltigen Eisenschrotten, Koks sowie Zuschlagstoffen wie Kalkstein und Glasbruch in einem Trommelkonverter zu Schwarzkupfer verblasen. Die Anlage besteht aus zwei Trommelkonvertern mit einem Fassungsvermögen von je 15 t. Es ist gleichzeitig immer nur ein Konverter in Betrieb.

Die während des Betriebes entstehenden Abgase werden von einer Absaughaube erfaßt und in eine Kammer geleitet, in der eine thermische Nachverbrennung erfolgt. Hier findet auch eine Aufoxidierung des dampfförmigen Zinks zu Zinkoxid statt. Das Abgas wird anschließend gekühlt und dann in einem filternden Abscheider gereinigt. Das Reingas verläßt die Anlage über einen 70 m hohen Kamin.

Neben Schwarzkupfer fallen Schlacke, Konverteroxid aus der Nachverbrennungskammer, Kühlerstaub und Filterstaub als Abfälle an.

Die Erfassung der Abgase während des Konverterbetriebes ist als gut zu bewerten. Während des Abstiches muß der Konverter aus dem Erfassungsbereich der Haube geschwenkt werden, so daß in dieser Phase diffuse Emissionen auftreten.

Die Bestimmung der PCDD/F-Konzentrationen im Abgas ergaben Werte, die deutlich über dem Zielwert von 0,1 ng(I-TE)/m³ liegen. Wegen der hohen Abgasvolumenströme gehört der Konverter aber zu den Anlagen mit den höchsten Emissionsfrachten in Sachsen-Anhalt (ca. 1,8 g(I-TE)/a)

Die auf der Konverter-Steuerbühne gemessene Arbeitsplatzkonzentration wurde mit 38 pg(I-TE)/m³ ermittelt.

Anodenöfen

In den Anodenöfen wird das aus dem Konverter kommende Schwarzkupfer zusammen mit anderen Kupferfraktionen zu Anodenkupfer in den Verfahrensstufen Einsetzen, Einschmelzen, Oxidieren und Reduzieren (Polen) raffiniert. Die dafür genutzten Flammenöfen sind mit Erdgas-/Luftbrennern ausgerüstet. Danach wird das Kupfer in Anodenformen gegossen.

Das Primärabgas der Öfen wird über einen zwischengeschalteten Luftkühler einem filternden Abscheider zugeführt.

Die ermittelten PCDD/F- Emissionen weisen hohe Konzentrationswerte aus. Der für diese Anlagen vorgesehene Zielwert wird fast während der gesamten Ofenreisezeit deutlich überschritten. Ursachen hierfür sind in der Qualität der eingesetzten Stoffe und auch in der De-novo-Synthese auf dem Abgasweg zu suchen. Ähnlich wie beim Schachtofen ist auch hier ein langer Abgasweg vorhanden, wo eine Neubildung von PCDD/F als möglich erscheint.

Der Vorgang des Besetzens der Öfen ist durch sehr hohe diffuse Emissionen gekennzeichnet. Die während dieser Zeit gemessene Hallen-Emission betrug 153 pg/(I-TE)/m.

Sonstige Anlagen

Krematorien

Erwartungsgemäß werden bei diesen Anlagen hohe Dioxin-Emissionskonzentrationen zwischen 0,4 und 1,1 ng (I-TE) /m³ gefunden. Keine der drei untersuchten Anlagen erreicht Werte unterhalb von 0,1 ng (I-TE) /m³.

Bisherige Versuche, über eine Ozonisierung eine Dioxinminderung zu erreichen, führten noch nicht zu ausreichenden Minderungsraten. Hierzu werden weitere Untersuchungen im Rahmen eines Forschungsprogramms durchgeführt.

Räucheranlagen

Die ermittelten Dioxinkonzentrationen sind unbedeutend und liegen weit unter 0,1 ng (I-TE) /m³.

An der Räucheranlage B konnten Messungen im Roh- und Reingas durchgeführt werden. Hierbei lagen die Werte im Reingas nach einer Nachverbrennungsstufe geringfügig höher als im Rohgas. Offensichtlich werden in der Nachverbrennungsstufe noch PCDD/F gebildet.

6.2 Anlagenvergleich

Bei dem Anlagenvergleich wird eine Bewertung der Ergebnisse hinsichtlich der Konzentration im Vergleich zum Grenzwert für Dioxine/Furane entsprechend der 17. BImSchV und im Vergleich der Massenströme (stündlich, jährlich) zu einer modernen Abfallverbrennungsanlage vorgenommen.

Dieser Vergleich dient der Wichtung der Anlagen hinsichtlich ihrer Relevanz für die Dioxinproblematik und der Ableitung von Minderungsmaßnahmen.

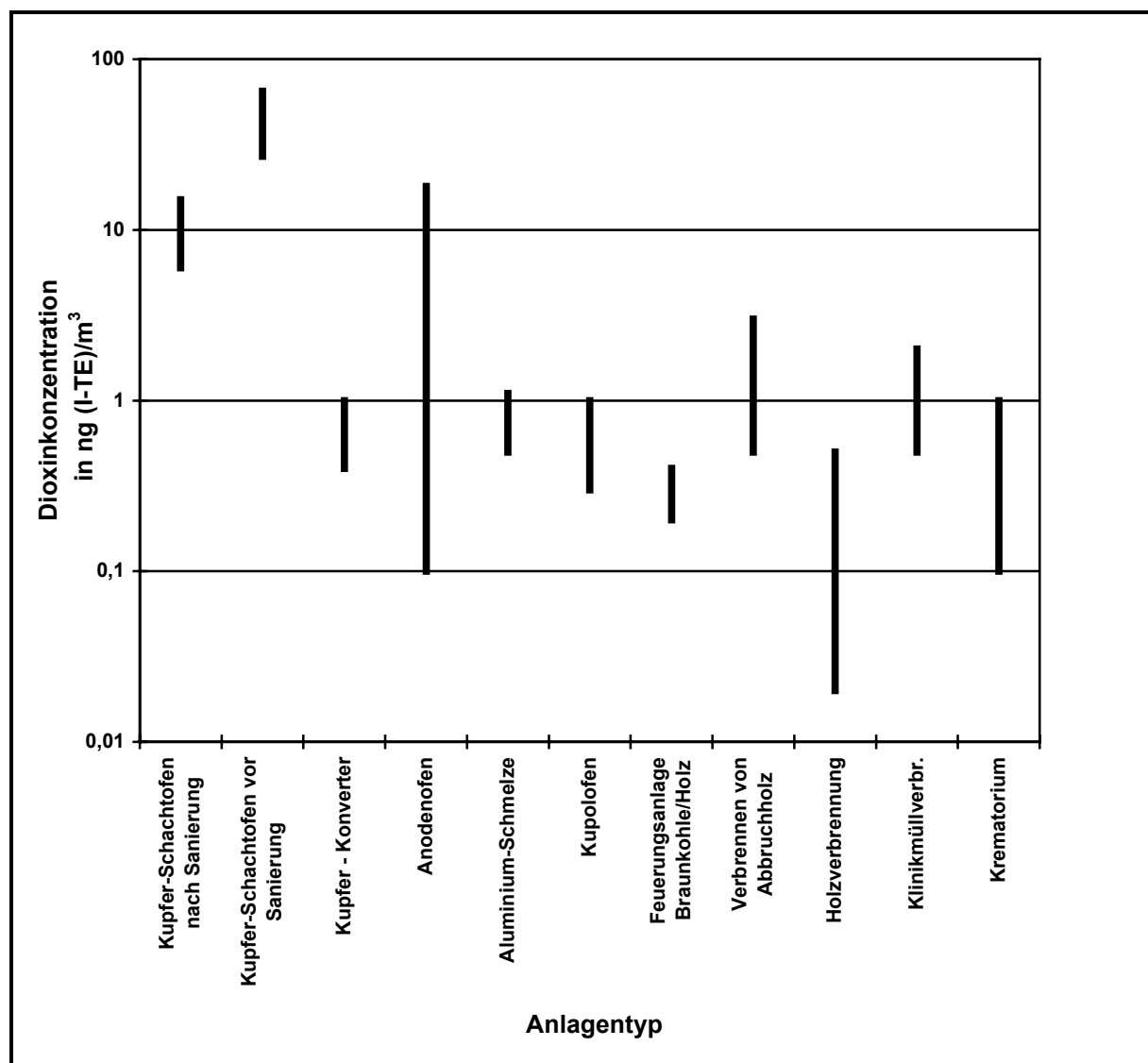


Bild 6.2-1 : PCDD/F - Konzentrationen an verschiedenen Anlagen
(ohne Sauerstoffbezug)

Die Konzentrationen werden ohne Sauerstoffbezug dargestellt, da bei einigen Anlagen kein Sauerstoffbezug vorgegeben und auch nicht sinnvoll ist.

Von den 27 im Dioxinmeßprogramm untersuchten industriellen Anlagen ist an 12 Anlagen der vergleichbare Emissionsgrenzwert der 17. BImSchV für Dioxine/Furane von $0,1 \text{ ng(I-TE)/m}^3$ überschritten (siehe Bild 6.2-1).

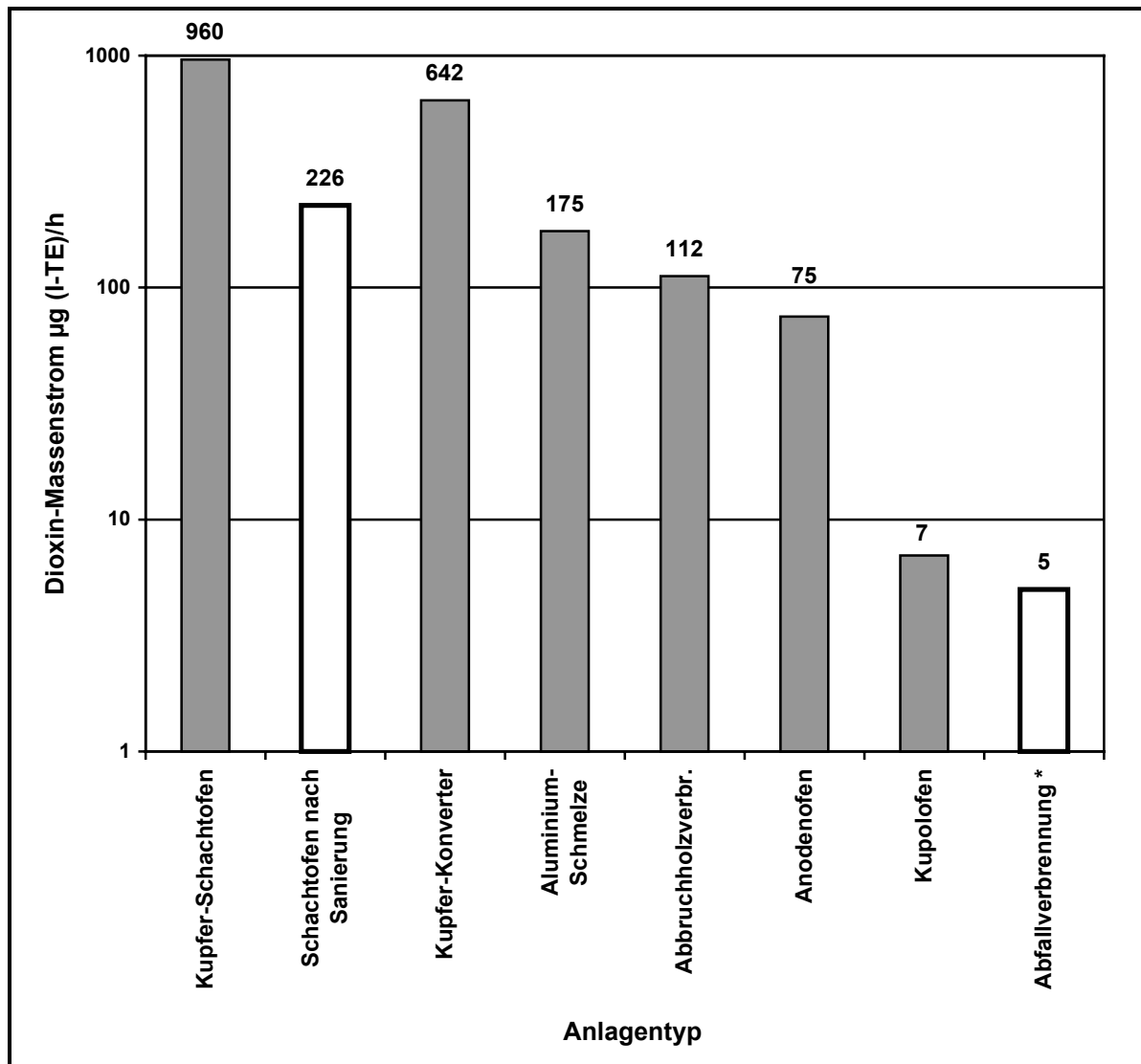
Die Massenströme werden mit üblichen Dioxinmassenströmen einer modernen Abfallverbrennungsanlage verglichen. Hierzu finden sich in der Literatur folgende Angaben. So werden aus einer Sonderabfallverbrennungsanlage mit einer Kapazität von 60 kt/a Sonderabfall und einer Betriebsdauer 7000 h/a bei einem Volumenstrom von $143\,000 \text{ m}^3/\text{h}$ i.N.tr. jährlich ca. 98 mg (I-TE)/a bzw. ein stündlicher Massenstrom von $0,014 \text{ mg(I-TE)/h}$ emittiert /27/.

Anlagen zur Hausmüllverbrennung haben i.d.R. eine Jahreskapazität von ca. 100 ... 150 kt . Bei einer spezifischen Rauchgasmenge von $4000 \text{ Nm}^3/\text{t}_{\text{Müll}}$ ergibt sich unter der Annahme von 7000 Betriebsstunden eine jährliche Dioxinemission von 40 ... 60 mg(I-TE)/a bzw. ein stündlicher Massenstrom von $0,006 \dots 0,009 \text{ mg(I-TE)/h}$ /28/,/10/.

Diese Berechnungen beruhen auf einem Emissionsgrenzwert von $0,1 \text{ ng (I-TE) / m}^3$.

Als Stand der Abfallverbrennungstechnik kann man heute für eine mittlere Anlagengröße von 16 Tonnen Abfall / h von einer deutlichen Unterschreitung des Grenzwertes der 17. BImSchV und einem Massenstrom von $5 \mu\text{g}$ (I-TE)/h ausgehen, der auch dem Anlagenvergleich zugrunde gelegt wird.

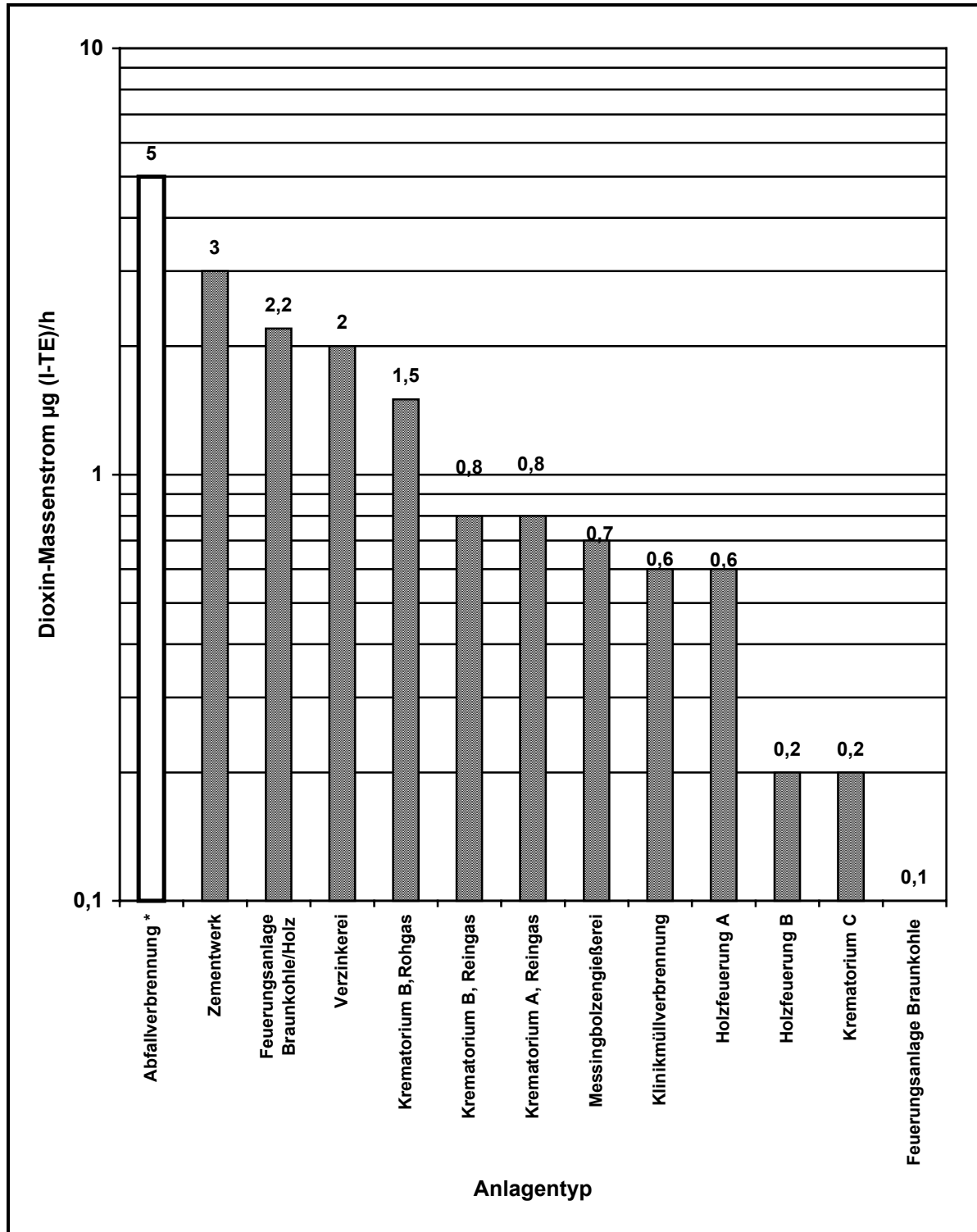
Vergleicht man die Massenströme der Anlagen (in der Regel Reingas) mit dem Dioxinmassenstrom einer modernen Hausmüllverbrennungsanlage von $5 \mu\text{g}$ (I-TE)/h, so zeigt sich, daß bei den Anlagen im Bereich der Aufbereitung von Sekundärkupfer bzw. -aluminium sowie an einer Anlage zur Verbrennung von Abbruchholz dieser Massenstrom z.T. erheblich überschritten wird. Für einen Kupolofen sind ebenfalls Überschreitungen zu verzeichnen. Allerdings entspricht die Abgasreinigung des Kupolofens nicht dem Stand der Technik.



(* Stand der Technik Abfallverbrennung $5 \mu\text{g}$ (I-TE) / h)

Bild 6.2-2 : Mittlerer Dioxinmassenstrom $> 5 \mu\text{g}$ (I-TE) / h für verschiedene Anlagen

An dem Kupfer-Schachtofen konnte der Massenstrom infolge erster Sanierungsmaßnahmen um über 75 % gesenkt werden. Es besteht allerdings weiterer Handlungsbedarf.



(* Stand der Technik Abfallverbrennung 5 $\mu\text{g (I-TE) / h}$)

Bild 6.2-3 : Mittlerer Dioxinmassenstrom < 5 $\mu\text{g (I-TE) / h}$ für verschiedene Anlagen

Beim Vergleich der Braunkohlefeuerungen mit und ohne zusätzliche Holzverbrennung wird nochmals die erhebliche Auswirkung des Mitverbrennens von Holz auf den Dioxinmassenstrom deutlich.

Die Holzfeuerungen und Krematorien liegen hinsichtlich ihres Massenstromes an Dioxinen/Furanen trotz Konzentrationen deutlich über 0,1 ng (I-TE)/m³ durch geringe Volumenströme vergleichsweise günstig. Zu beachten sind bei diesen Anlagen die in der Regel niedrigen Ableithöhen, wodurch relevante Immissionsbeiträge auftreten können.

Bei den Zementwerken ergeben sich dagegen relativ hohe Massenströme durch hohe Volumenströme bei sehr geringen Konzentrationen.

6.3 PCDD/F- Kongeneren/Homologen - Verteilung in Bezug auf die Anlagentypen

In Auswertung der Messungen wurde versucht, anlagentypische Merkmale der Kongeneren- bzw. Homologenverteilungen zu ermitteln. Dabei wurden nur für diejenigen Messungen Verteilungen aufgetragen, bei denen die Werte der einzelnen Komponenten oberhalb der Nachweisgrenze lagen.

Die einzelnen Meßwerte sind im Anhang Anlage 1-2 bis 35-2 dargestellt.

Um anlagentypische Charakteristiken zu erkennen, wurden verschiedene Auswertungen vorgenommen :

-Methode nach Hagenmaier, Lindig, She /29/

Dabei wird das Verhältnis des jeweiligen 2,3,7,8 substituierten Kongeners (r1 bis r6 und r8 bis r16) zur Summe aller Kongenere der entsprechenden Homologengruppe errechnet.

r1	2,3,7,8	Tetrachlordibenzodioxin (TCDD) / Summe TetraCDD
r2	1,2,3,7,8	Pentachlordibenzodioxin (PeCDD) / Summe PentaCDD
r3	1,2,3,4,7,8	Hexachlordibenzodioxin (HxCDD) / Summe HexaCDD
r4	1,2,3,6,7,8	Hexachlordibenzodioxin (HxCDD) / Summe HexaCDD
r5	1,2,3,7,8,9	Hexachlordibenzodioxin (HxCDD) / Summe HexaCDD
r6	1,2,3,4,6,7,8	Heptachlordibenzodioxin(HpCDD) / Summe HeptaCDD
r7		Octachlordibenzodioxin (OCDD) / Summe PCDD
r8	2,3,7,8	Tetrachlordibenzofuran (TCDF) / Summe TetraCDF
r9	1,2,3,7,8	Pentachlordibenzofuran(PeCDF) / Summe PentaCDF
r10	2,3,4,7,8	Pentachlordibenzofuran(PeCDF) / Summe PentaCDF
r11	1,2,3,4,7,8	Hexachlordibenzofuran (HxCDF) / Summe HexaCDF
r12	1,2,3,6,7,8	Hexachlordibenzofuran (HxCDF) / Summe HexaCDF
r13	1,2,3,7,8,9	Hexachlordibenzofuran (HxCDF) / Summe HexaCDF
r14	2,3,4,6,7,8	Hexachlordibenzofuran (HxCDF) / Summe HexaCDF
r15	1,2,3,4,6,7,8	Heptachlordibenzofuran (HpCDF) / Summe HeptaCDF
r16	1,2,3,4,7,8,9	Heptachlordibenzofuran (HpCDF) / Summe HeptaCDF
r17		Octachlordibenzofuran (OCDF) / Summe PCDF
r18		Summe PCDD / Summe(PCDD + PCDF)

Für das OCDD (r7) bzw. OCDF (r17) wurde das Verhältnis zur Summe aller Dioxine bzw. Furane gebildet.

Weiterhin wird das Verhältnis Dioxine/Furane (r18) als Quotient PCDD/(PCDD+PCDF) ermittelt.

Die grafische Darstellung erfolgt als Anteile in Prozent.

Neben dieser Bewertung werden noch folgende Auswertungen vorgenommen :

-Anteil der Einzelkongenere bezogen auf die Summe der Kongeneren in %
relative Kongenerenverteilung

-Anteil der Einzelkongenere am Toxizitätsäquivalent aller Kongeneren in %,

wobei das Toxizitätsäquivalent (TE) entsprechend den Vorgaben der 17. BImSchV gebildet wird. Kongenere unterhalb der Nachweisgrenze bleiben unberücksichtigt.

-Anteil der Homologengruppe der Dioxine bzw. Furane

bezogen auf die Summe der Homologengruppen Dioxine/Furane
relative Homologenverteilung

Die Homologengruppen wurden allerdings nicht bei allen Messungen bestimmt.

Nachfolgend werden einige Ergebnisse dieser Auswertungen diskutiert.

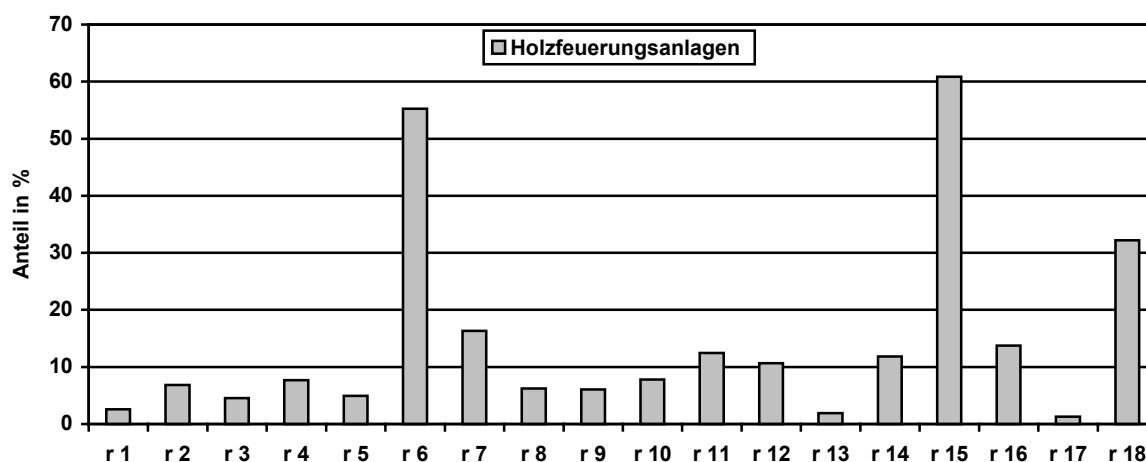
Vergleicht man für die Anlagen die Einzelmessungen und artgleiche Anlagen untereinander, so fallen teilweise erhebliche Schwankungen auf. Hierfür können Analyseungenauigkeiten als auch technologische Schwankungen bei den einzelnen Messungen die Ursache sein.

Für Anlagentypen, bei denen Meßergebnisse zu mehreren Anlagen vorlagen, wurde ein Mittelwert aus den jeweiligen Einzelwerten bestimmt.

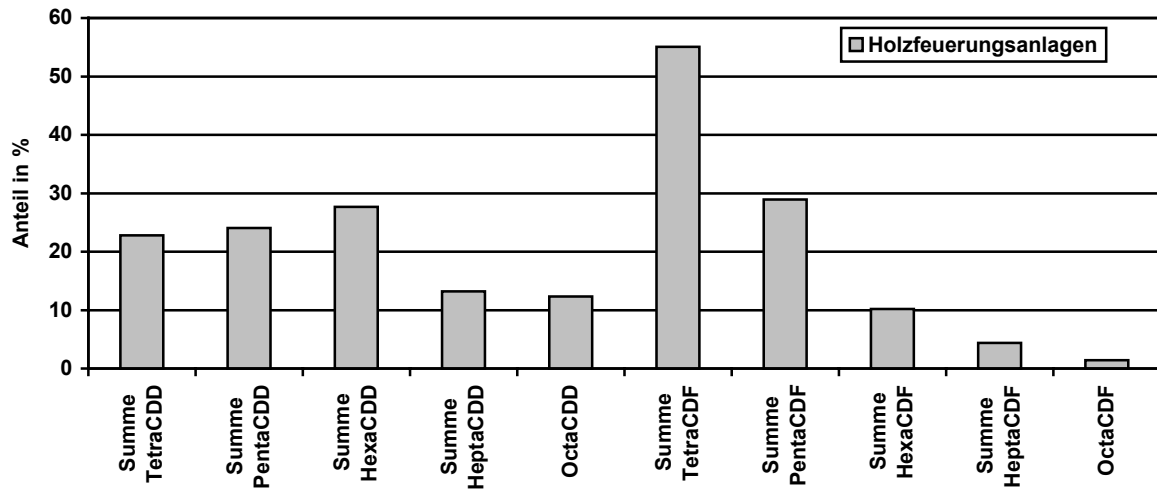
Bei den **Holzfeuerungsanlagen** haben die Dioxine einen Anteil von ca. 30 % an der Summe der Dioxine und Furane (r18). Der überwiegende Beitrag (ca. 45 %) am TE aller Dioxine/Furane wird vom 2,3,4,7,8 PentaCDD getragen. Ein Vergleich mit Meßergebnissen von Holzfeuerungsanlagen in Nordrhein-Westfalen /30/ liefert eine recht gute Übereinstimmung hinsichtlich des Anteils der Einzelkongenere am TE.

Die Homologenverteilung weist ein deutliches Maximum für die Tetrafurane auf. Weiterhin fällt mit zunehmendem Chlorierungsgrad ein abnehmender Anteil der Furane auf.

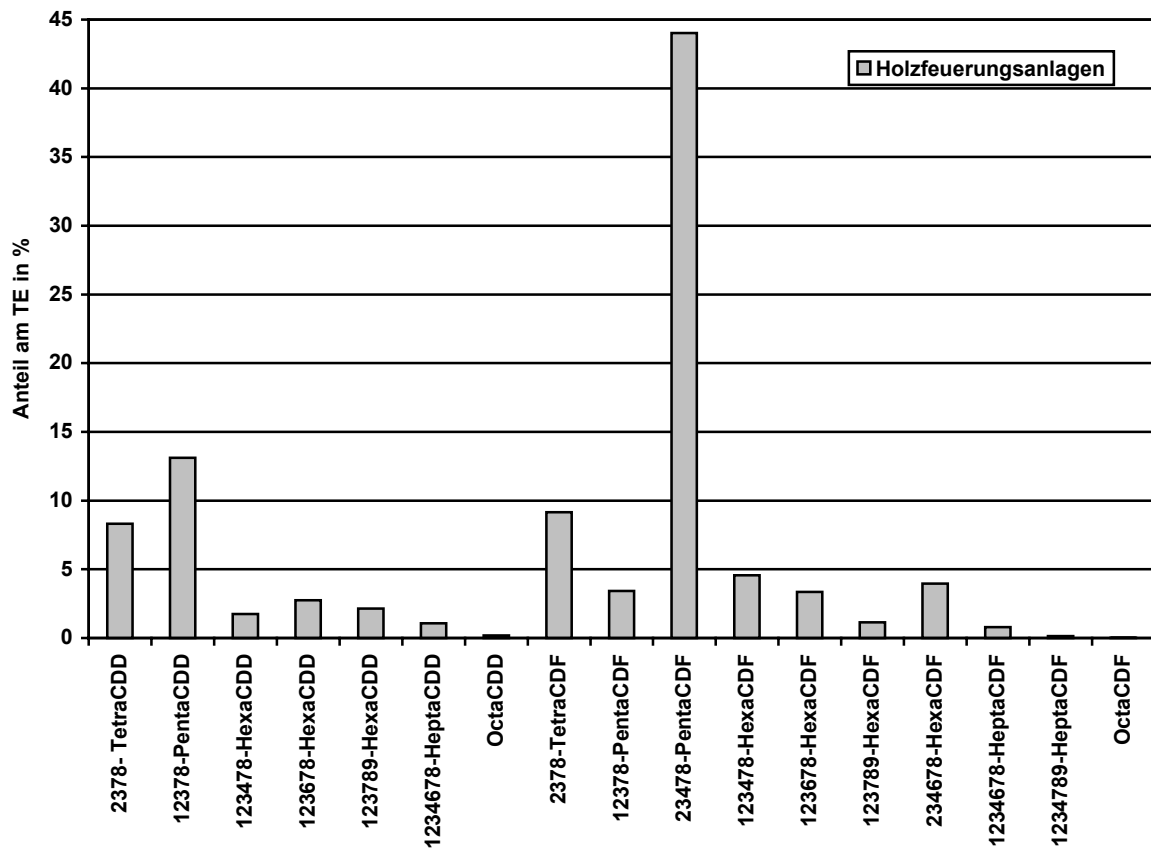
Relative Kongenereverteilung nach /29/

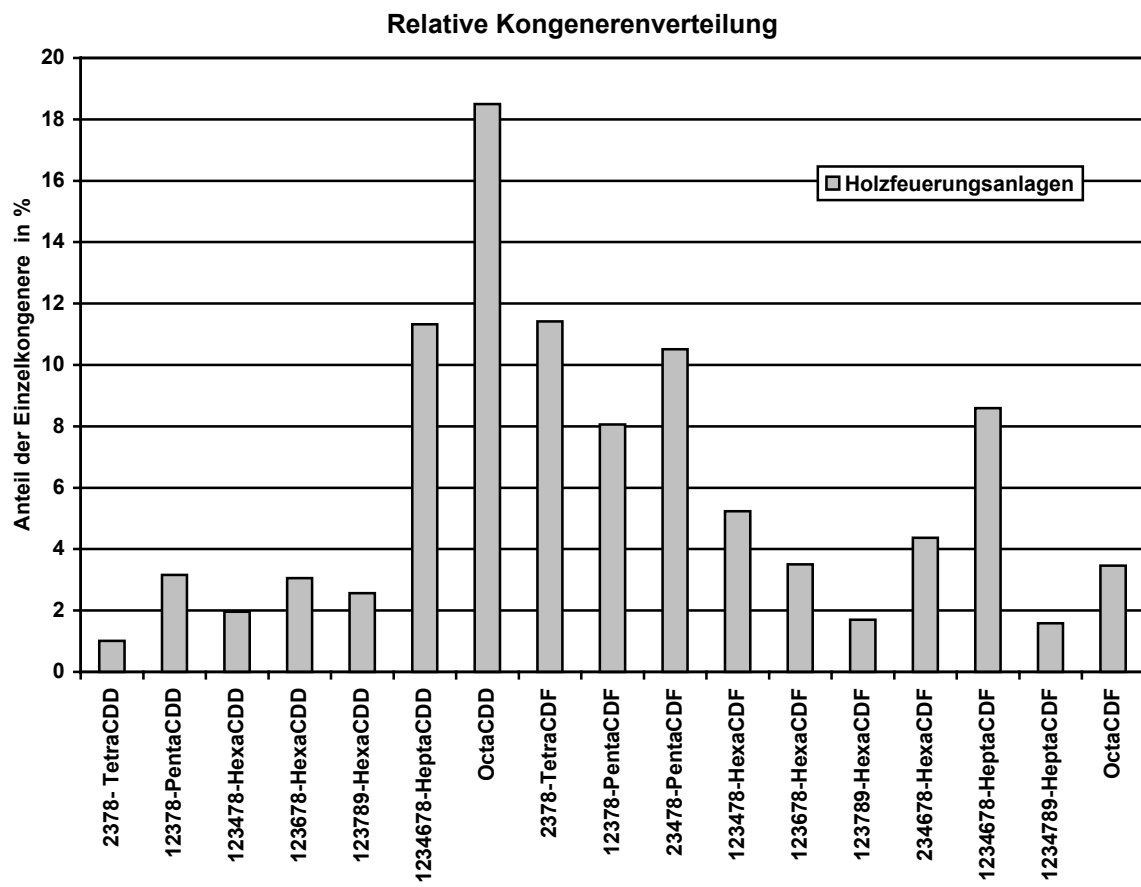


Relative Homologenverteilung

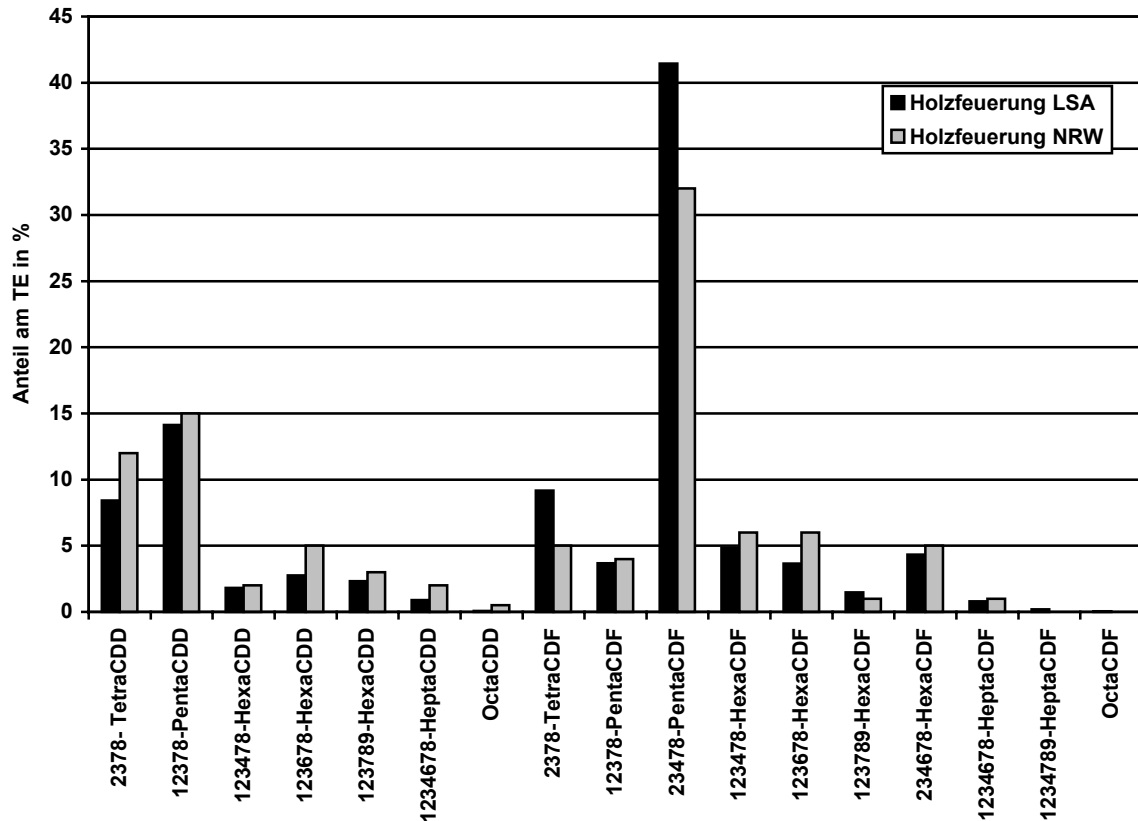


Kongenerenanteil am Toxizitätsäquivalent





Kongenerenanteil am Toxizitätsäquivalent



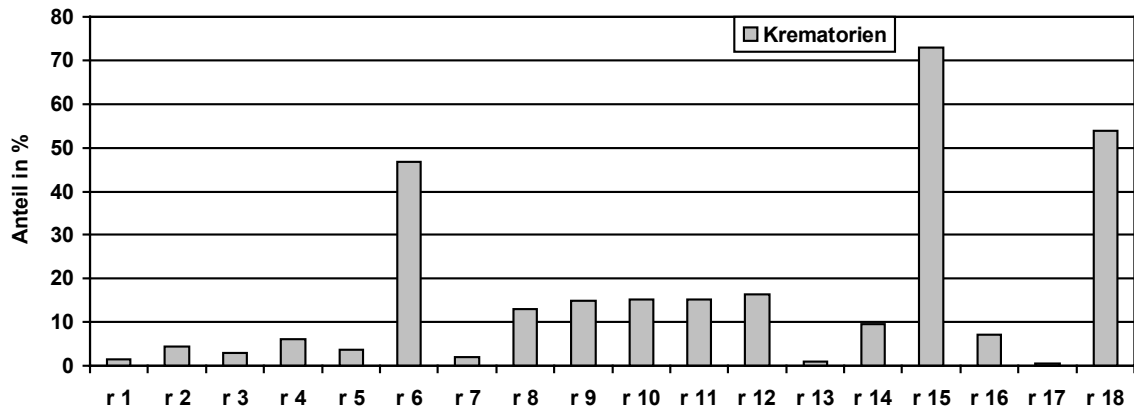
Bei den **Krematorien** besitzen Dioxine und Furane (r18) nahezu gleiche Anteile bezogen auf die Summe aller Dioxine/Furane.

Die Homologenverteilung für die Furane ist ähnlich wie bei den Holzfeuerungsanlagen; mit zunehmendem Chlorierungsgrad nehmen die Anteile der Furane deutlich ab. Die gleiche Tendenz liegt bei den Krematorien auch für die Dioxine vor.

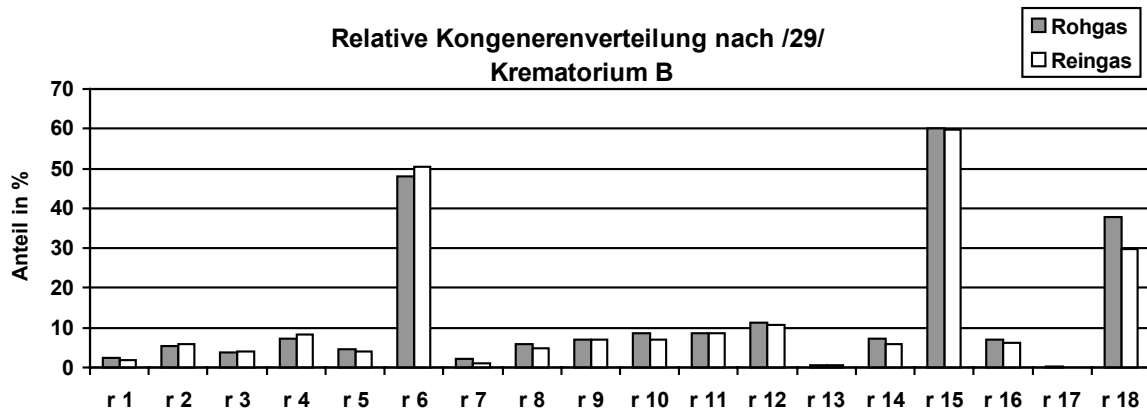
Im Ergebnisbericht zum Dioxinmeßprogramm in NRW werden für die Krematorien gleichartige Homologenverteilungen ermittelt /30/.

Der Vergleich der Homologenverteilung von Roh- und Reingas an einer Anlage zeigt im Reingas eine Verschiebung hin zu den niedrig chlorierten Dioxinen/Furanen und eine Erhöhung des Anteils der Furane.

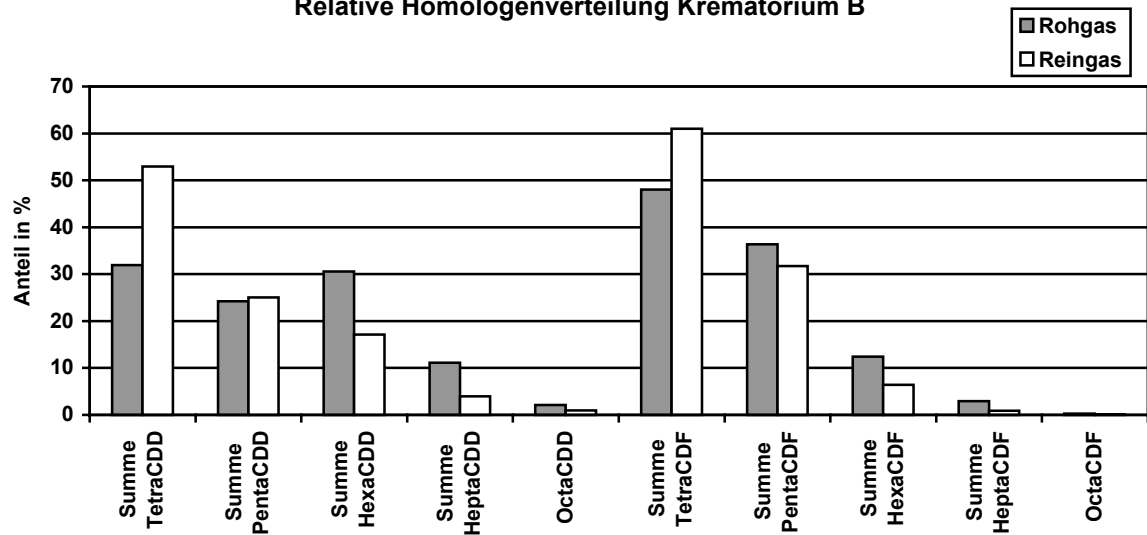
Relative Kongenerenverteilung nach /29/



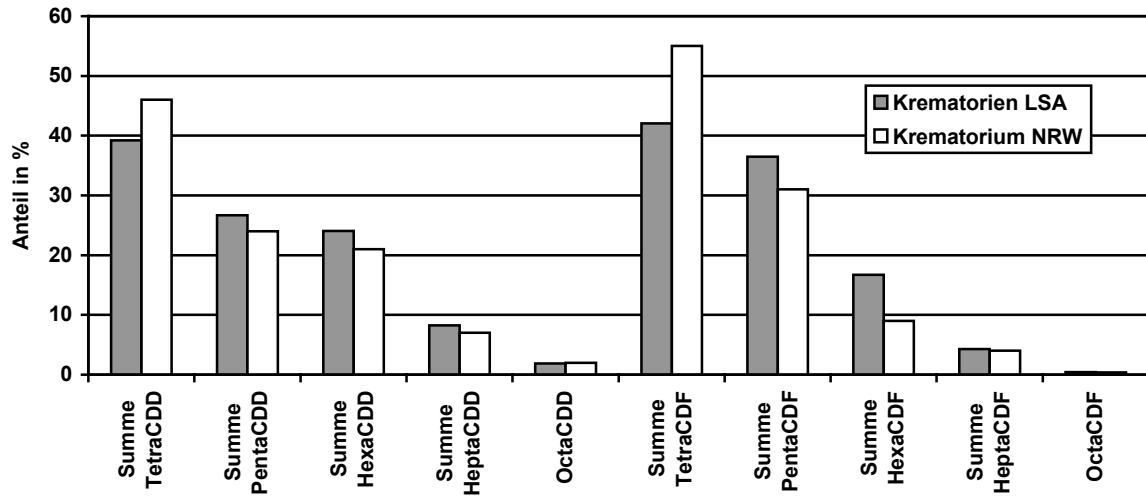
Relative Kongenerenverteilung nach /29/
Krematorium B



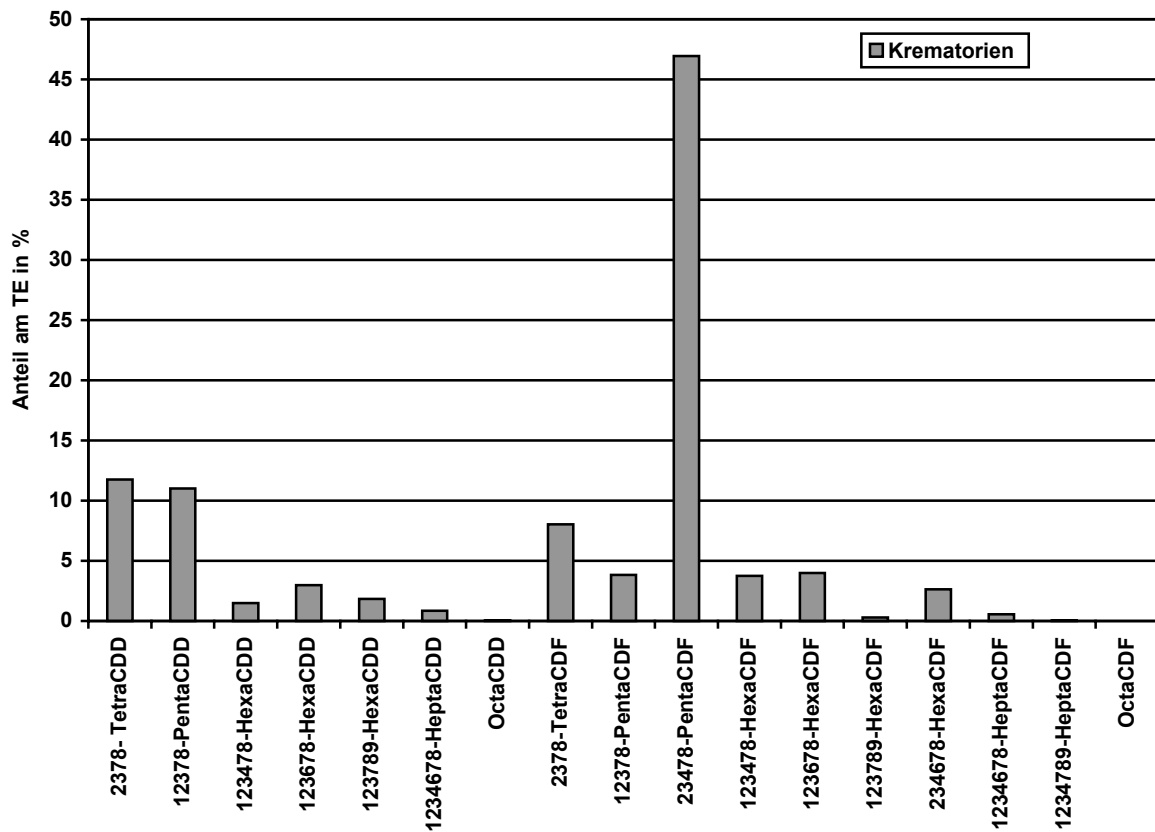
Relative Homologenverteilung Krematorium B



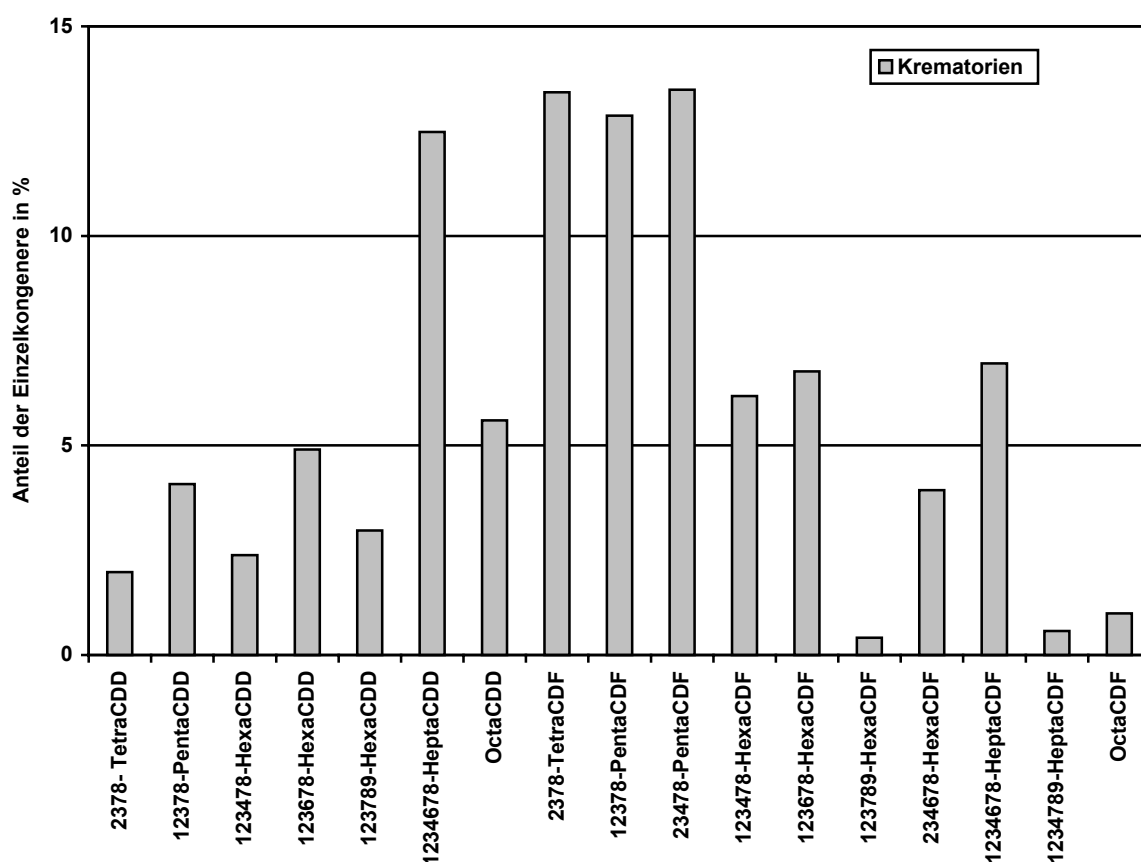
Relative Homologenverteilung - Anlagenvergleich



Kongenerenanteil am Toxizitätsäquivalent



Relative Kongenerenverteilung



Die dargestellten Ergebnisse der **Kleinf Feuerungsanlagen (Mittel)** für feste Brennstoffe wurden aus Messungen an Dauerbrand- und Kachelöfen (DB bzw. KO) für Mitteldeutsche und Lausitzer Braunkohlenbrikett gewonnen.

Bei der Mitteldeutschen Kohle wurden Normalbriketts (Profen) berücksichtigt.

Insgesamt fallen bei diesen Untersuchungen recht große Schwankungen auf.

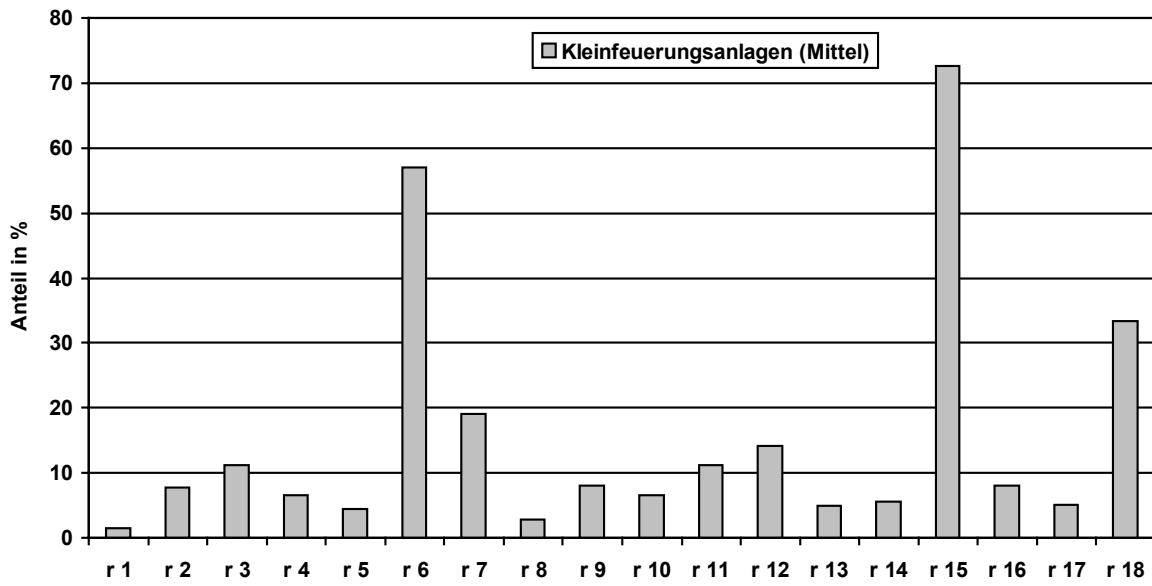
Ähnlich wie bei den Holzfeuerungsanlagen haben die Dioxine einen Anteil von 35 % an der Summe Dioxine/Furane und einen abnehmenden Anteil in der Homologenverteilung mit zunehmendem Chlorierungsgrad.

Das OctaCDD überwiegt bei den Anteilen der Einzelkongenere bezogen auf die Summe der Kongeneren.

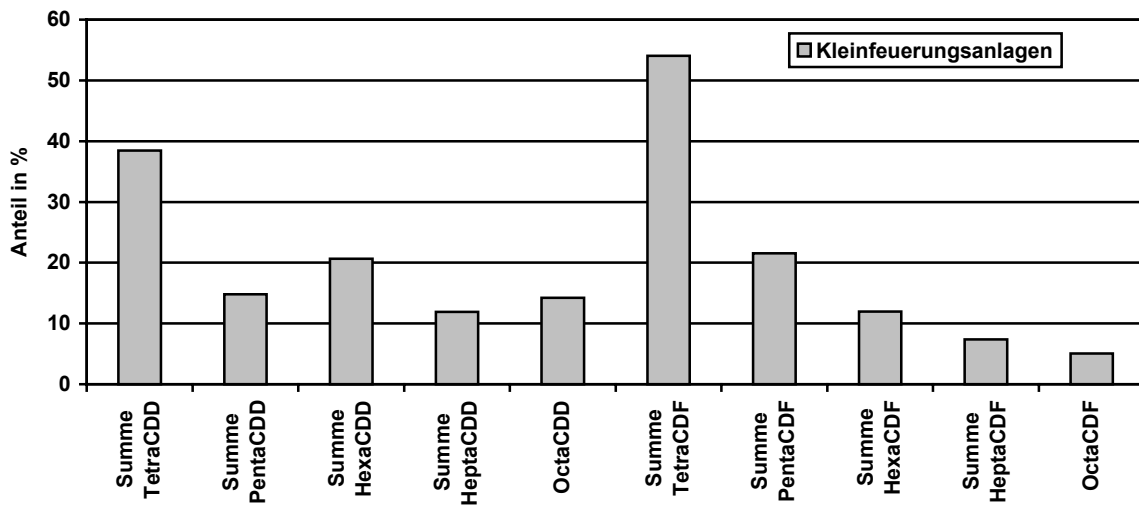
Darüber hinaus liegen Werte zu mitteldeutscher Salzkohle (Tagebau Geiseltal) und Stedtener Kohle (Tagebau Amsdorf) sowie Böhmischer Kohle vor. Diese weichen von den zuvor dargestellten Ergebnissen mehr oder weniger stark ab. Verdeutlicht wird das bei der Darstellung aller vorliegenden Messungen zum Kongenerenanteil am TE bzw. der relativen Kongenerenverteilung.

Zu beachten ist, daß ab 1.1.1995 in Kleinf Feuerungsanlagen entsprechend den Anforderungen der 1. BImSchV /45/ nur noch schwefelarme Briketts eingesetzt werden dürfen (Massegehalt an Schwefel \leftrightarrow 1,0 vom Hundert bzw. durch Vorbehandlung eine gleichwertige Begrenzung der SO₂ - Emissionen) und damit von den hier untersuchten Brennstoffen nur die Lausitzer, Böhmischen und Additiv-Brikett Verwendung finden.

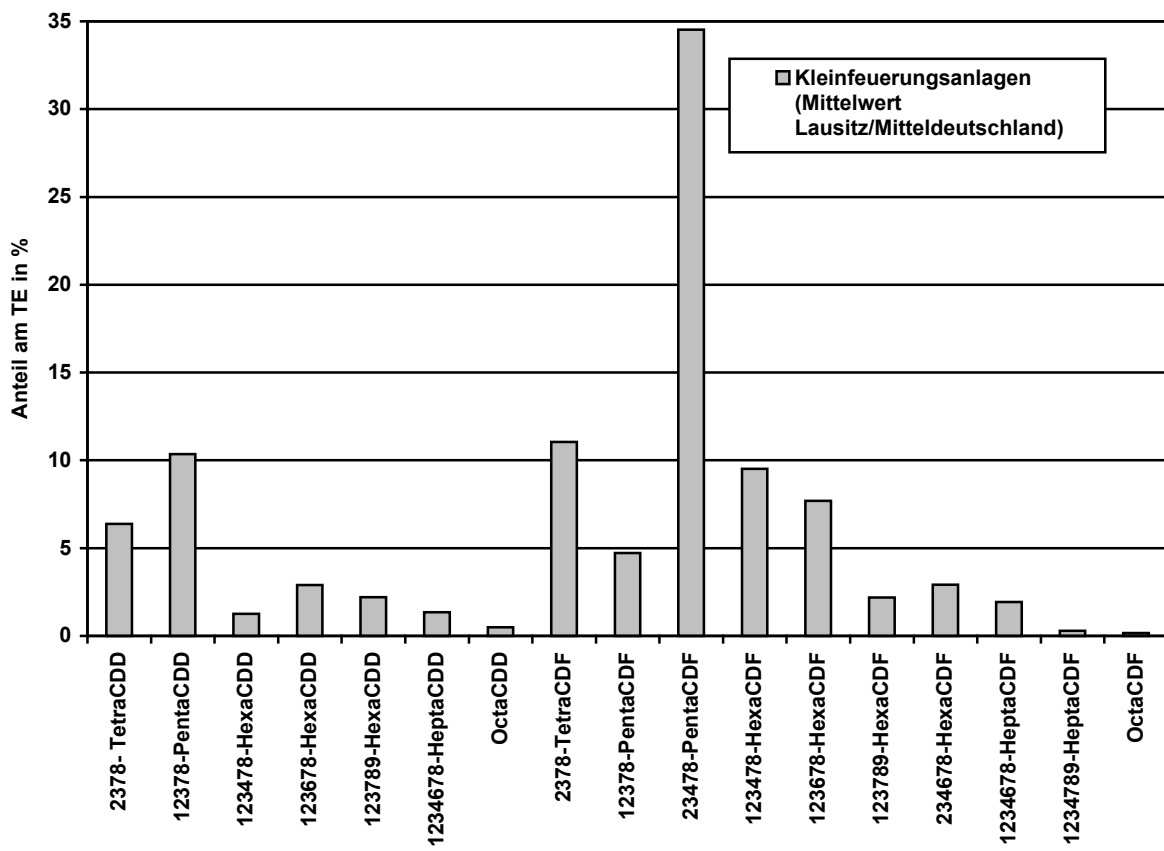
Relative Kongenerenverteilung nach /29/



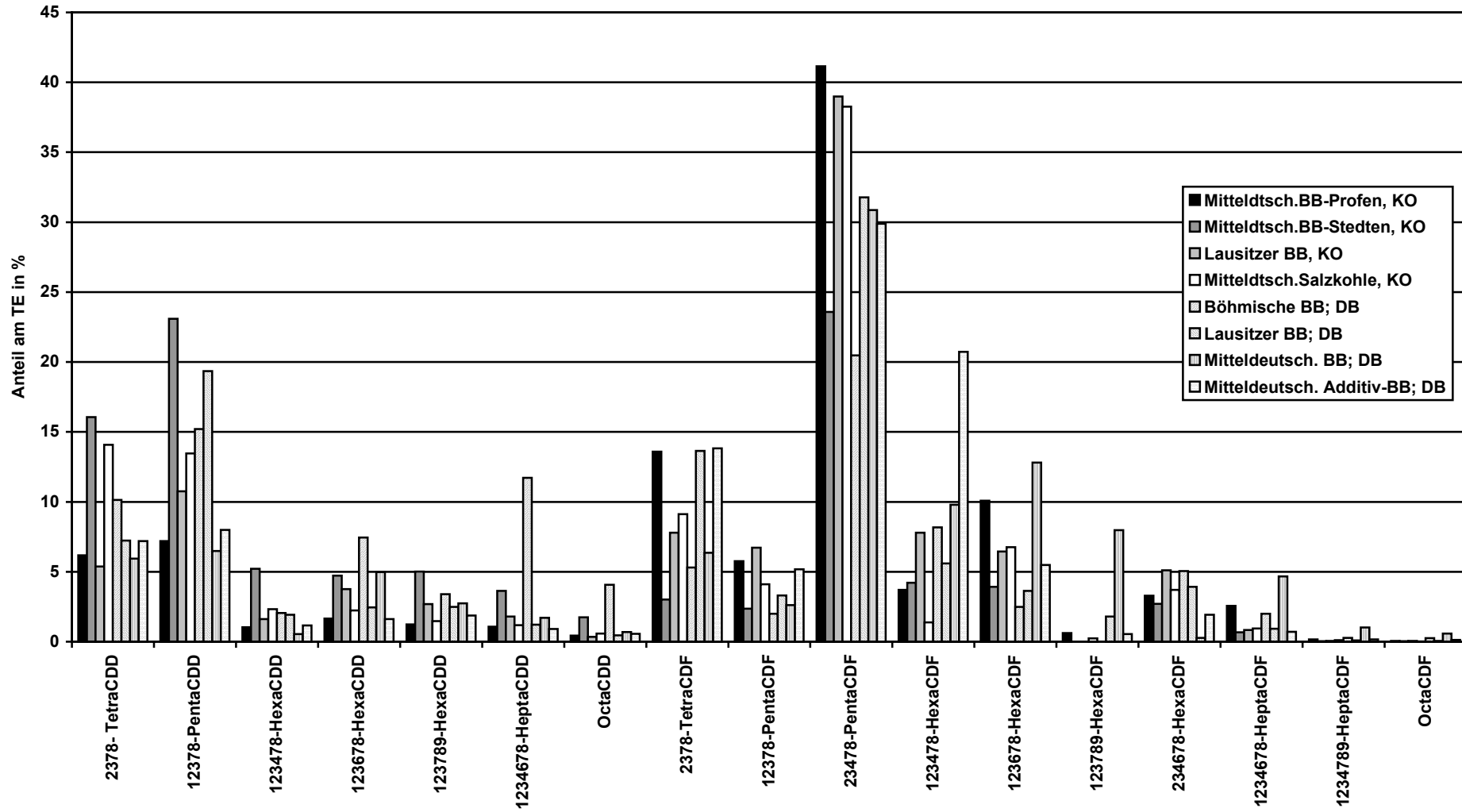
Relative Homologenverteilung



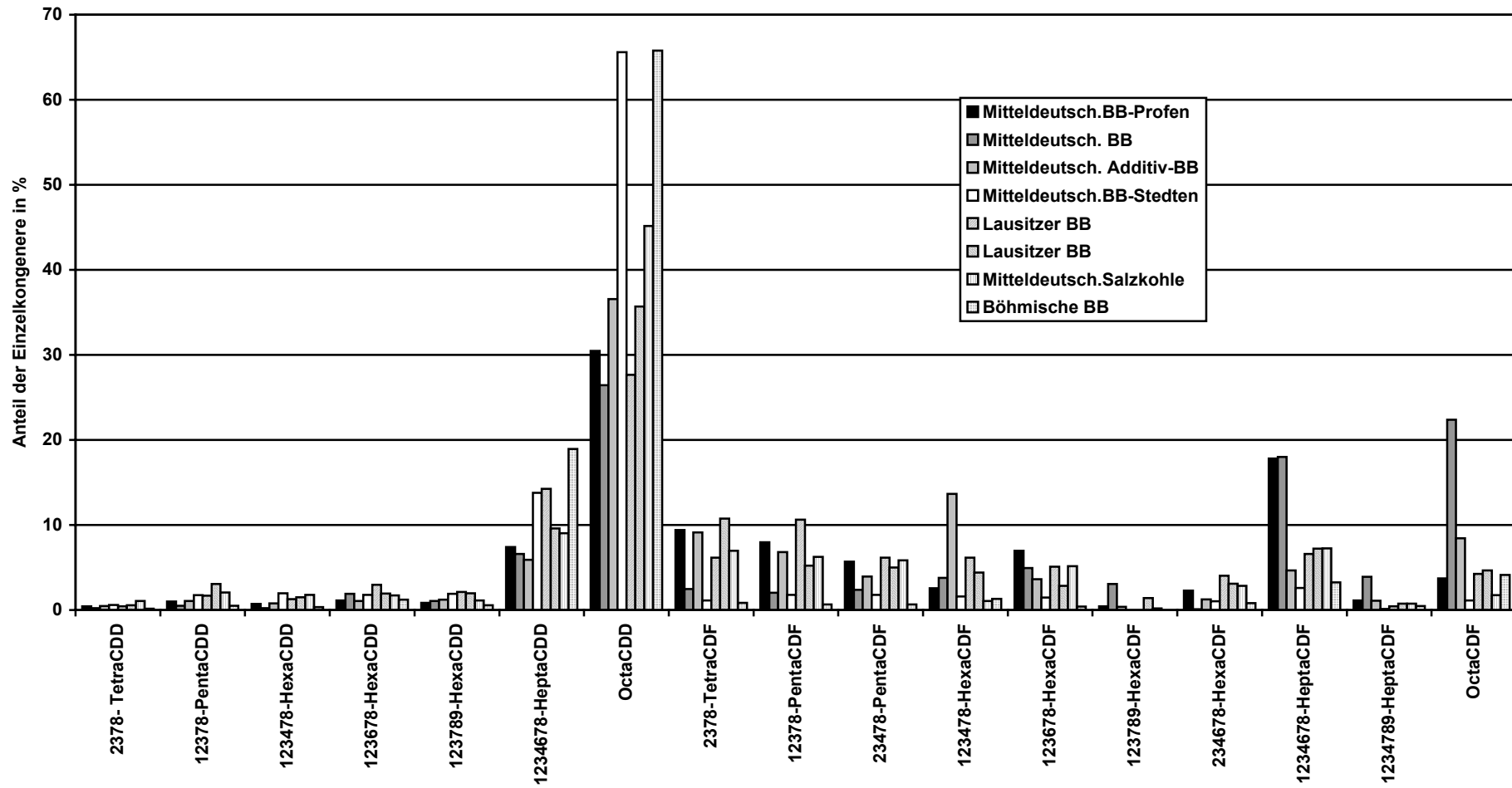
Kongenerenanteil am Toxizitätsäquivalent



Kongenerenanteil am Toxizitätsäquivalent



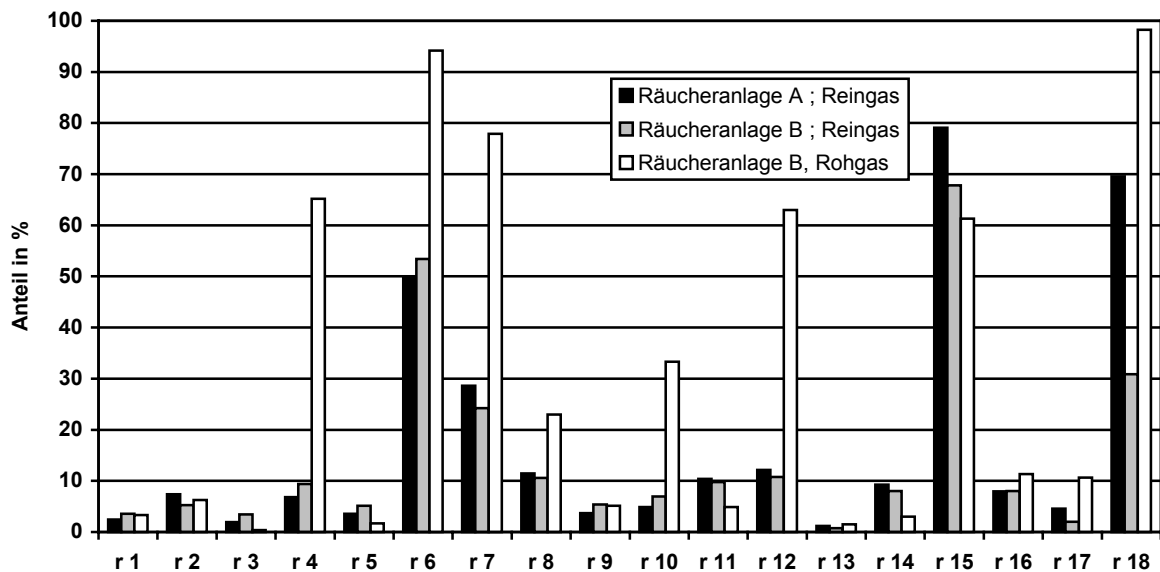
Relative Kongenerenverteilung
Kleinf Feuerungsanlagen



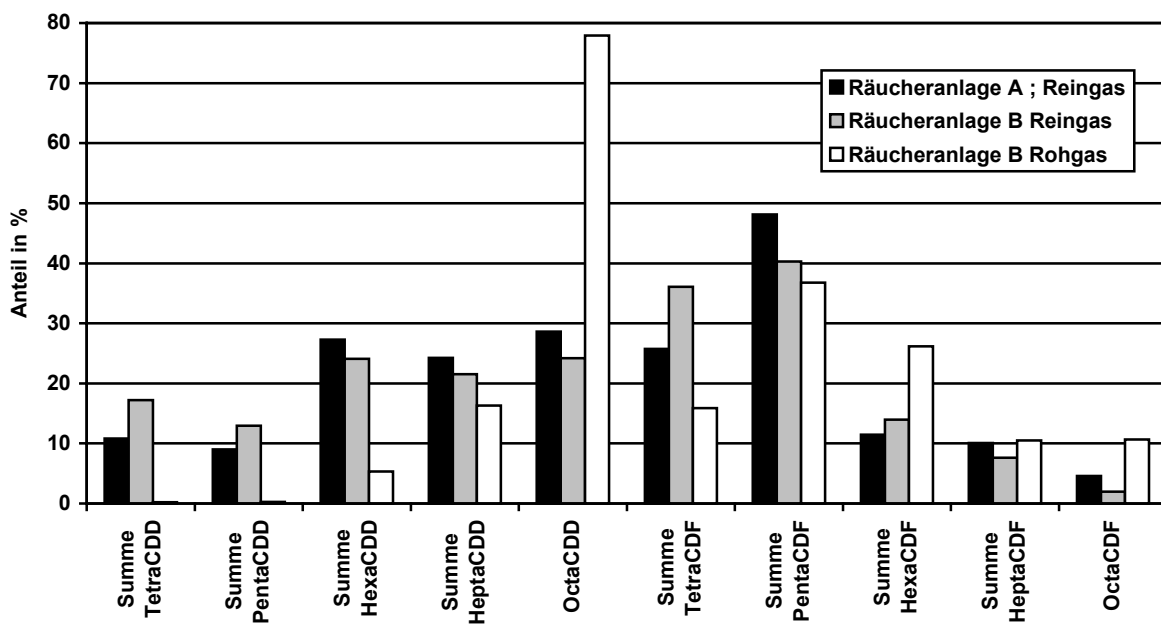
Bei den **Räucheranlagen** liegen Ergebnisse zum Reingas von zwei Anlagen vor, von denen bei einer Anlage zusätzlich im Rohgas gemessen wurden. Als Abgasreinigung ist an dieser Anlage eine thermische Nachverbrennung installiert.

Die Reingasmessungen der beiden Anlagen weisen sehr ähnliche Kongeneren- und Homologenverteilungen auf. Dagegen zeigt die Rohgasmessung völlig andere Ergebnisse. Im Rohgas dominieren die Octa-Dioxine und zwischen Roh- und Reingas tritt eine erhebliche Verschiebung zu den Furanen auf. Zu beachten ist, daß die gemessene Dioxin/Furan-Konzentration im Reingas geringfügig höher als im Rohgas ist. Die Konzentrationswerte liegen aber insgesamt sehr niedrig.

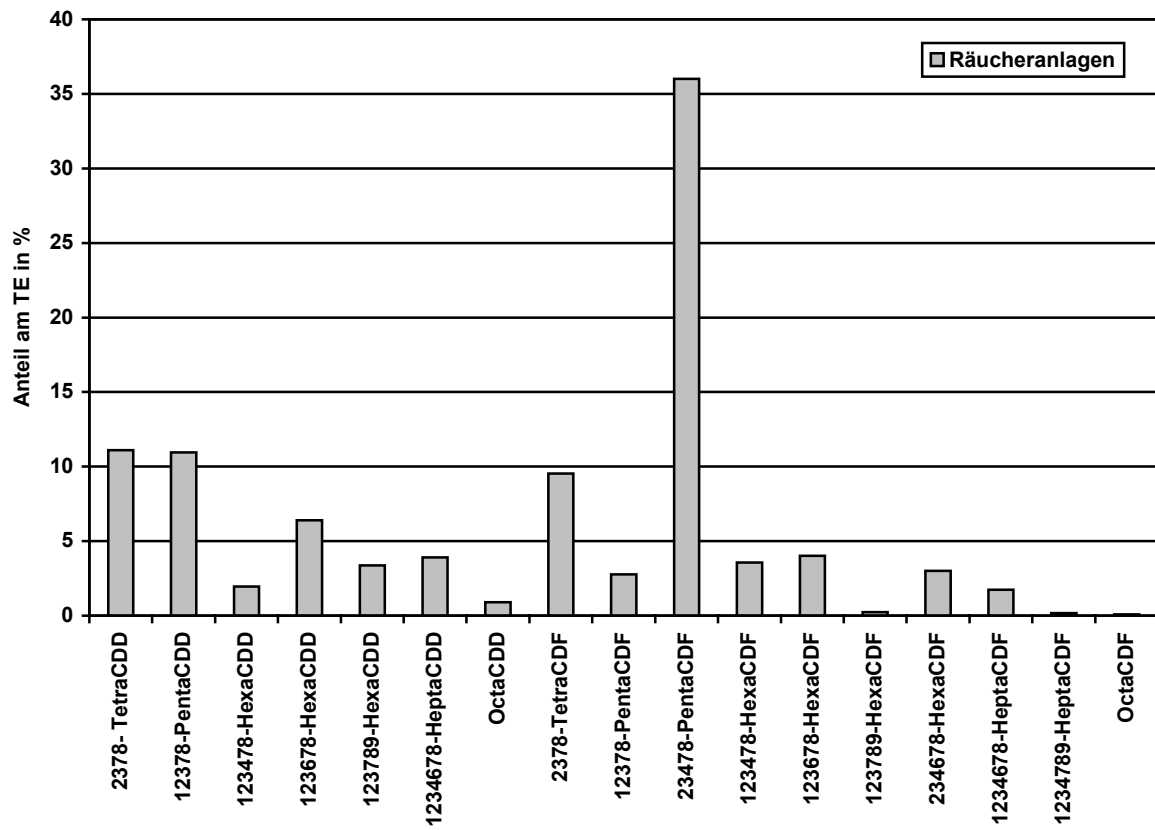
Relative Kongenerenverteilung nach /29/

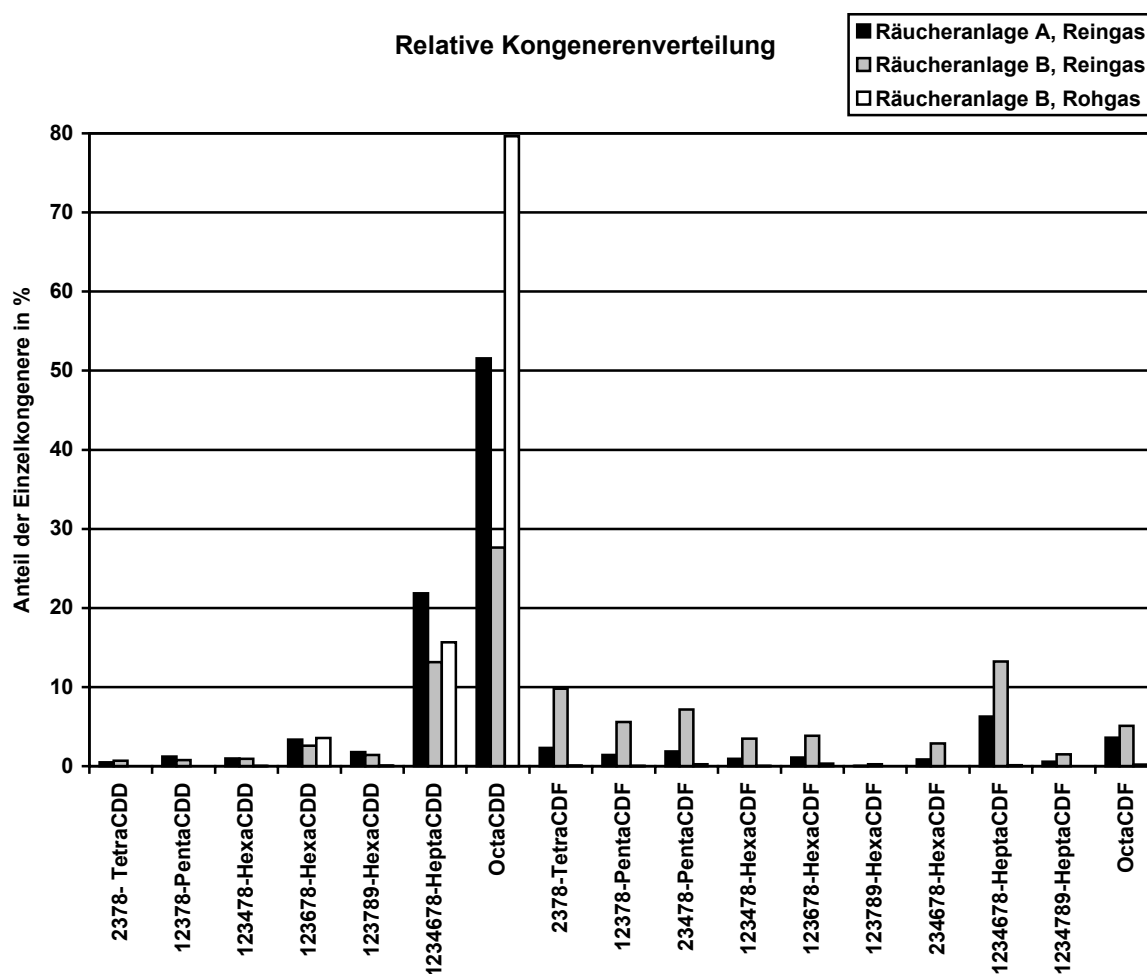


Relative Homologenverteilung



Kongenerenanteil am Toxizitätsäquivalent





Der nachfolgende Vergleich von Holzfeuerungsanlagen, Kleinf Feuerungsanlagen, Krematorien und Räucheranlagen (Reingas) verdeutlicht bestimmte Ähnlichkeiten dieser Anlagen bei der relativen Kongenerenverteilung nach Hagenmaier /29/.

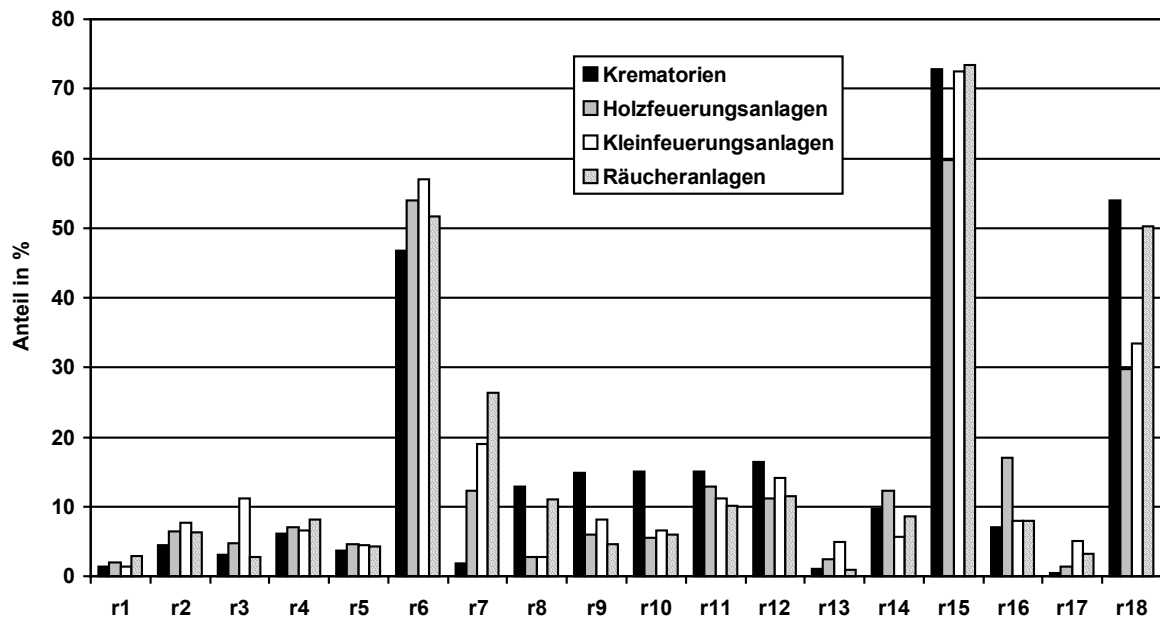
Den Anlagen sind die ausgeprägten Maxima für die 1,2,3,4,6,7,8-Heptadioxine und -Heptafurane gemeinsam.

Bei Holzfeuerungs- und braunkohlegefeuerten Kleinf Feuerungsanlagen überwiegen die Furane mit einem Anteil von 70 %, wogegen bei den Krematorien und Räucheranlagen ein ausgewogenes Verhältnis zwischen Dioxinen und Furanen besteht.

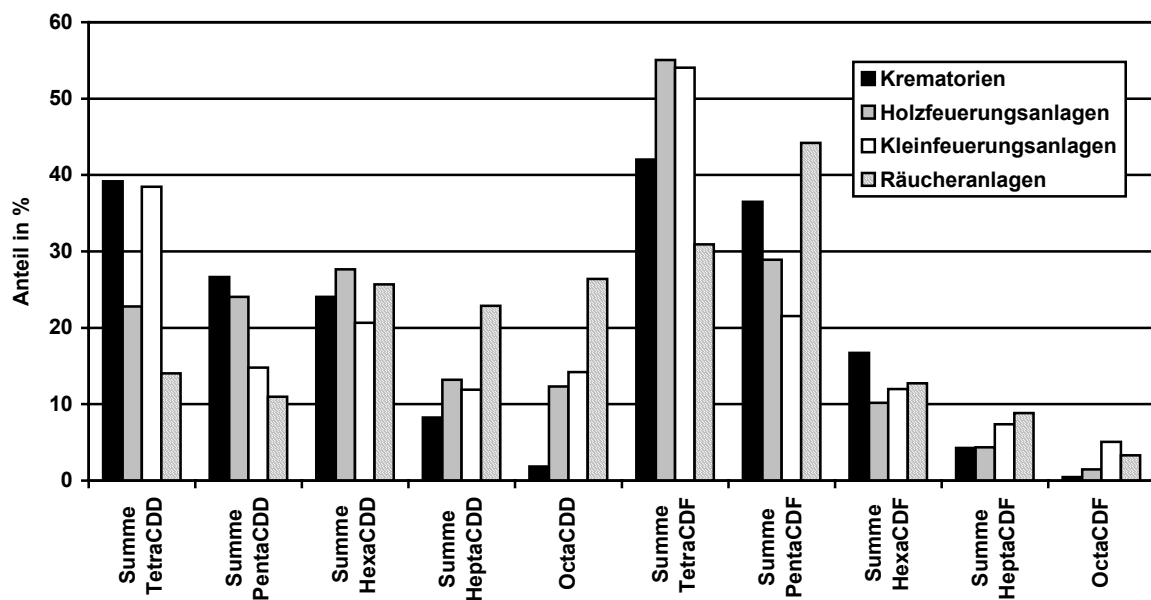
Die Homologenverteilung der Furane von Holzfeuerungs-, Kleinf Feuerungsanlagen und Krematorien ist durch abnehmende Anteile mit zunehmendem Chlorierungsgrad gekennzeichnet. Bei den Dioxinen tritt diese Erscheinung nur bei den Krematorien auf.

Die Verteilung der Kongenerenanteile am Toxizitätsäquivalent weist für die hier betrachteten Anlagen ein deutlich ausgeprägtes Maximum für die 2,3,4,7,8-Pentafurane auf.

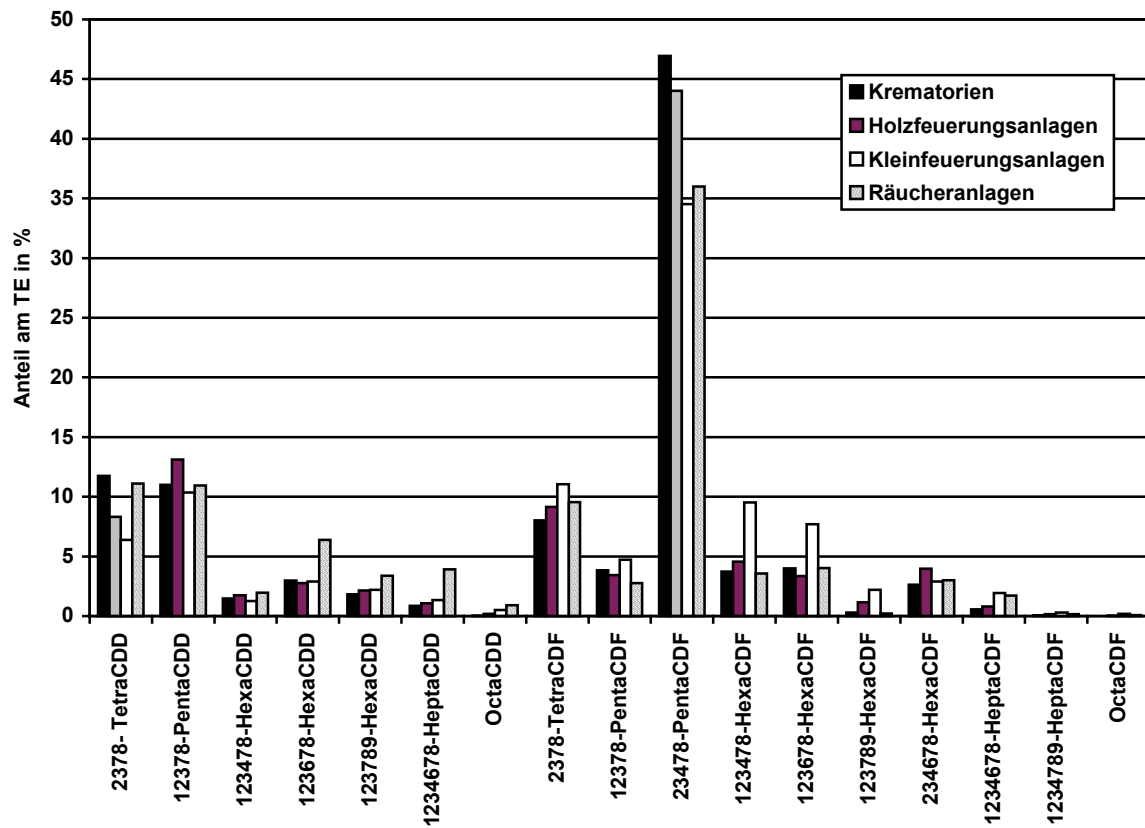
Relative Kongenerenverteilung nach /29/

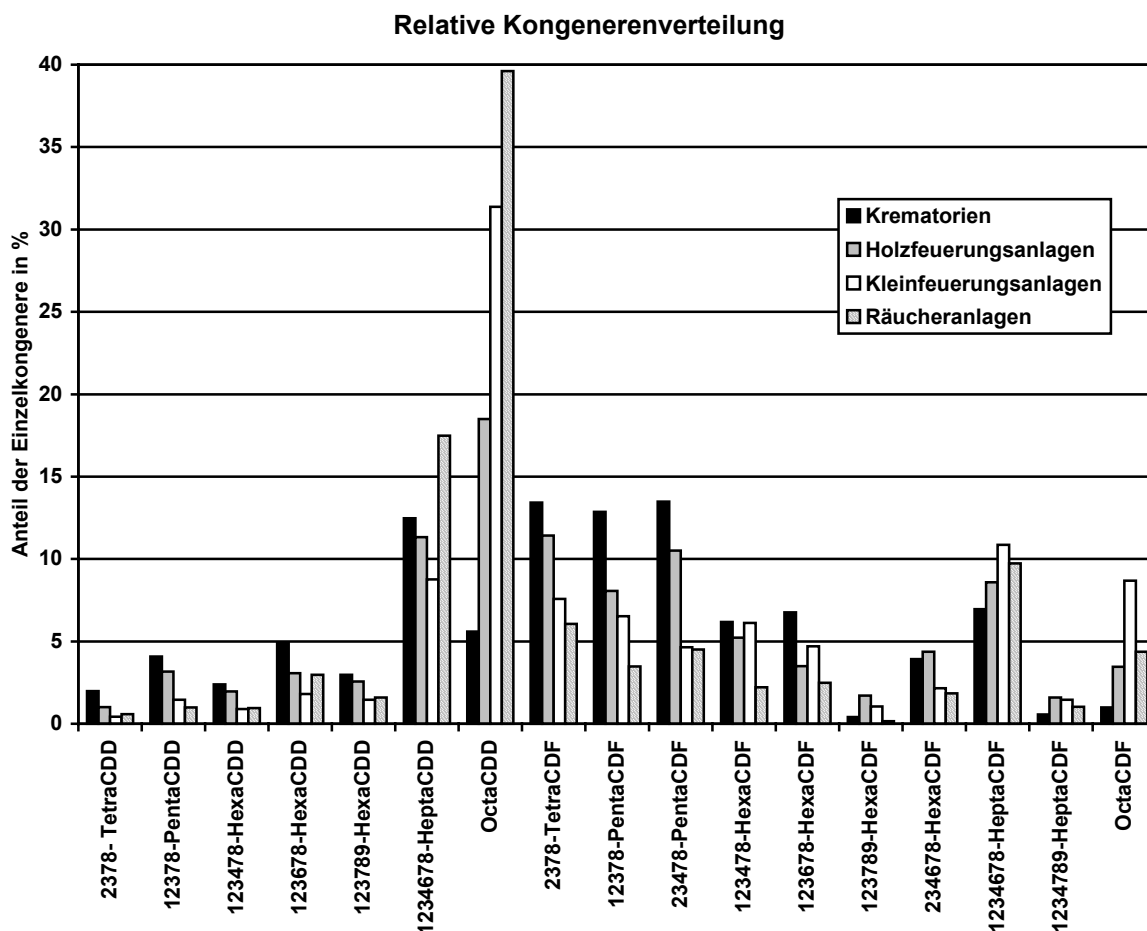


Relative Homologenverteilung



Kongeneranteil am Toxizitätsäquivalent





Anlagen zum Schmelzen von Nichteisenmetallen (Kupfer und Aluminium) zeigen ein recht einheitliches Bild der Kongenerenverteilung nach Hagenmaier /29/. Sie haben im Vergleich zu den o.g. Anlagen einen noch höheren Anteil an Furanen (r18).

Wie bei den o.g. Verbrennungsanlagen überwiegen die Anteile des 1,2,3,4,6,7,8-Heptadioxin und -furan (r6 bzw. r15).

Bei der Homologenverteilung für den Schachtofen (vor Sanierung) und die Aluschmelze zeigen sich wiederum die abnehmenden Anteile mit zunehmendem Chlorierungsgrad.

Dagegen besitzt die Homologenverteilung des Konverters zwei ausgeprägte Maxima für die Hexadioxine und Pentafurane (Form eines Doppeldaches).

Für die hier untersuchten Schmelzen liefern die 1,2,3,7,8- und 2,3,4,7,8-Pentafurane mit ca. 85% den Hauptanteil am TE.

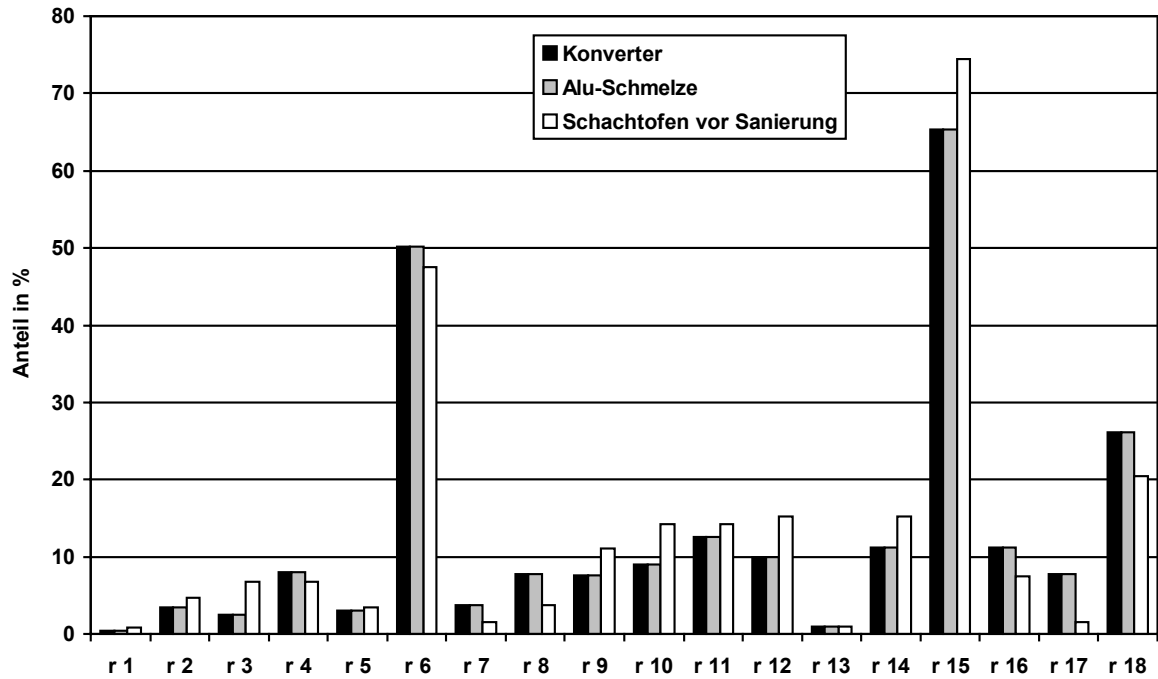
In der Verteilung der Einzelkongenere bezogen auf die Summe der Kongeneren wird die Bedeutung der Furane ebenfalls unterstrichen.

Für den Schachtofen wurde der Zustand vor und nach der Sanierung dokumentiert.

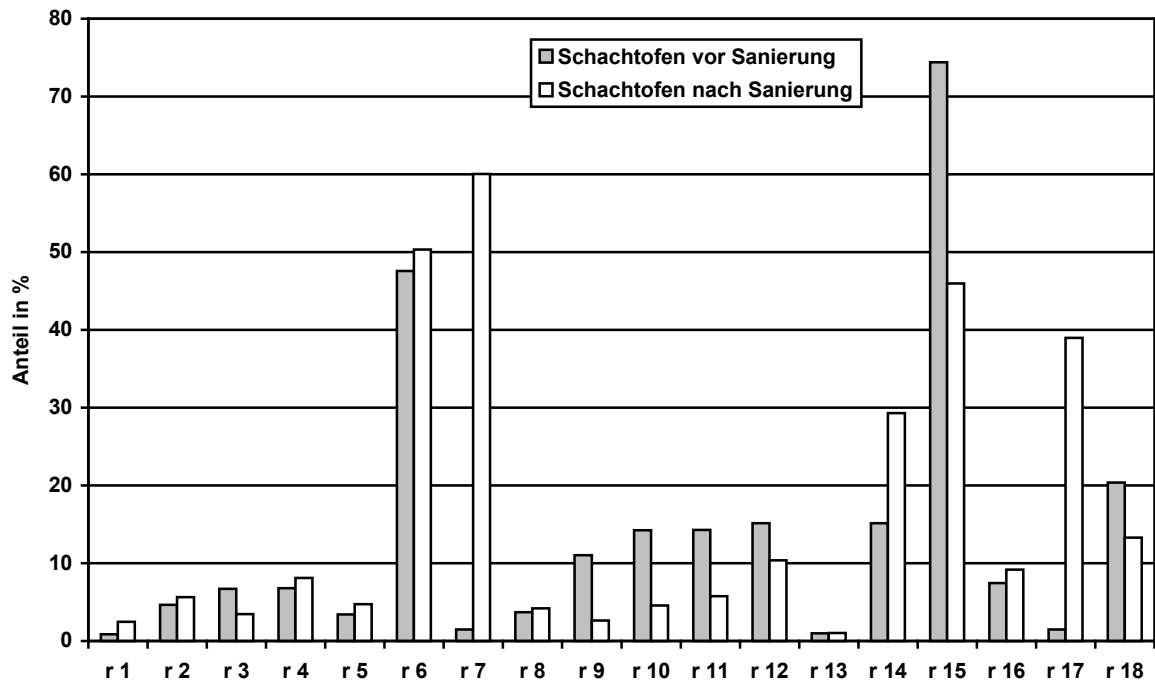
Auffällig ist die Verschiebung der Homologen- bzw. Kongenerenverteilung von den niedrig- zu den höherchlorierten Dioxinen/Furanen sowie die Zunahme des Anteils der Furane an der Summe Dioxine/Furane.

Diese Tatsache stützt die Annahme, daß bei der neuen Anlage ein anderer Bildungsmechanismus vorliegt.

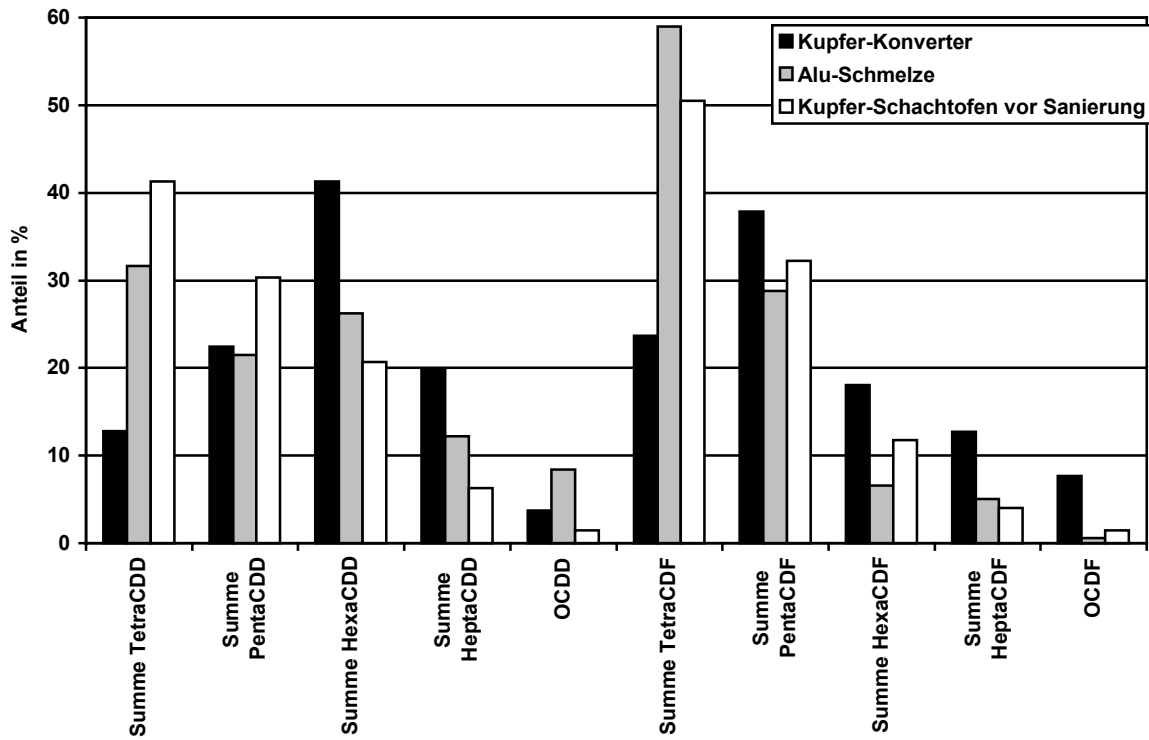
Relative Kongenerenverteilung nach /29/



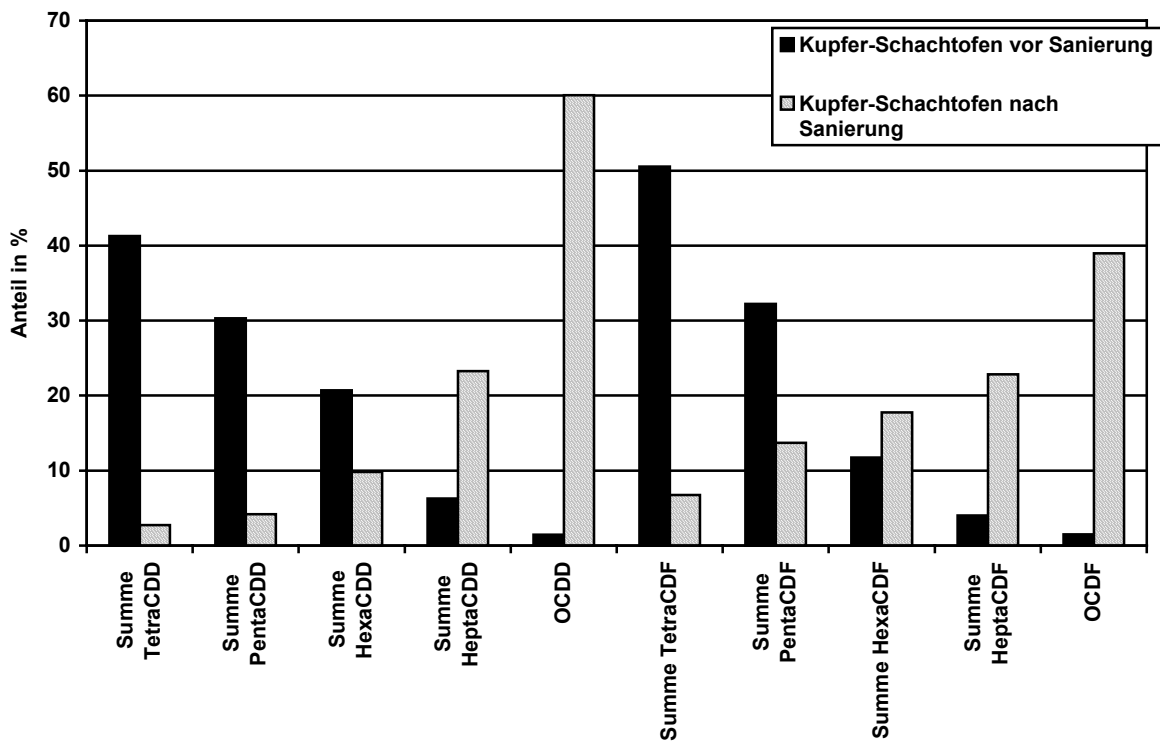
Relative Kongenerenverteilung nach /29/



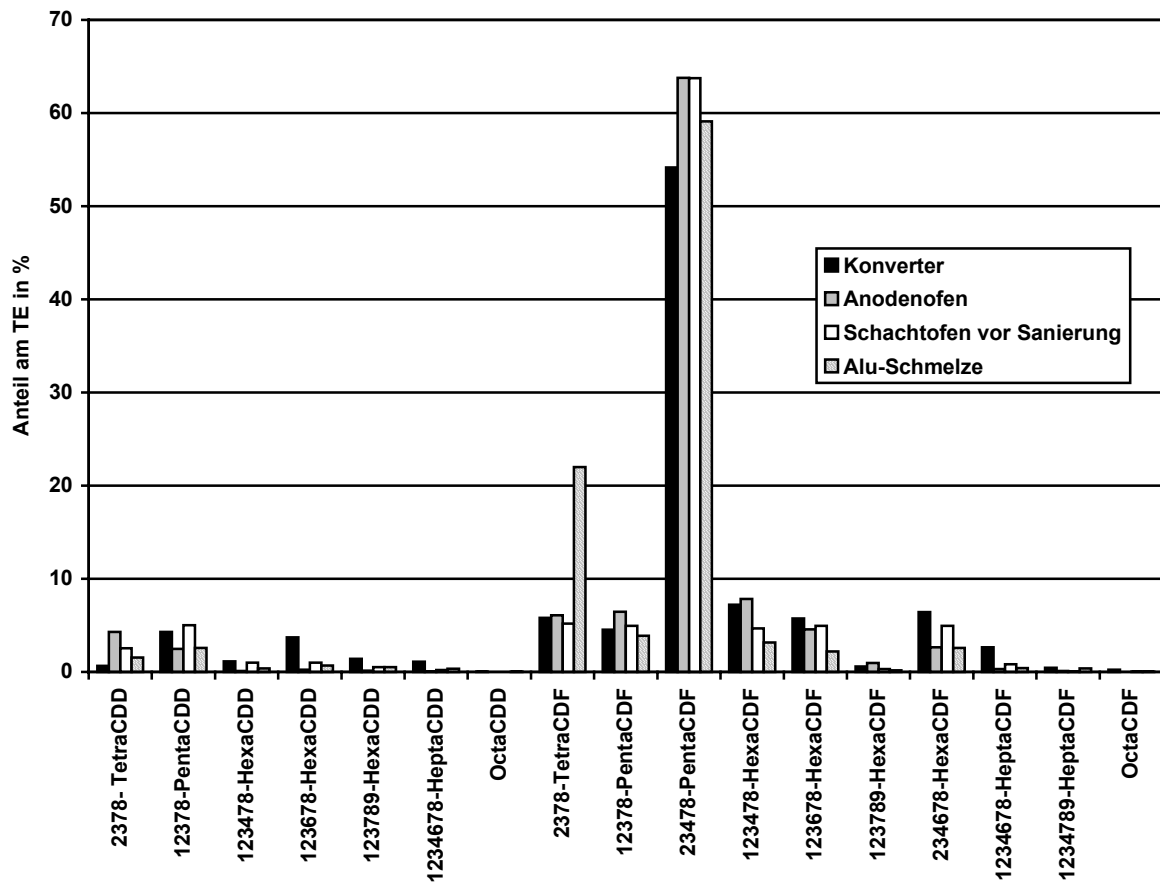
Relative Homologenverteilung



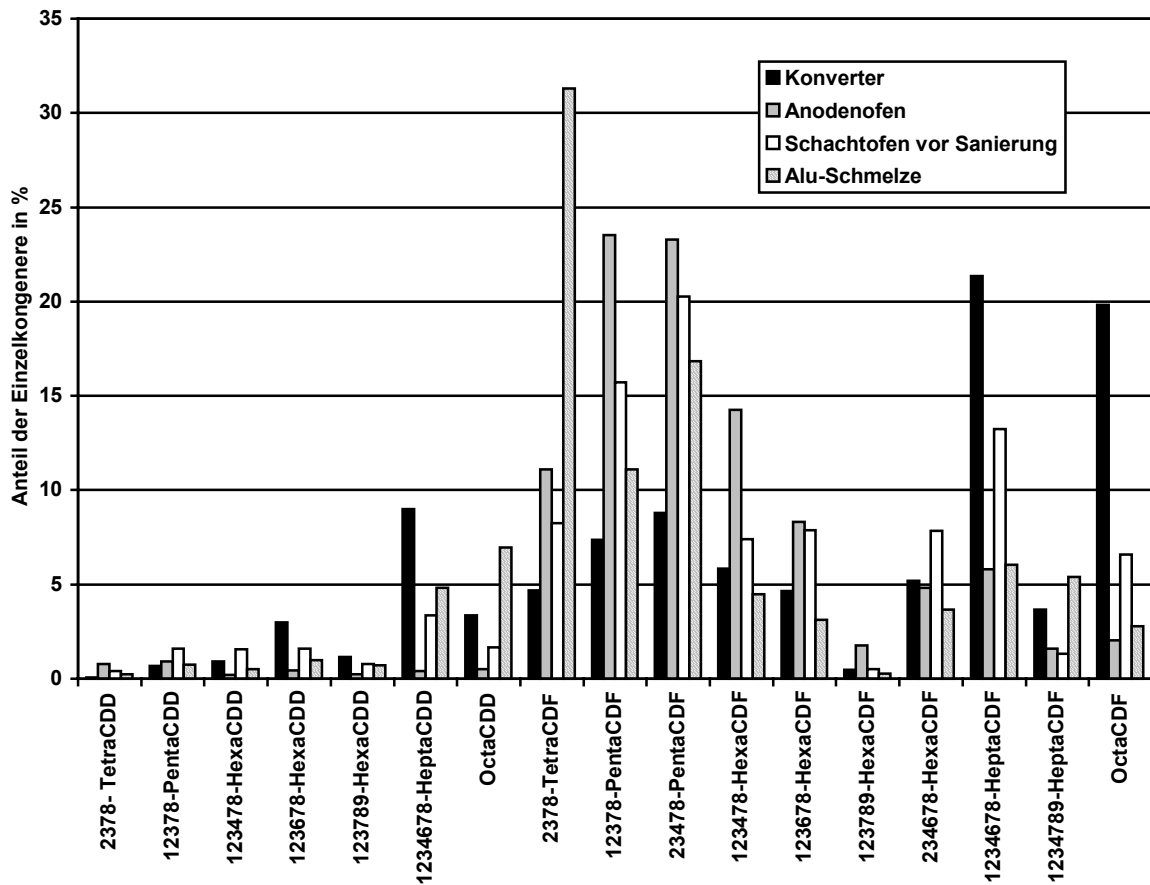
Relative Homologenverteilung



Kongenerenanteil am Toxizitätsäquivalent

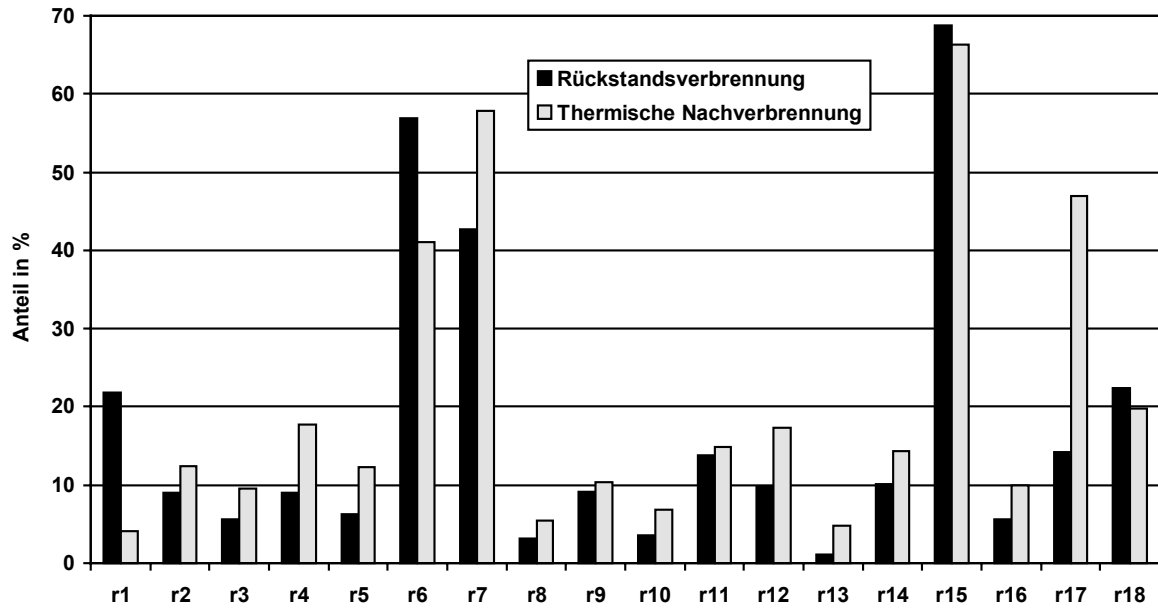


Relative Kongenerenverteilung

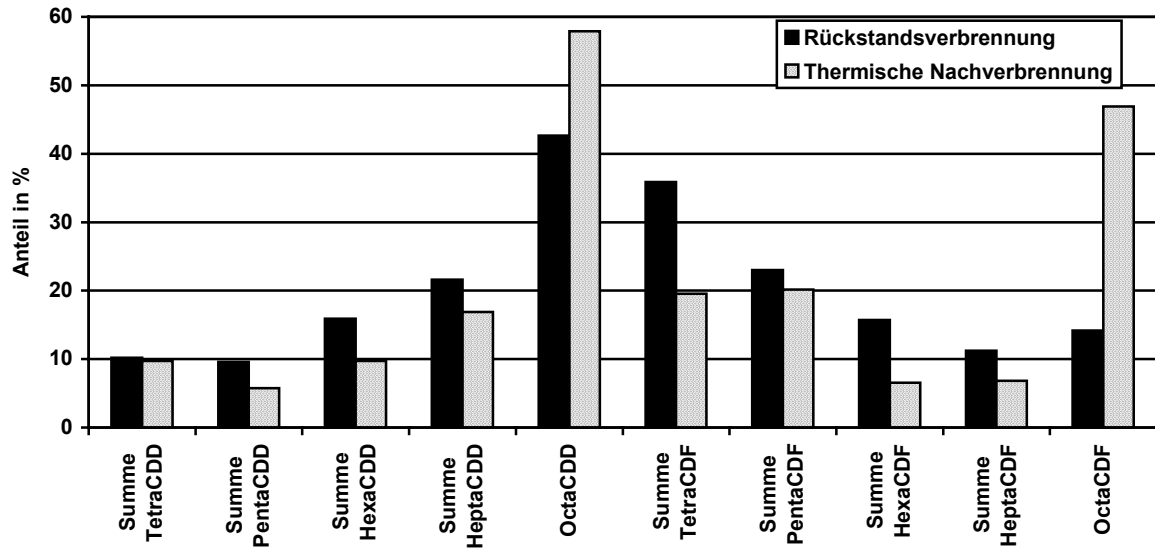


Die untersuchte Anlage zur **Verbrennung flüssiger und gasförmiger organischer Stoffe** und die **thermische Nachverbrennung in einer Tapetenbeschichtung** zeigen ähnliche Kongeneren- und Homologenverteilungen. Bei beiden Anlagen besitzen die Furane einen Anteil von 80 % an der Summe der Dioxine /Furane. Die Homologenverteilung ist spitzdachförmig ausgeprägt mit einem Maximum für die Octadioxine. Die thermische Nachverbrennung hat hiervon abweichend ein weiteres Maximum für die Octa-furane. Auffällig im Vergleich zu anderen Anlagen ist bei der Rückstandsverbrennungsanlage der hohe Anteil des 2,3,7,8-Tetradoxins am Toxizitätsäquivalent.

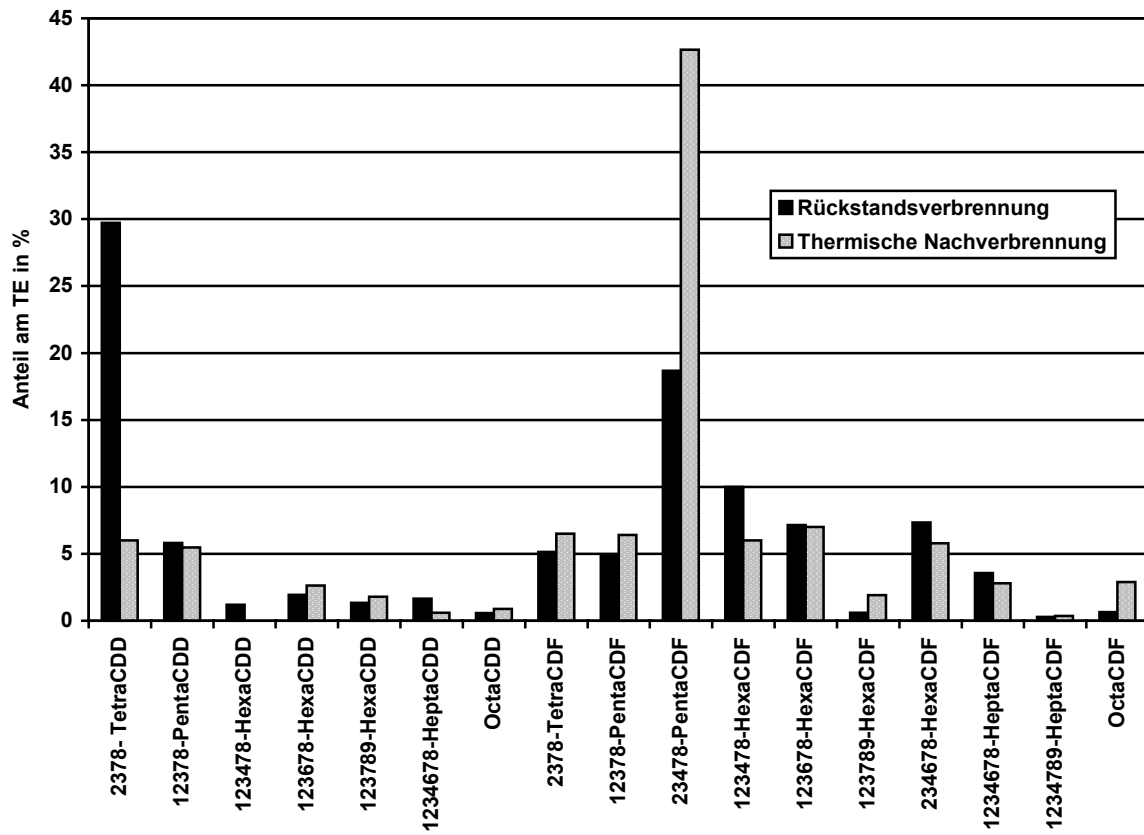
Relative Kongenerenverteilung nach /29/

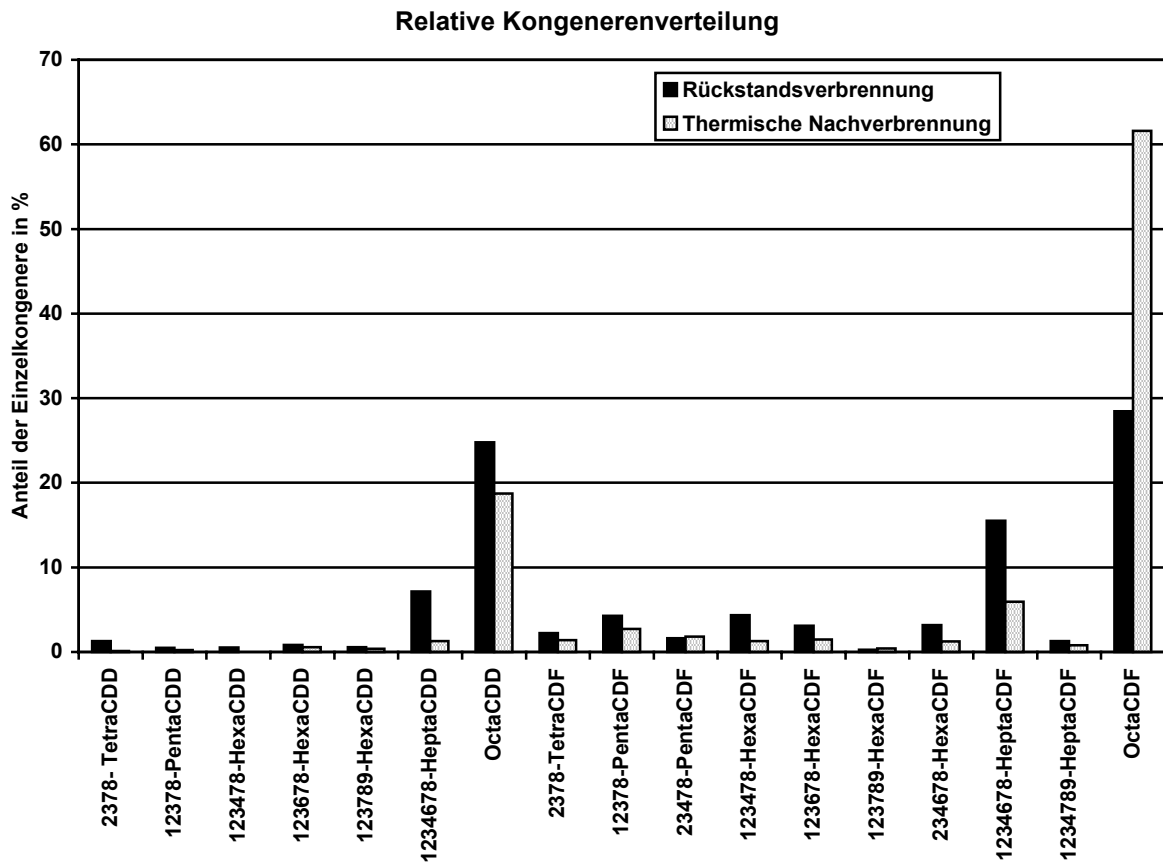


Relative Homologenverteilung

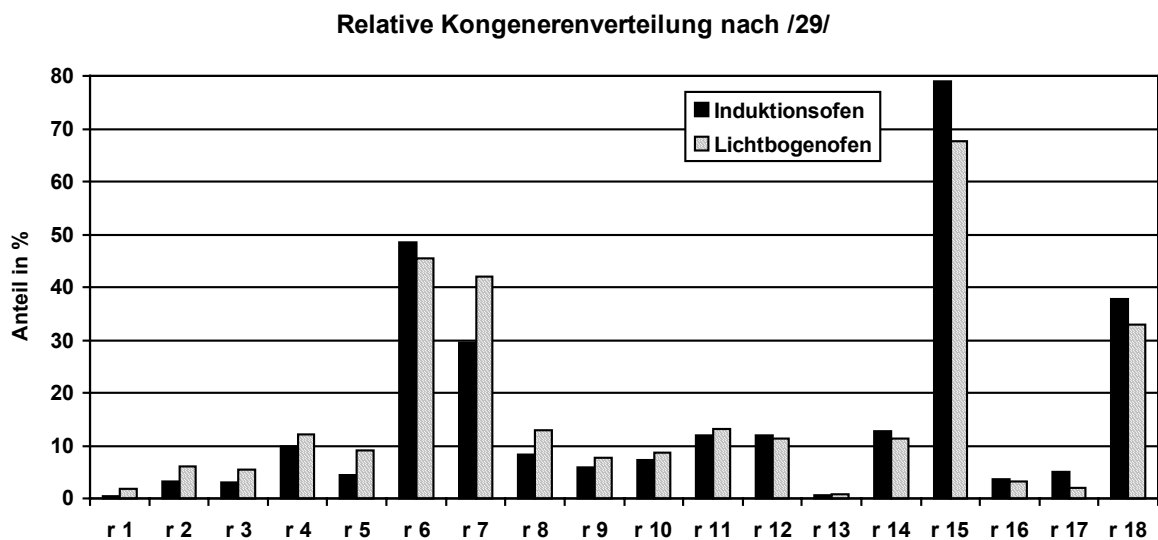


Kongenerenanteil am Toxizitätsäquivalent

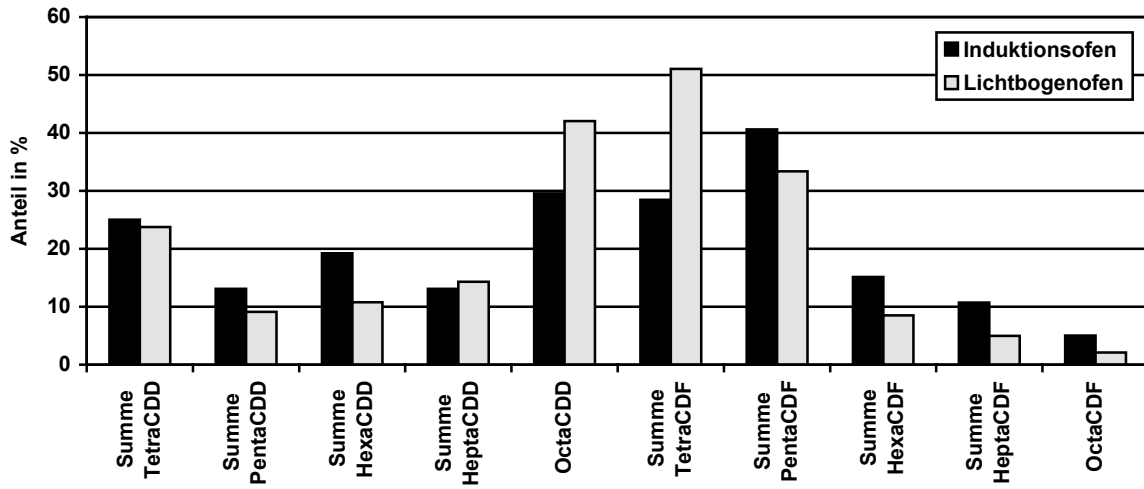




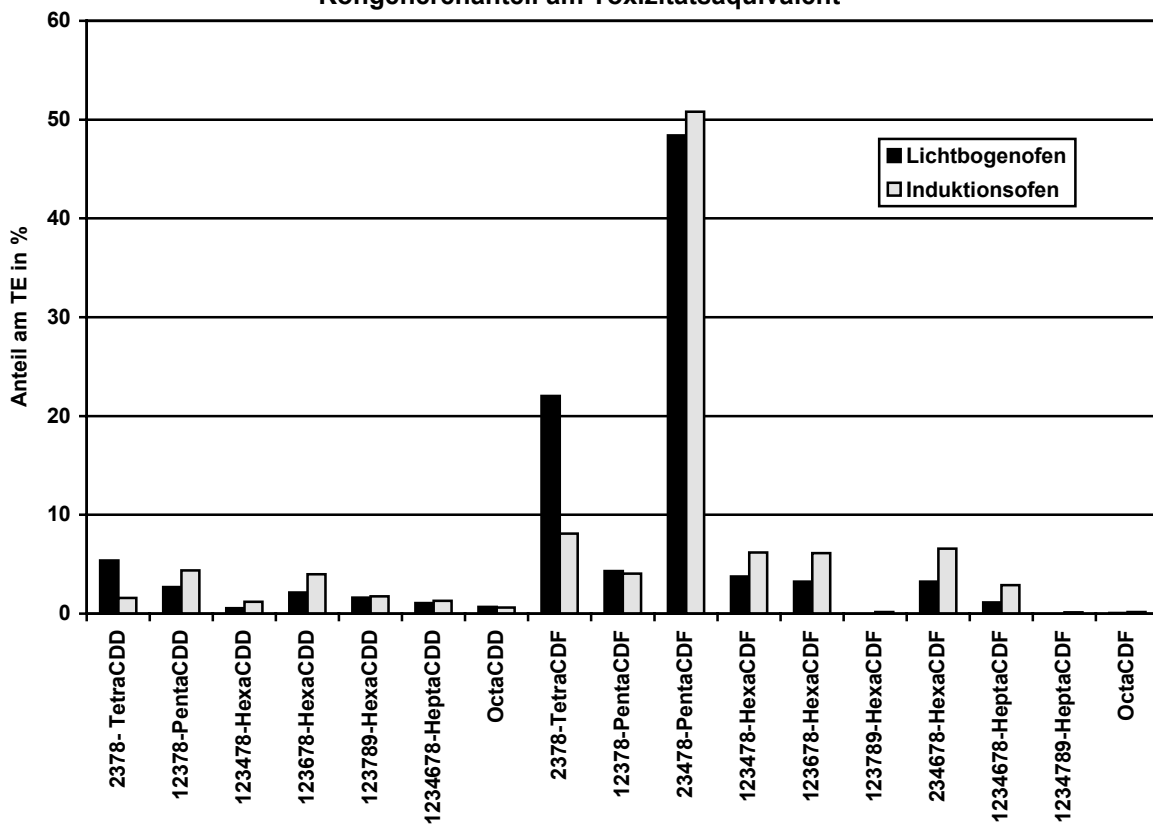
Lichtbogen- und Induktionsöfen besitzen Ähnlichkeiten in den Kongenerenverteilungen und einen Furananteil von ca. 65 % an der Summe der Dioxine/Furane. Bei der Homologenverteilung der Dioxine überwiegen die Octadioxine; die Homologen der Furane nehmen wiederum tendenziell mit zunehmendem Chlorierungsgrad ab.

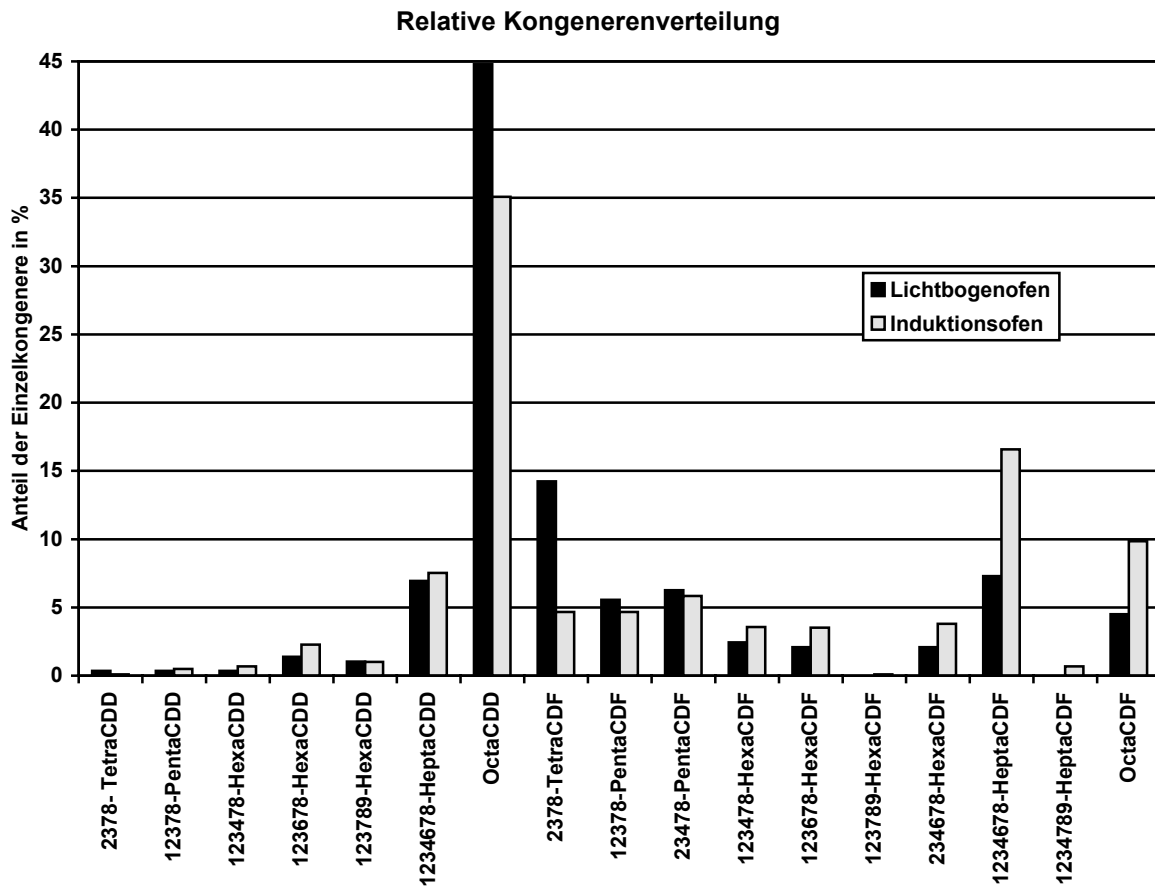


Relative Homologenverteilung



Kongenerenanteil am Toxizitätsäquivalent

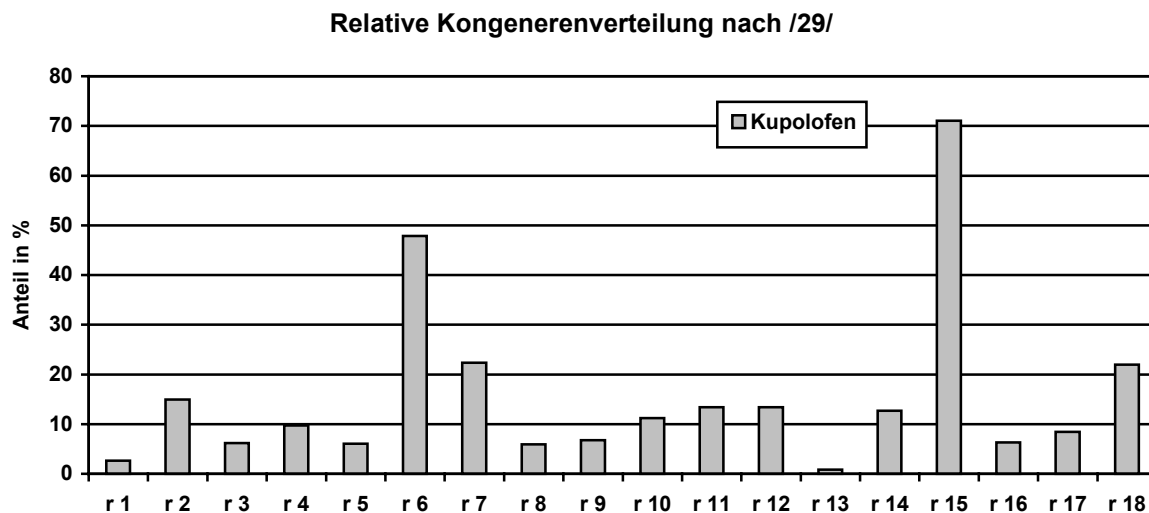


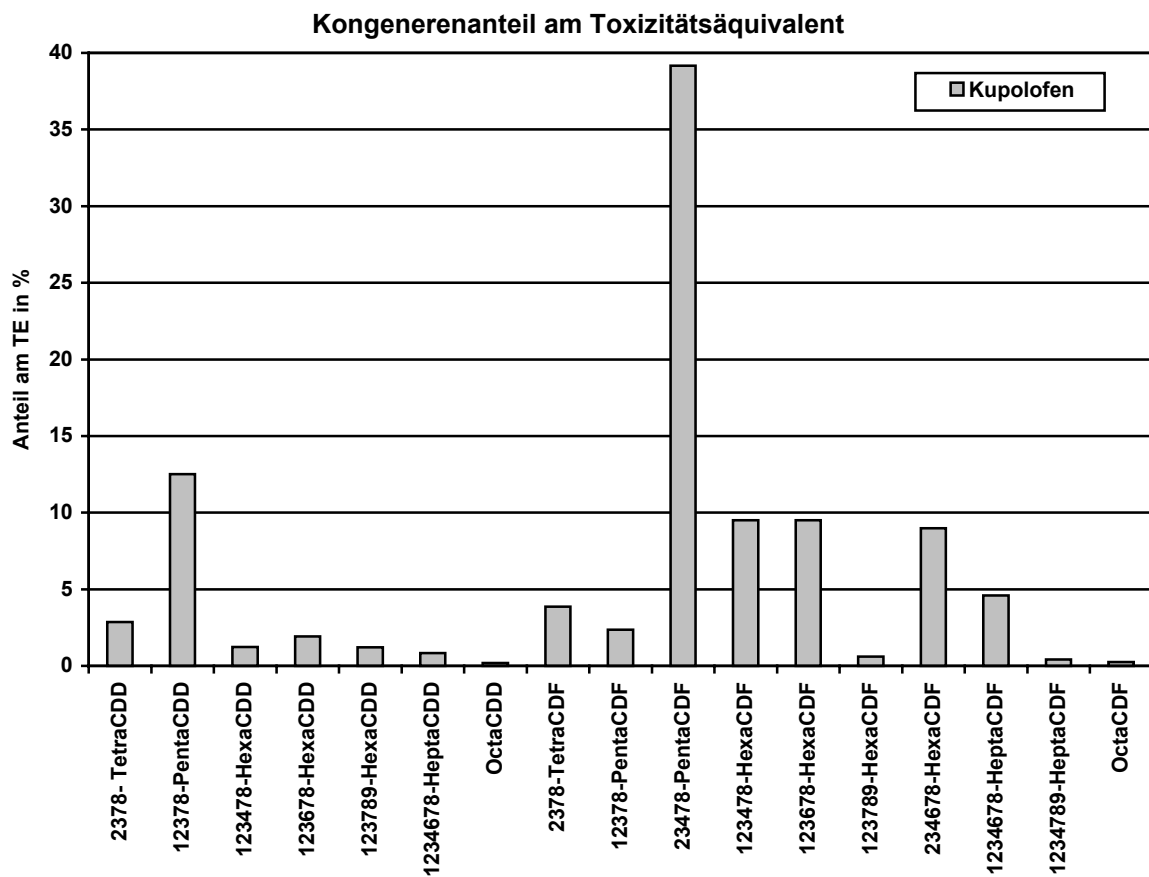
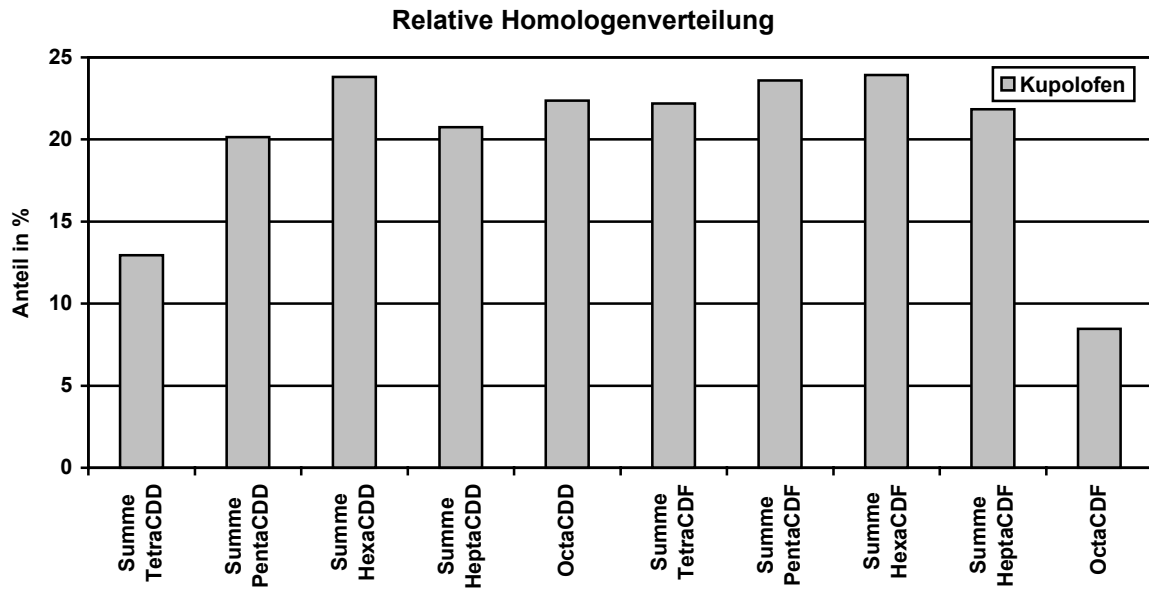


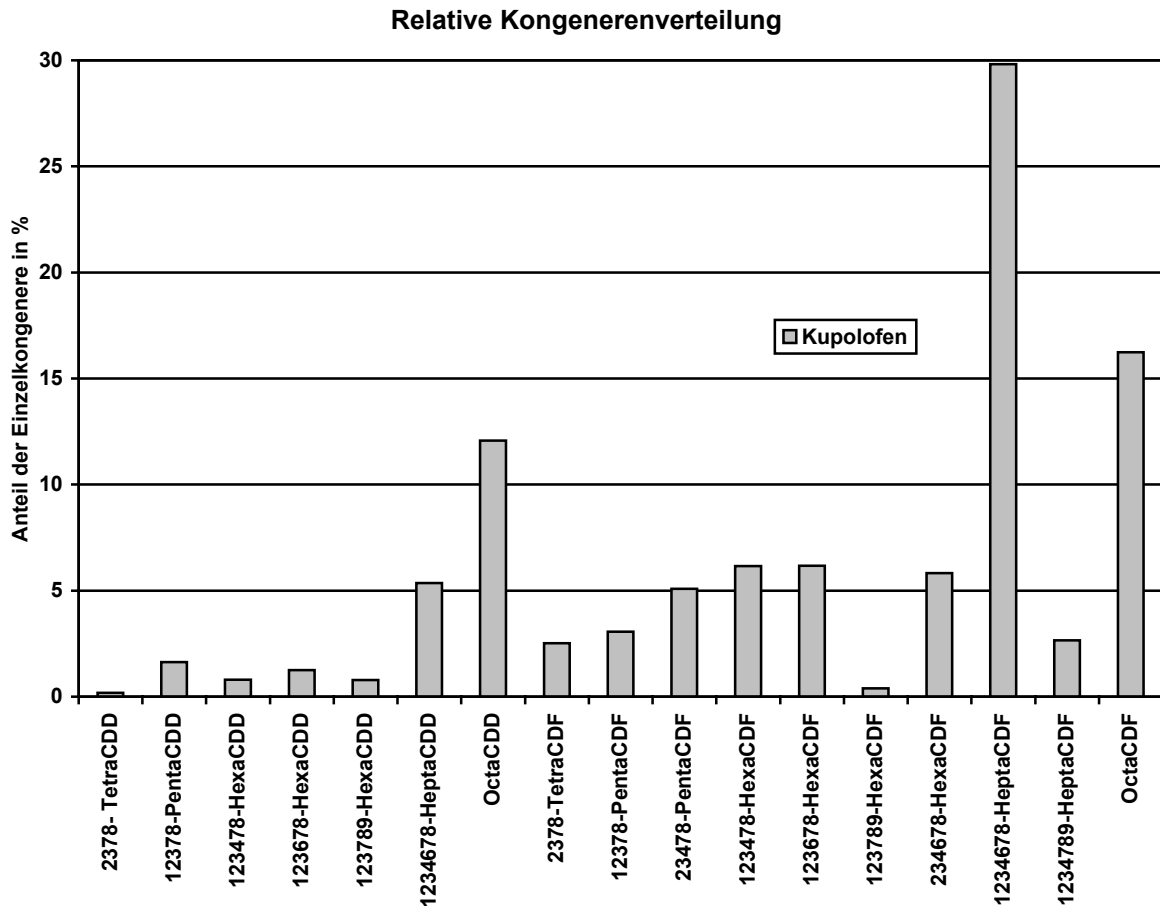
Beim **Kupolofen** überwiegen in der Kongenerenverteilung die höherchlorierten Dioxine und Furane sowie ein Anteil an Furanen von 80 % (r18).

Die Homologenverteilung weicht von der anderer Anlagen völlig ab. Bis auf die Tetradioxine und die Octafurane mit Anteilen von ca. 10 % liegen die Anteile der übrigen Homologengruppen bei 20 %.

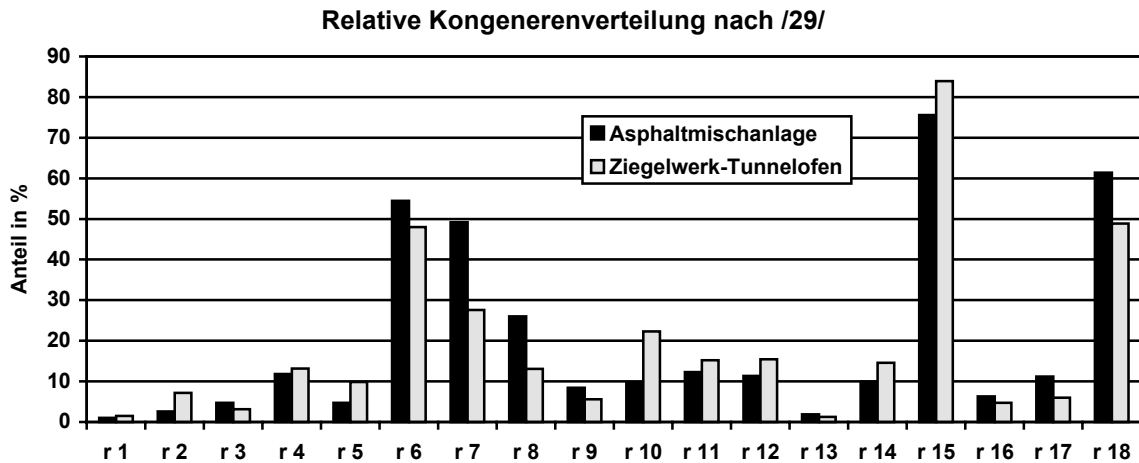
Zu diesem Anlagentyp liegen bisher nur Ergebnisse von einer Anlage vor; Messergebnisse einer zweiten, modernen Anlage stehen noch aus, um diese Aussagen zu bestätigen.



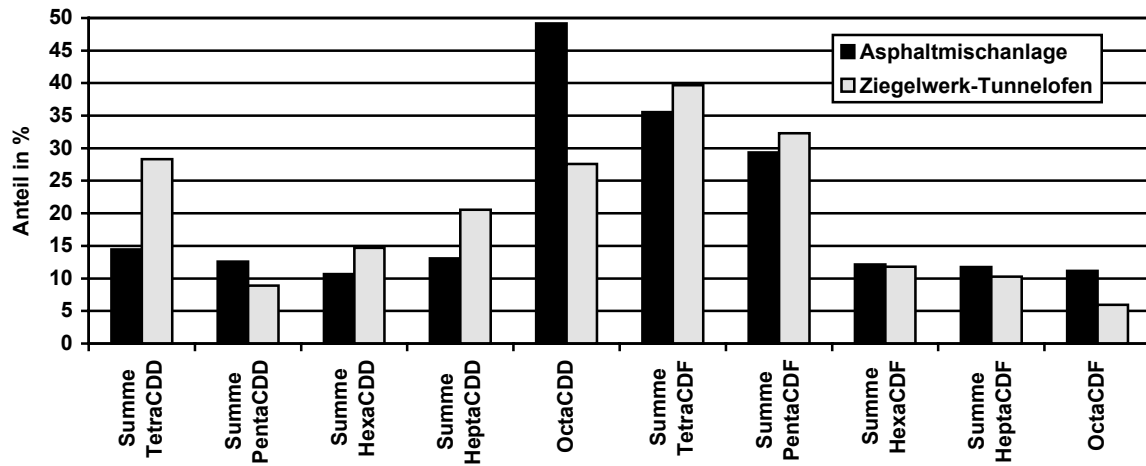




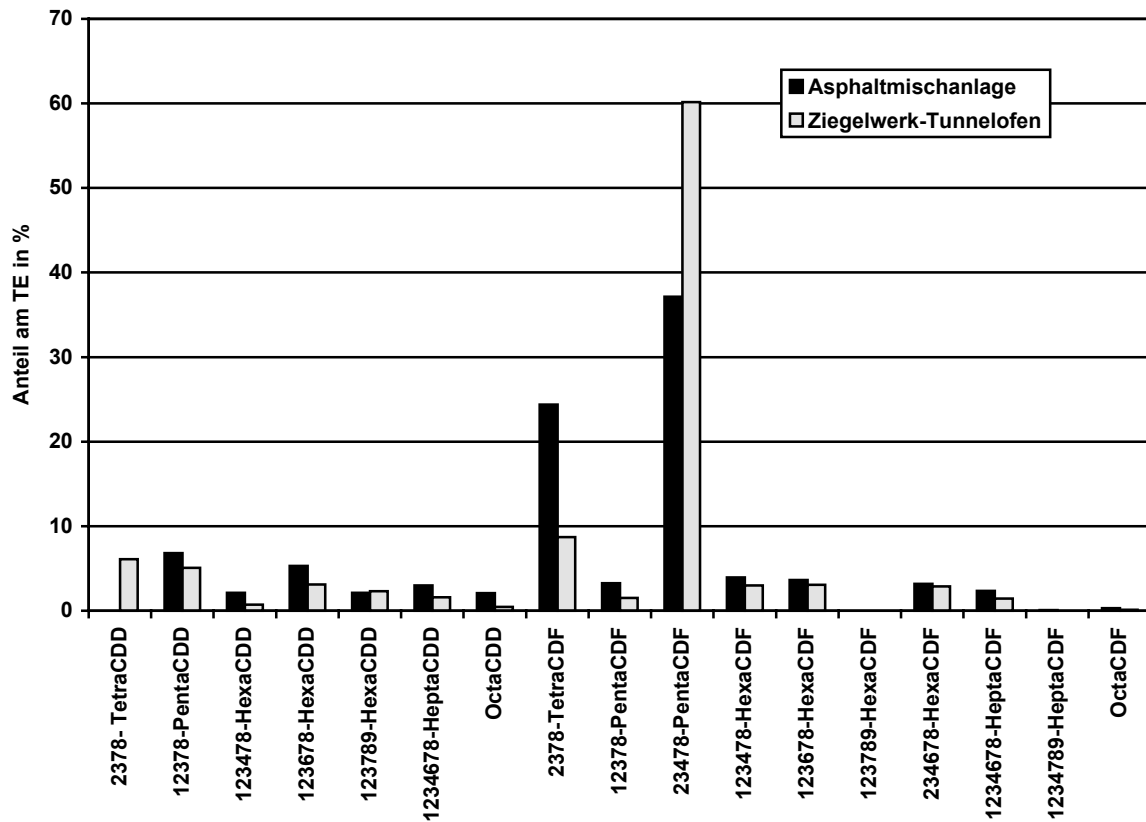
Im folgenden sind die Kongeneren- und Homologenverteilung für eine **Asphaltmischanlage** und einen **Tunnelofen in einem Ziegelwerk** aus dem Bereich der Baustoffindustrie dargestellt. Das Verhältnis von Dioxinen und Furanen (r18) ist für diese Anlagen recht ausgeglichen (zwischen 50 und 60%). In der Kongenerenverteilung nach Hagenmaier für die Dioxine dominieren das 1,2,3,4,6,7,8-Hepta- und die Octadioxine (r6, r7); bei den Furanen besteht ein deutliches Maximum für das 1,2,3,4,6,7,8-Heptafuran (r15). Die Homologenverteilung zeigt die für die Furane schon bei anderen Anlagen beobachtete Abnahme der Anteile von den Tetra- hin zu den Octafuranen.



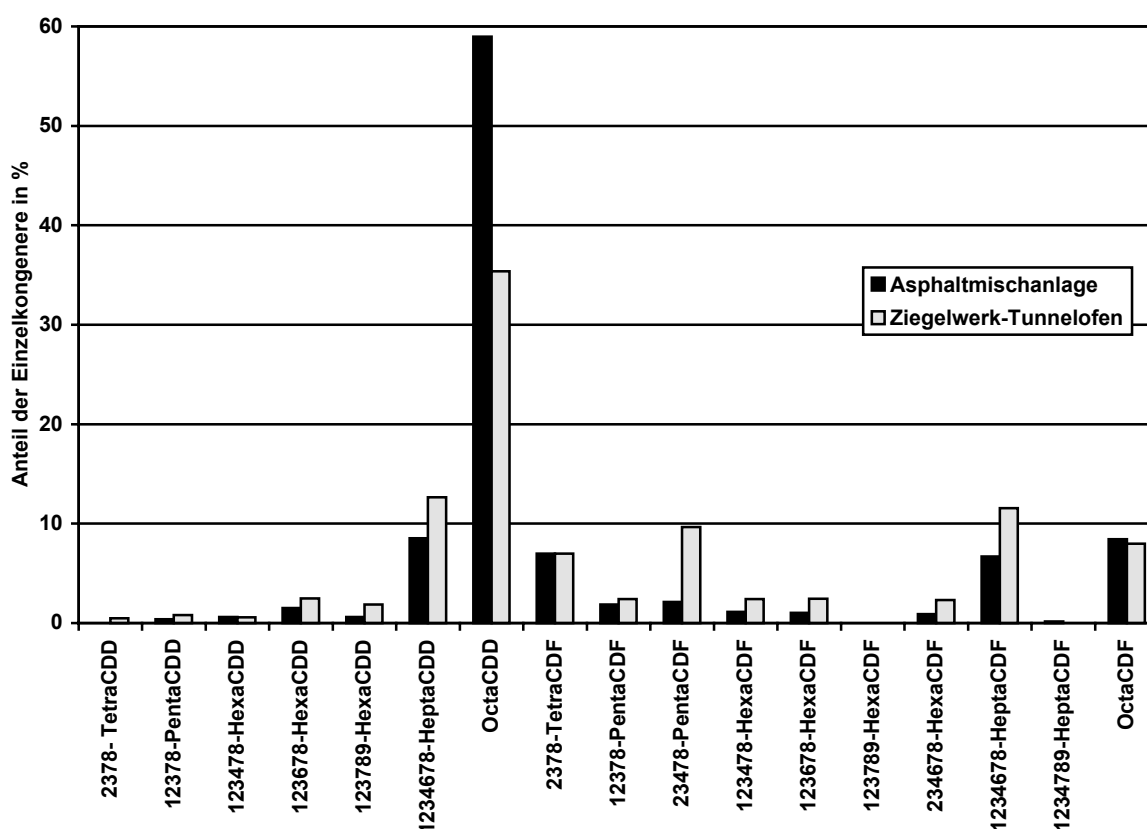
Relative Homologenverteilung



Kongenerenanteil am Toxizitätsäquivalent



Relative Kongenerenverteilung



Zusammenfassend lassen sich folgende erste Schlußfolgerungen ableiten :
Für die meisten der untersuchten Anlagen überwiegen die Furane anteilmäßig deutlich gegenüber den Dioxinen.
Lediglich bei den Krematorien haben die Dioxine einen etwas höheren Anteil.

In der nach Hagenmaier gewichteten Kongenerenverteilung /29/ haben die Kongeneren 1,2,3,4,6,7,8 Heptafuran (r15) und 1,2,3,4,6,7,8 Heptadioxin (r6) mit Abstand die höchsten Anteile, gefolgt von den Octadioxinen (r7).
Die Anteile der anderen Dioxinkongeneren liegen i.a. um 5 % und der Furankongeneren um 10 %.

Für fast alle Anlagen ist in der Homologenverteilung der Furane eine anteilige Abnahme mit zunehmendem Chlorierungsgrad kennzeichnend.

Abweichungen hiervon treten für den Schachtofen nach der Sanierung (umgekehrte Tendenz) , beim Kupolofen und der thermischen Nachverbrennung auf.

Die Homologenverteilung der Dioxine der einzelnen Anlagen ist dagegen sehr unterschiedlich. Beim Schachtofen (vor der Sanierung) , der Alu-Schmelze und bei den Krematorien erfolgt eine starke Abnahme der Anteile der Homologengruppen. Diese Tendenz kehrt sich für den Schachtofen nach der Sanierung um.

Für die Kleinf Feuerungs- und Holzfeuerungsanlagen ist diese Tendenz nur geringfügig ausgeprägt.

Die Homologenverteilung der Dioxine von Induktions- und Lichtbogenofen sowie Asphaltmischanlage und Tunnelofen durchlaufen ausgehend von den Tetradioxinen ein Minimum für die Penta/Hexadioxine und nehmen dann bis zu den Octadioxinen wieder zu.
Für die Rückstandsverbrennungsanlage und die thermische Nachverbrennung nehmen die Dioxin-Homologen mit steigendem Chlorierungsgrad zu.

6.4 „Dioxinähnliche“ PCB

Der Kenntnisstand zu PCB's , für die ebenfalls Toxizitätsäquivalenzfaktoren vorliegen, ist bisher sehr lückenhaft /38/.

Im Rahmen des Dioxinmeßprogrammes wurden hierzu erste Erkenntnisse gewonnen.

PCB TEF	77	105	114	118	123	126	156	157	167	169	170	180	189
	0,0005	0,0001	0,0005	0,0001	0,0001	0,1	0,0005	0,0005	0,00001	0,01	0,0001	0,00001	0,0001
Anlagentyp	durchschnittliche PCB-Konzentration in ng/m³												
Sekundärkupfer-Konverter	1,393	3,270	0,747	7,086	0,846	1,188	1,647	0,606	1,941	0,472	4,308	3,384	1,287
Induktionsofen (Eisen)	0,110	0,156	< 0,011	0,571	0,040	0,015	0,042	< 0,011	0,052	0,005	0,167	0,467	0,034
Lichtbogenofen (Eisen)	0,052	0,123	< 0,012	0,724	0,070	0,010	0,069	< 0,012	0,052	< 0,006	0,255	0,590	<0,016
Feuerverzinkungsanlage	0,248	0,081	< 0,020	0,600	0,083	0,021	0,089	< 0,020	0,089	< 0,010	0,231	0,551	<0,020
Ziegelwerk-Tunnelofen	0,248	0,309	0,023	1,831	0,185	0,012	0,061	0,023	0,177	0,013	0,514	1,319	<0,023
Asphaltemischanlage	0,133	0,804	0,128	5,053	0,743	0,013	0,292	0,060	0,222	< 0,007	0,953	2,079	0,053
Krematorium B (Reingas)	0,428	0,279	0,059	0,649	0,074	0,142	0,166	0,066	0,174	0,029	0,390	0,608	<0,017
Krematorium B (Rohgas)	0,556	0,251	0,061	0,948	0,225	0,261	0,244	0,120	0,314	0,072	0,711	0,946	<0,062
Krematorium C (Reingas)	0,069	0,050	0,012	0,176	0,019	0,025	0,041	0,012	0,046	0,007	0,093	0,165	<0,01
Klinikmüllverbrennung	0,579	0,290	0,093	0,806	0,135	0,337	0,593	0,041	0,260	0,071	1,460	2,585	0,116
Abfallholzverbrennung	0,009	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	0,07	n.b.	n.b.	n.b.	0,01	n.b.	4,140	n.b.
Feuerungsanlage Braunkohle/Spanplatten	2,013	3,496	0,369	7,513	0,414	0,052	0,382	0,054	0,473	0,011	1,731	2,363	0,105
Feuerungsanlage Braunkohle	< 0,015	n.b.	0,079	0,223	< 0,016	< 0,014	0,043	< 0,019	0,022	< 0,020	0,127	0,248	<0,030
Kleinfeuerungsanlage Braunkohle	0,400	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	0,070	n.b.	n.b.	n.b.	0,180	n.b.	0,550	n.b.

Tabelle 6.4-1 : „Dioxinähnliche“ PCB-Emissionen verschiedener Anlagen

Um das Risiko dieser Emissionen abzuschätzen, wurden die Toxizitätsäquivalente der PCB auf der Basis der Toxizitätsäquivalenzfaktoren (TEF) nach WHO-Methode /31/ bestimmt und mit den TE-Werten für Dioxine/Furane der Anlagen verglichen.

Anlagentyp	PCB	PCDD/F	PCB/
	pg TE (WHO)/m ³ excl. NWG	pg I-TE/m ³ excl. NWG	PCDD/F %
Sekundärkupfer-Konverter	127,4	571,0	22
Induktionsofen (Eisen)	1,7	4,3	40
Lichtbogenofen (Eisen)	1,2	6,3	19
Feuerverzinkungsanlage	2,4	33,7	7
Ziegelwerk, Tunnelofen	1,8	8,2	22
Asphaltmischanlage	2,4	2,2	107
Krematorium B (Reingas)	15,0	564,0	3
Krematorium B (Rohgas)	27,5	1818,0	2
Krematorium C (Reingas)	2,7	122,7	2
Klinikmüllverbrennung	35,5	970,0	4
Abfallholzverbrennung	7,1	1330,0	1
Feuerungsanlage Braunkohle/Holz	8,1	296,0	3
Feuerungsanlage Braunkohle	0,1	2,8	3
Kleinfeuerungsanlage Braunkohle	9,0	17,6	51

Tabelle 6.4-2 : Vergleich der PCB und PCDD/F Emissionen für verschiedene Anlagen

Beim Vergleich von PCB- und PCDD/F-Emissionen ist festzustellen, daß mit Ausnahme der Asphaltmischanlage die PCB's kleinere TE-Werte ergeben als die PCDD/F.

Das Verhältnis von PCB's (in TE) zu PCDD/F (I-TE) liegt für Feuerungsanlagen für Braunkohle und Abfallholz sowie für Krematorien und die Anlage zur Klinikmüllverbrennung zwischen 2 und 4 %, bei den Schmelzanlagen für Sekundärkupfer bzw. Eisen zwischen 20 und 40 %, bei der Kleinfeuerungsanlage (Hausbrand) bei 50 % und der Asphaltmischanlage bei 100 %.

Beim Krematorium B ist die Minderung der PCB-Konzentration durch die Abgasreinigung (Zyklon mit nachgeschaltetem filternden Abscheider) erkennbar.

Die Kongenerenverteilungen der PCB für die verschiedenen Anlagen sind im Anhang Anlage 3-3 bis 33-3 dargestellt.

Grundsätzlich bleibt festzustellen, daß nach jetzigem Erkenntnisstand bei einigen Anlagen die PCB durchaus nicht vernachlässigbare Anteile zum Toxizitätsäquivalent beitragen.

Zu diesem Problemkreis besteht weiterer Untersuchungsbedarf /38/.

6.5 Bewertung von Rückständen

Im Rahmen des Meßprogrammes wurden neben der Bestimmung der Emissionen bei der Mehrzahl der Anlagen auch Proben von anlagentypischen Rückständen genommen und hinsichtlich ihres Dioxin/Furan-Potentials untersucht. Eine zusammenfassende Darstellung der dabei gewonnenen Meßwerte vermittelt die Tabelle 6.5-1 .

Dabei wurden Gruppen mit PCDD/F > 1000 ng(I-TE)/kg TS ; 1000 100 und < 100 ng (I-TE)/ kg TS gebildet.

Anlage	Art der Rückstände	PCDD/F-Konzentration ng(I-TE)/kg TS (gerundet)	2,3,7,8-TCDD-Konzentration ng/kg TS
Holzfeuerung D	Filterstaub Rostasche	61.412	1.023
		3	n.n.
		107	10
		133	11
Krematorium A	Ofenstaub Grobstaub	0,3	n.n.
		1.016	66
	Feinstaub	926	91
		2.405	93
Krematorium B	Grobstaub	6.886	872
		21.255	289
	Feinstaub	11.046	733
		30.883	4.213
Krematorium C	Grob- und Feinstaub (Gemisch)	7.426	630
		7.873	491
Krematorium D	Grobstaub Feinstaub	1.124	176
		1.696	194
		3.329	403
Krematorium E	Grob- und Feinstaub (Gemisch)	2.750	448
		9.734	931
Feuerverzinkung	Filterstaub	1.330	< 30
Sekundärkupferanlage Konverter	Konverteroxid Kühlerstaub Filterstaub	439	4
		974	6
		22	<1
Messingbolzengießerei	Filterstaub	888	26
		121	14
Sekundär-Aluminiumschmelze	Schlacke Drehrohfen Schlacke Schachtofen Filterstaub Zyklon	0,1	< 2,4
		6,7	< 0,9
		721	20
Lichtbogenofen	Filterstaub	455	10
Kupolofen	Schlamm aus Naßreinigung	115	4
Induktionsofen	Filterstaub	106	5
Schrottzerkleinerung (Rotormühle)	Schlamm aus Naßreinigung	186	7,8
Holzfeuerung A	Filterstaub	316	29
Holzfeuerung B	Filterstaub Schlacke	146	20
		< 9,5	n.n.
Anodenöfen	Filterstaub	67	< 1,6
Holzfeuerung C	Grobstaub Zyklon Ablagerung Ausbrennkammer	26	2
		9	n.n.
Heizwerk (Rohbraunkohle, Spanplattenreste)	Grobstaub Zyklon Rostasche	73	8,8
		0,6	< 0,2
Klinikmüllverbrennung	Asche	10	2

Tabelle 6.5-1 : PCDD/F-Gehalte in Rückständen der untersuchten Anlagen

Fortsetzung Tabelle 6.5-1

Anlage	Art der Rückstände	PCDD/F-Konzentration ng(I-TE)/kg TS	2,3,7,8-TCDD - Konzentration ng/kg TS
Kraftwerk	Naßasche	3	0,8
	Filterstaub	0,5	< 0,8
Tunnelofen Ziegelwerk	Abrieb Schältrommel	0,47	< 0,2
Asphaltmischwerk	Filterstaub	0,36	0,2
Räucherei A	Asche	< 0,003	< 0,2
	Waschwasser [ng (I-TE)/l]	0,019	0,01
Räucherei B	Asche	0,6	< 0,2
	Waschwasser [ng (I-TE)/l]	0,002	< 0,005
Dauerbrandofen (Lausitzer Braunkohlenbrikett [BB])	Asche	< 4,6	< 1,1
Dauerbrandofen (Mitteldeutsche BB, Additiv BB)	Asche	3	
Dauerbrandofen (Böhmische BB)	Asche	< 12	< 2,4

TS - Trockensubstanz
n.n. - nicht nachweisbar

Wie der Zusammenstellung zu entnehmen ist, weist der Filterstaub der Holzverbrennungsanlage D die höchste Konzentration mit 61.412 ng(I-TE)/kg TS auf. Auch die Abluftkonzentrationen an PCDD/F liegen mit Werten zwischen 0,51 und 2,95 ng (I-TE)/m³ bei durchschnittlich 20,4 Vol.-% Sauerstoff im Abgas sehr hoch. Zurückzuführen sind diese beachtlichen Gehalte in erster Linie auf ungünstige Verbrennungsbedingungen in Verbindung mit der Art des verwendeten Brennstoffes. Es kam Bau- und Abbruchholz von Baracken, Einrichtungsgegenstände, gestrichene und beschichtete Spanplatten und Altholz von Kühltürmen eines chemischen Großbetriebes zum Einsatz. Die Anlage, die ursprünglich einem anderen Zweck diente (Kokstrocknung), wurde zwischenzeitlich stillgelegt.

Ebenfalls sehr hohe PCDD/F Konzentrationen, die zwischen den einzelnen Anlagen in weiten Grenzen variieren, wurden in den Filterstäuben aus Krematorien nachgewiesen. Dabei sind die Filterstäube des Krematoriums B mit Abstand am höchsten belastet. Die Anlage ist die einzige, bei der eine Überschreitung des nach § 35 der Gefahrstoffverordnung /34/ geltenden Grenzwertes von 2.000 ng/kg für das 2,3,7,8-Tetradibenzo-p-dioxin festgestellt wurde.

Die Tabelle 6.5-1 enthält ergänzend zu den Ergebnissen des Dioxin-Meßprogramms auch solche Werte, die im Zusammenhang mit der abfallrechtlichen Bewertung von Krematoriumstäuben angefallen sind. Im Ergebnis dieser Untersuchungen wurde für Sachsen-Anhalt per Erlaß /32/ geregelt, daß die Entsorgung von Filterstäuben aus Krematorien in Untertagedeponien zu erfolgen hat.

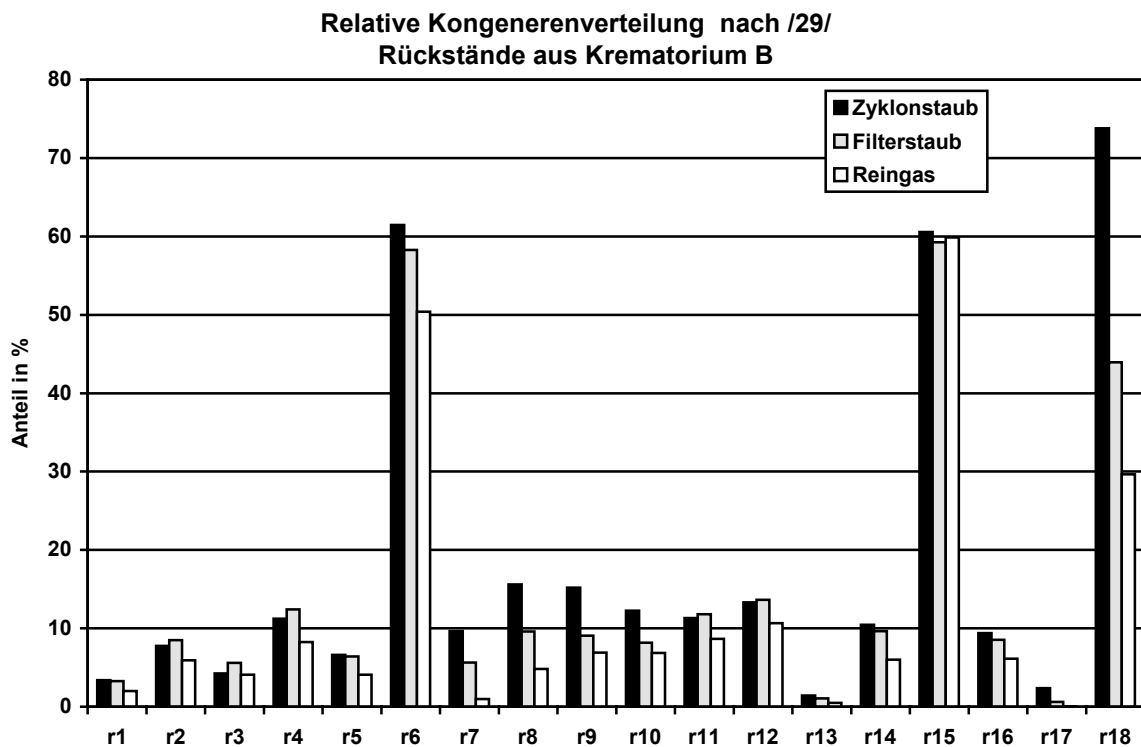
Alle Feuerbestattungsanlagen der untersuchten Krematorien entsprechen den Anforderungen der Richtlinie VDI 3891 /33/. Die Bildung von PCDD/F kann dadurch, wie auch die Konzentrationen im Abgas gezeigt haben, nicht verhindert werden. Es wird vermutet, daß auf dem Abgasweg hinter dem Einäscherungssofen eine Rückbildung von PCDD/F stattfindet (De-novo-Synthese). Die Meßwerte des Krematoriums A deuten darauf hin. Bedingt durch die Bauweise des Einäscherungssofens konnte dort Grobstaub (Ofenstaub) unmittelbar hinter der Nachverbrennungskammer entnommen werden. Der Gehalt an PCDD/F ist hier unbedeutend, während die Konzentrationen des Grobstaubes (Polyzyklon) und des Feinstaubes (filternder Abscheider) doch erheblich sind.

Eine Abschätzung des durchschnittlichen Gesamtmassenstromes an PCDD/F für das Krematorium ergibt einen Wert von 3,5 µg/h. Davon entfallen 0,5 µg/h (14 %) auf das Abgas und 3 µg/h (86 %) auf die Filterstäube. Bei der Abschätzung wird vorausgesetzt, daß die Einäscherungsdauer eine Stunde beträgt und das während dieser Zeit ca. 400 g Filterstaub anfallen.

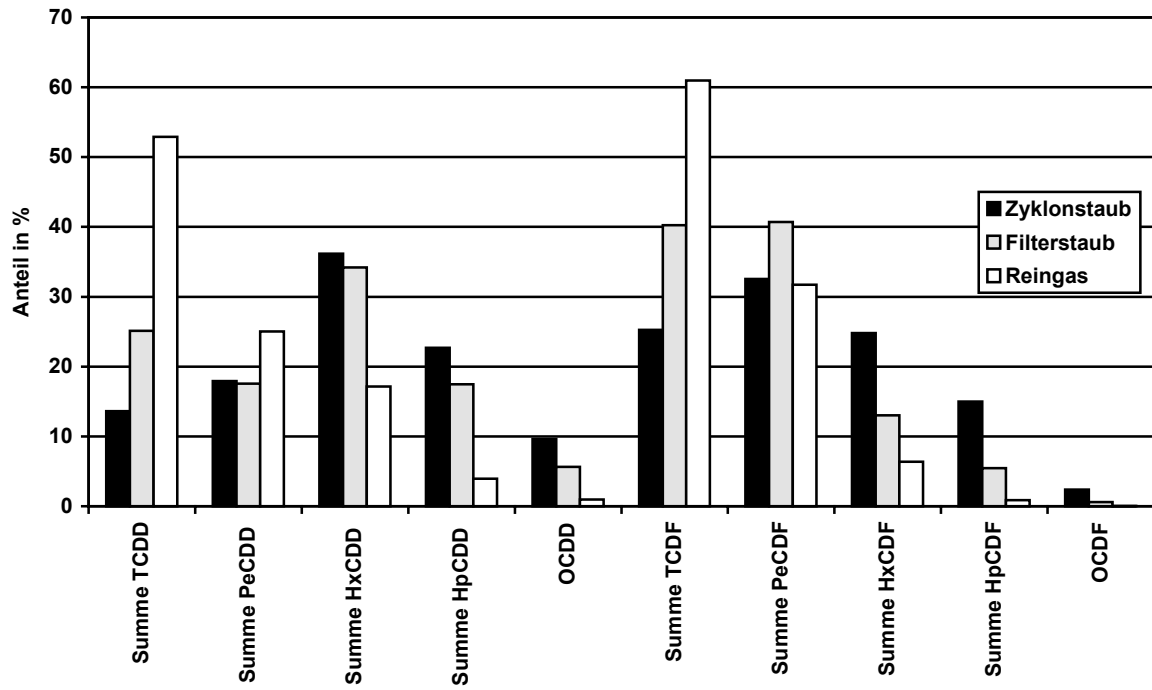
Da der Dioxingehalt der Urnenbefüllung wegen der thermischen Nachbehandlung (Ascheausbrand) vernachlässigt werden kann, zeigt sich, daß der Hauptanteil der freigesetzten PCDD/F im Filterstaub anfällt.

Für das **Krematorium B** wurden Zyklonstaub, Filterstaub und Reingas hinsichtlich ihrer Kongeneren- und Homologenverteilung untersucht.

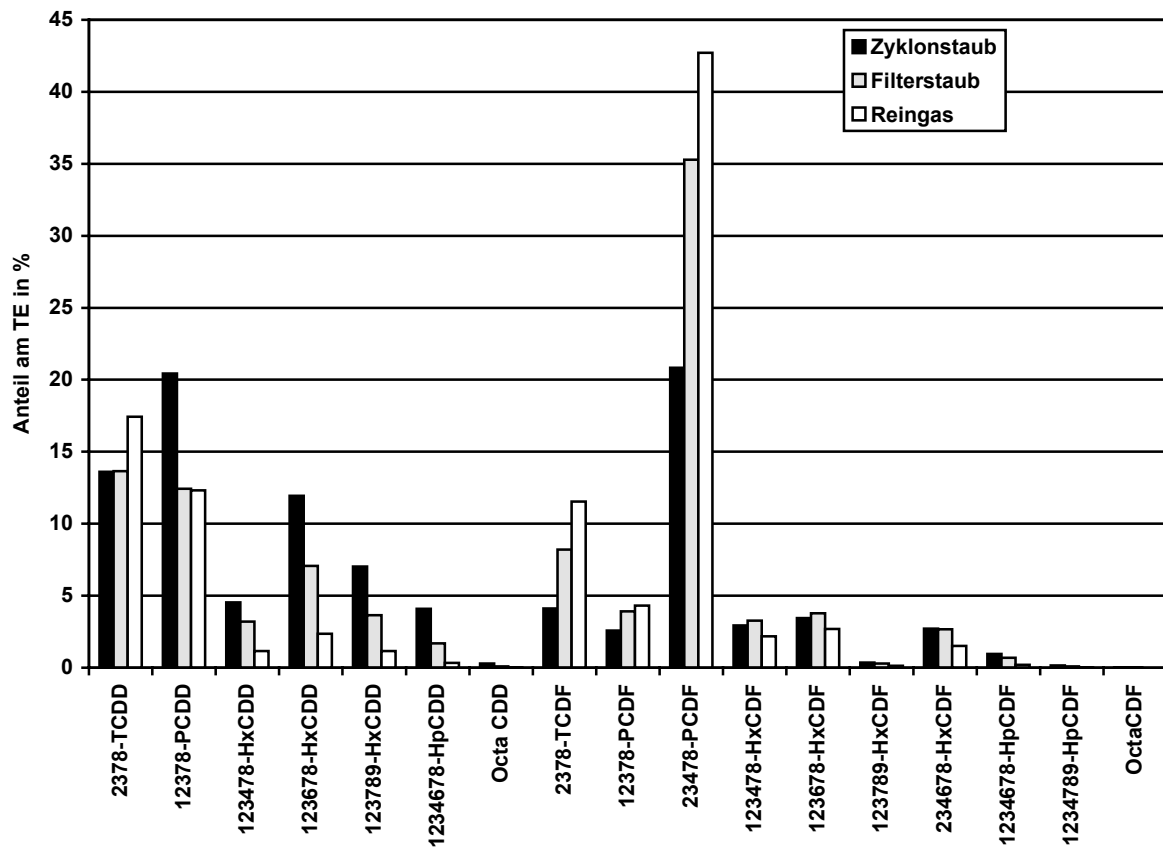
Die Auswertung nach der Hagenmaier-Methode zeigt einen recht ähnlichen Verlauf der Verteilungen, allerdings erhebliche Unterschiede im Anteil der Dioxine bezogen auf die Summe der Dioxine/Furane. Auf dem Abgasweg (Zyklon-Filter-Reingas) tritt offensichtlich eine Verschiebung hin zu den Furanen auf. Im Zyklonstaub dominieren die Dioxine und im Abgas eindeutig die Furane (r18).



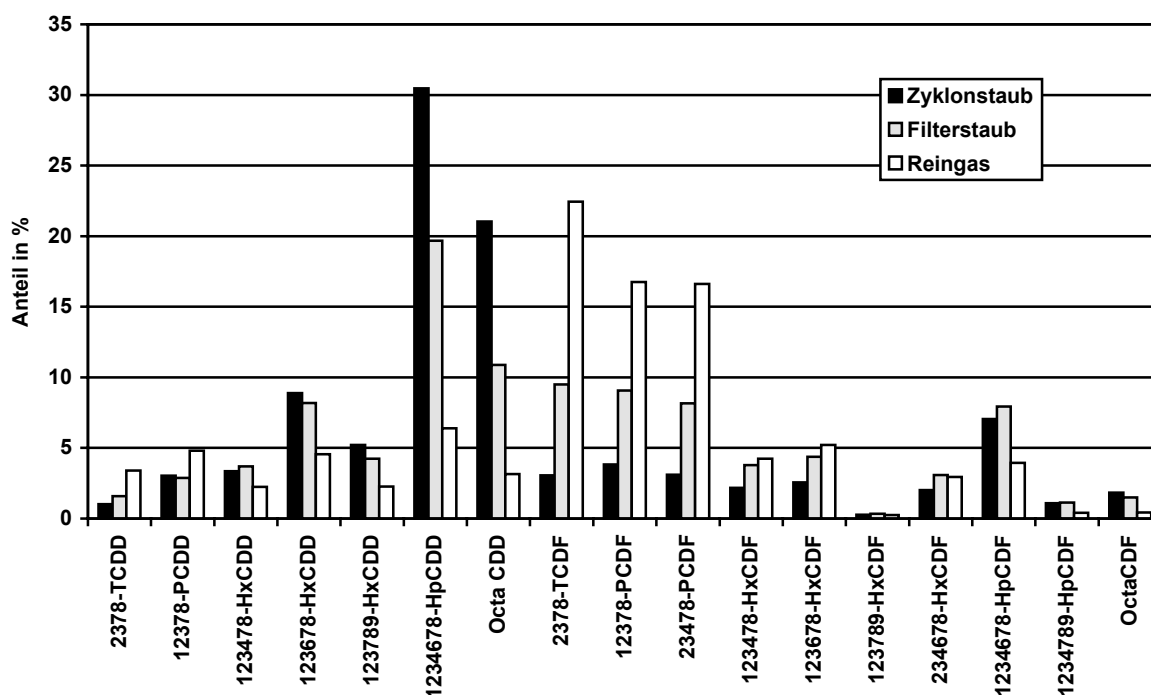
Relative Homologenverteilung von Rückständen aus Krematorium B



Kongenerenanteil am TE Rückstände aus Krematorium B



Relative Kongenerenverteilung Rückstände aus Krematorium B



Die PCDD/F-Konzentrationen in den Rückständen der untersuchten Anlagen zur Erzeugung und Verarbeitung von Metallen sowie der Holzfeuerungsanlagen A und B liegen in einem erhöhten Bereich zwischen 100 und 1000 ng(I-TE)/kg TS. Auffällig dabei ist, daß die PCDD/PCDF-Gehalte der anfallenden Schlacken minimal sind. Potentielle Träger von PCDD/F sind offensichtlich die Rückstände der Abgasreinigung.

Die gesamte Dioxinfracht, die von den Holzfeuerungsanlagen A, B, C ausgeht, wurde an Hand der vorliegenden Meßergebnisse und unter der Annahme einer Rohgaskonzentration an Gesamtstaub von 5 g/m³ abgeschätzt. Dabei wurde eine durchschnittliche Fracht von 2,3 µg(I-TE)/h ermittelt, wovon 80 % auf den Filterstaub und 20 % auf die luftgetragenen Emissionen entfallen. Auch bei dieser Anlagenkategorie überwiegt deutlich der Austrag über den Filterstaub.

In einem Bereich mit PCDD/F-Gehalten zwischen 5 und 100 ng(I-TE)/kg TS wurden Rückstände aus einer Holzfeuerung, einem Heizwerk, einer Klinikmüllverbrennung und den Kupferanodenöfen gefunden. Diese Konzentrationen sind als leicht erhöht zu bewerten.

Die untersuchten Rückstände aus dem in das Meßprogramm einbezogenen Kraftwerk, dem Ziegelwerk, der Asphaltmischanlage, den Räumereien sowie dem Dauerbrandofen beinhalten sehr geringe PCDD/F-Konzentrationen, die der üblichen Hintergrundbelastung entsprechen.

Die Untersuchung des Dioxingehaltes aus Rückständen unterschiedlicher Anlagen war nicht die eigentliche Zielrichtung des Dioxinmeßprogramms und die hier vorgestellten Ergebnisse können diese Problematik auch nur anreißen.

An den ausgewerteten Beispielen wird allerdings deutlich, daß der Dioxinaustrag über Rückstände aus Anlagen (zumeist aus der Abgasreinigung) auf keinen Fall zu vernachlässigen ist.

Gegebenenfalls sind Maßnahmen einer thermischen Nachbehandlung der Rückstände bzw. besondere Deponieanforderungen erforderlich.

Um sämtliche Dioxinpfade umfassend zu beschreiben, sind hierzu weitergehende Untersuchungen erforderlich.

7 Abschätzung der jährlichen Dioxin - Emissionen

7.1 Istzustand

Unter Berücksichtigung der Meßergebnisse, der Anlagenanzahl des jeweiligen Anlagentyps, der jährlichen Auslastung der Anlagen oder des Verbrauchs an Brennstoffen bzw. Diesel- und Vergaserkraftstoffen lassen sich unter Berücksichtigung der bisherigen Meßergebnisse aus heutiger Sicht in etwa folgende jährliche Dioxinemissionen für Sachsen-Anhalt abschätzen:

Hausbrand/ Kleinverbraucher:	-Erhebung im Untersuchungsgebiet 10 für 1992 /11/ ca. 130 mg(I-TE)/a
	-Erhebung im Untersuchungsgebiet 9 für 1994 /12/ ca. 300 mg(I-TE)/a
	-Berechnung aus dem Verbrauch fester Brennstoffe im Bereich Hausbrand/Kleinverbraucher 1994 /21/ für Sachsen-Anhalt ca. 1100 mg (I-TE)/a
Genehmigungsbedürftige Feuerungsanlagen:	- aus kohlegefeuerten industriellen Anlagen in 1994 ca. 300 mg(I-TE)/a
Zementindustrie	- ca. 35 mg(I-TE)/a
Krematorien	- ca. 30 mg(I-TE)/a
Kupolöfen	- ca. 40 mg(I-TE)/a
Kupfer/Aluschmelzen:	- ca. 15500 mg(I-TE)/a
PVC- Produktion	- ca. 0,1 mg(I-TE)/a
Verkehr	- ca. 100 mg(I-TE)/a.

Zum Vergleich werden die jährlichen Emissionen einer üblichen Abfallverbrennungsanlage für Sonderabfall bzw. Hausmüll gegenübergestellt.

Sonderabfallverbrennungsanlage	ca. 100 mg(I-TE)/a
Hausmüllverbrennungsanlage	ca. 40...60 mg(I-TE)/a

In Sachsen-Anhalt existieren allerdings keine derartigen Anlagen.

Die jährlichen Dioxinemissionen über den Luftpfad dürften 1994 nach jetzigem Erkenntnisstand für Sachsen-Anhalt im Bereich Industrie, Hausbrand und Verkehr somit bei ca. 17 g (I-TE) liegen.

Die Tendenz ist in diesem Bereich mit der Umsetzung der Altanlagenanierung bis 30.06.96, durch die Brennstoffumstellung im Hausbrand und das Scavangerverbot für Kraftstoffe sowie die Ablösung alter Kfz durch Katalysatorfahrzeuge mit Sicherheit abnehmend.

7.2 Prognose

Die Umsetzung der anlagenbezogenen Maßnahmen (siehe Pkt. 8) führt im Bereich der industriellen Anlagen bereits zu einer deutlichen Reduzierung der Dioxinmissionen. So verringert sich die Anzahl der kohlegefeuerten Anlagen in Industrie und Haushalten, die Anlagen zur Aufarbeitung von Sekundärkupfer werden weiter saniert und die Aluminiumschmelze stillgelegt.

Aus diesen Fakten ergibt sich im industriellen Bereich bis Ende 1996 ein Emissionsrückgang für Dioxine um ca. 40 bis 45 %, so daß die jährliche Dioxinmission der Industrie dann bei ca. 12 g (I-TE) liegen dürfte.

Unter der Annahme, daß zukünftig für die verbleibenden Hauptquellen ein Konzentrationswert von $0,1 \text{ ng(I-TE)/m}^3$ umgesetzt würde, können die industriellen Dioxinmissionen unter 500 mg(I-TE)/a sinken.

Wenn sich für die Emittentengruppe der nicht genehmigungsbedürftigen Anlagen der Trend zur Umstellung von Kohle auf Gas/Heizöl EL weiter fortsetzt, werden auch in diesem Bereich die Emissionen unter 500 mg(I-TE)/a absinken.

Die nachfolgende Abbildung veranschaulicht die sich verändernden Anteile der Emittentengruppen an den gesamten Dioxinmissionen des Landes.

Hausbrand und Industrie sind zukünftig mit gleichen Anteilen die Hauptemittentengruppen.

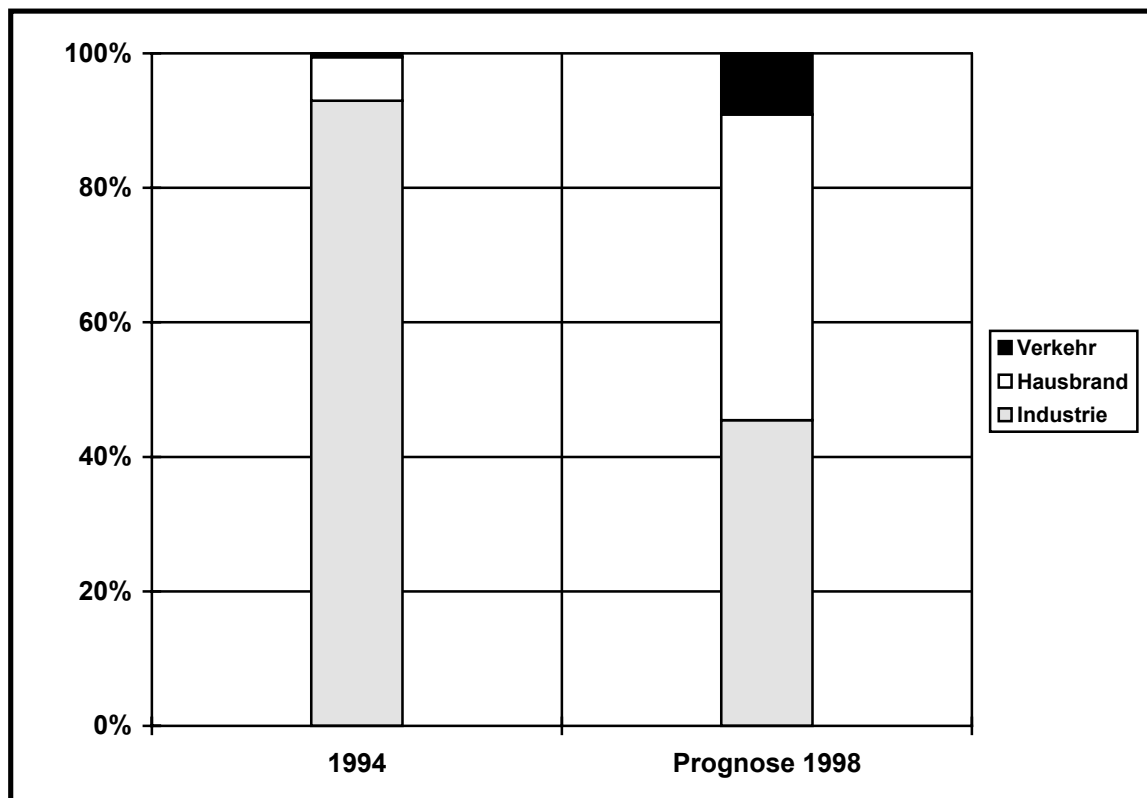


Bild 7.2-1 : Anteile der Emittentengruppen an den Dioxinmissionen im Land Sachsen-Anhalt

8 Maßnahmen zur Emissionsminderung

Durch das Dioxinmeßprogramm wurden die entscheidenden Emissionsquellen für Dioxine/Furane umfassend untersucht.

Aus den Ergebnissen des Dioxin-Meßprogrammes wurde gemeinsam mit den Überwachungsbehörden das weitere Vorgehen zur Minimierung der Dioxinmissionen abgestimmt.

Die hierzu erforderlichen Maßnahmen wurden auf einer gemeinsamen Beratung auf der Grundlage der Ergebnisse zwischen MRLU, RP, STAU und LAU am 12.03.96 abgestimmt.

Grundlage bildete dabei der UMK-Beschluß „Anforderungen zur Emissionsbegrenzung von Dioxinen und Furanen“ (43. Umweltministerkonferenz am 24./25.11.94), dessen Umsetzung in Sachsen-Anhalt mit Erlaß vom 25.04.96 /35/ erfolgte.

Da es sich bei den betreffenden Anlagen i.a. um Altanlagen handelt, wurden unter dem Gesichtspunkt der Verhältnismäßigkeit der Maßnahmen neben dem Konzept des UMK-Beschlusses auch Belange des Weiterbetriebs der Anlagen und eingeleitete Maßnahmen im Rahmen der Altanlagenanierung nach TA Luft berücksichtigt.

Aus dem UMK-Beschluß sind für die Ableitung von Maßnahmen folgende Grundsätze hervorzuheben.

- Anlagenarten, die den Dioxinmissionswert von $0,1 \text{ ng (I-TE)/m}^3$ nicht überschreiten, erfordern keine weiteren Maßnahmen.
Ein Auffüllen von niedrigeren Emissionen bis zu diesem Wert ist unzulässig.
Dieser Tatbestand ist insbesondere bei der Mischgrenzwertrechnung für Anlagen von Bedeutung, bei denen neben konventionellen Brennstoffen andere Stoffe mitverbrannt werden.
- Für Anlagen mit einem Volumenstrom bis $5000 \text{ m}^3/\text{h}$ wird in Anlehnung an Bagatellregelungen der TA Luft auf eine Emissionsbegrenzung für Dioxine zunächst verzichtet.
Eine Minimierung der Dioxinmissionen sollte durch primärseitige, einsatzstoffbezogene prozeßtechnische Maßnahmen sowie Optimierung konventioneller Abgasreinigungstechniken erfolgen.
- Bei Anlagen, die weniger als etwa $0,5 \text{ ng(I-TE)/m}^3$ und mehr als $0,1 \text{ ng(I-TE)/m}^3$ emittieren, ist unter Berücksichtigung
 - der Dioxinfracht (Jahresemission),
 - von Abfallverwertungsmöglichkeiten und
 - des Aufwandes für Minderungsmaßnahmen
 im Einzelfall zu prüfen, ob die Festlegung einer Emissionsbegrenzung von $0,1 \text{ ng(I-TE)/m}^3$ als Zielwert geboten ist.
- Bei Anlagenarten mit Emissionen über $0,5 \text{ ng(I-TE)/m}^3$ ist durch Maßnahmen zur Vorbehandlung der Einsatzstoffe, durch Umstellung oder Optimierung der Prozeß- und Abgasführung sowie durch Einsatz besonders wirksamer Abgasreinigungseinrichtungen für Dioxine im Wege der Einzelfallprüfung ein Zielwert von $0,1 \text{ ng(I-TE) /m}^3$ anzustreben.
- Für Holzfeuerungsanlagen, die i.a. unter die Bagatellschwelle fallen, wurde darüber hinausgehend wegen ihrer besonderen Relevanz ein gestuftes Maßnahmenkonzept vorgeschlagen, auf das weiter unten eingegangen wird.
- Da Einäscherungsanlagen i.a. ebenfalls unterhalb der Bagatellschwelle liegen, wird der LAI um Prüfung gebeten, ob eine spezielle Emissionsbegrenzung für Dioxine erforderlich ist.

In einer auch von Sachsen-Anhalt unterzeichneten Protokollnotiz zum UMK-Beschluß wird die Festlegung eines einheitlichen gesetzlichen Grenzwertes für Dioxinmissionen von $0,1 \text{ ng(I-TE)/m}^3$ für erforderlich gehalten und zwar für alle industriellen Anlagen mit Massenströmen, die denen von Müllverbrennungsanlagen vergleichbar sind, und soweit das nach dem Stand der Technik möglich ist.

Dieses Kriterium wurde insbesondere beim Anlagenvergleich berücksichtigt.

Aus dem Untersuchungsprogramm sind im einzelnen für die relevanten Anlagen folgende Maßnahmen zu nennen :

8.1 Mitverbrennen von Holz in einer kohlegefeuerten Anlage

Das Mitverbrennen von Spanplatten in einem braunkohlegefeuerten Kessel wird in der betreffenden Anlage durch die Überwachungsbehörde mit sofortiger Wirkung untersagt. Bei dieser Entscheidung war maßgebend, daß zum einen für das Mitverbrennen keine bestandskräftige Genehmigung vorlag und zum anderen eine vergleichbare Anlage mit reiner Kohlefeuerung Dioxinwerte deutlich unter $0,1 \text{ ng (I-TE)/m}^3$ besitzt. Damit waren die Ursachen der hohen Dioxinkonzentrationen eindeutig geklärt.

Generell bleibt festzuhalten, daß beim Mitverbrennen von Stoffen neben den zugelassenen Brennstoffen für Anlagen der Nr. 1.2 bzw. 1.3 des Anhangs zur 4. BImSchV die Vorgaben der 17. BImSchV einzuhalten sind.

8.2 Holzfeuerungsanlagen

Die thermische Verwertung von Holz, Holzresten und Altholz findet zunehmend Anwendung in „reinen“ Holzfeuerungsanlagen, aber auch beim Mitverbrennen in anderen Anlagen.

Umfangreiche meßtechnische Untersuchungen an Feuerungsanlagen für Holz haben gezeigt, daß die Verbrennung von Holz durchaus mit Problemen behaftet ist. Typisch sind hohe Kohlenmonoxid-, Gesamtkohlenstoff- und Dioxin/Furan-Emissionen /1/. Aus Sicht des Immissionsschutzes in Verbindung mit dem Abfallrecht ist der Brennstoff Holz in unterschiedliche „zugelassene“ Kategorien aufzuteilen /36/ :

- | | |
|---------------------|--|
| Kategorie 1 -
H1 | naturbelassenes bzw. unbehandeltes Holz, d.h. lediglich mechanisch bearbeitetes, aber <u>nicht</u> verleimtes, beschichtetes, lackiertes, gestrichenes oder mit sonstigen organischen bzw. anorganischen Stoffen behandeltes Holz |
| Kategorie 2 -
H2 | Brennstoff nach Nr. 1.2 des Anhangs der 4. BImSchV gestrichenes, lackiertes oder beschichtetes Holz sowie daraus anfallende Reste, soweit <u>keine Holzschutzmittel</u> aufgetragen oder enthalten sind und <u>Beschichtungen nicht aus halogenorganischen Verbindungen bestehen</u> ;
Sperrholz, Spanplatten, Faserplatten oder sonst verleimtes Holz sowie daraus anfallende Reste, soweit <u>keine Holzschutzmittel</u> aufgetragen oder enthalten sind und <u>Beschichtungen nicht aus halogenorganischen Verbindungen bestehen</u> ; |
| Kategorie 3 -
H3 | andere feste brennbare Stoffe nach Nr. 1.3 des Anhangs zur 4. BImSchV
Holz oder Holzreste einschließlich Sperrholz, Spanplatten, Faserplatten oder sonst verleimtes Holz <u>mit Beschichtungen aus halogenorganischen Verbindungen</u> (ohne Holzschutzmittel) |
| Kategorie 4 -
H4 | andere feste brennbare Stoffe nach Nr. 1.3 des Anhangs zur 4. BImSchV
Holz oder Holzreste einschließlich Sperrholz, Spanplatten, Faserplatten oder sonst verleimtes Holz, soweit Holzschutzmittel aufgetragen oder enthalten sind . |

Kategorie 5- H5 holzschutzmittelbehandeltes und sonstiges erheblich mit Schadstoffen belastetes Holz, das nach den Vorschriften der ChemVerbV beseitigt werden muß (Teeröle, PCP > 5 mg/kg) .

Entsprechend den Qualitätskriterien ergeben sich für Altholz verschiedene energetische Verwertungsmöglichkeiten:

- Altholz der Qualität H1 darf in Kleinf Feuerungsanlagen der 1. BImSchV,
- Altholz der Qualität H1 oder H2 in Feuerungsanlagen der Nr. 1.2 des Anhangs zur 4. BImSchV,
- Altholz der Qualität H1, H2 oder H3 in Feuerungsanlagen der Nr. 1.3 des Anhangs zur 4. BImSchV und
- Altholz der Qualität H4 nur in Feuerungsanlagen der 17. BImSchV eingesetzt werden.

Als besonderes Problem erweist sich die Kontrolle der Eingangsstoffe zur Abgrenzung von Hölzern zum Einsatz in Anlagen gemäß Nr. 1.2, 1.3 oder 8.1 des Anhangs zur 4. BImSchV.

Für die Eingangskontrolle wird das Arbeitspapier der LAGA-Arbeitsgruppe „Altholz“ (2. Entwurf vom 29.07.96) /36/ empfohlen, in dem Kriterien für die Zuordnung von Altholz angegeben werden. Hierbei kommt einem Qualitätssicherungssystem zur Überwachung der eingesetzten Hölzer eine besondere Bedeutung zu.

An dieser Stelle wird nicht näher darauf eingegangen.

Als weitere Primärmaßnahmen sind feuerungstechnische Maßnahmen mit dem Ziel, einen möglichst guten Ausbrand sicherzustellen, zu benennen. Kennzeichnend für einen guten Ausbrand sind niedrige Werte für Kohlenmonoxid und Gesamt-Kohlenstoff sowie ein geringer Glühverlust in den Verbrennungsrückständen.

Neben den primären Maßnahmen zur Eingangskontrolle der Brennstoffe sind in Abhängigkeit von der Feuerungswärmeleistung und der eingesetzten Holzart sekundäre Minderungsmaßnahmen durchzusetzen.

Unter Beachtung des Grundsatzes der Verhältnismäßigkeit kommt entsprechend dem UMK-Beschluß ein gestuftes Vorgehen bei der Begrenzung von Dioxinmissionen in Betracht :

1. Soweit der Einsatz von Holz oder Holzresten, die besonders chlorhaltige Stoffe (insbesondere Ammoniumchlorid) enthalten oder mit halogenorganischen Stoffen beschichtet sind, ausgeschlossen werden kann, (**Holz nach Nr. 1.2** des Anhangs zur 4. BImSchV), ist bei Holzfeuerungsanlagen
 - bis 2,5 MW eine Optimierung der Verbrennung und der Abgasführung sowie der konventionellen Entstaubung durchzuführen;
 - zur Optimierung der Verbrennung ist eine deutliche Unterschreitung des CO-Emissionsgrenzwertes in Nr. 3.3.1.2.1 TA Luft erforderlich ($< 100 \text{ mg/m}^3$)
 - ab 2,5 MW neben Maßnahmen zur Optimierung der Verbrennung und der Abgasführung ein besonders wirksamer Entstauber einzusetzen.
2. Soweit der Einsatz von Holz oder Holzresten, die besonders chlorhaltige Stoffe (insbesondere Ammoniumchlorid) enthalten oder mit halogenorganischen Stoffen beschichtet sind, **Holz nach Nr. 1.3**, nicht ausgeschlossen werden kann, kommt bei Holzfeuerungen die Anwendung besonderer Abgasreinigungstechniken für Dioxine in Betracht; im Wege einer Einzelfallprüfung ist für Feuerungsanlagen ab 1 MW ein Zielwert von $0,1 \text{ ng(I-TE)/m}^3$ im Abgas anzustreben.
3. Holz, welches mit Holzschutzmitteln behandelt wurde, ist nur in Anlagen der 17. BImSchV einzusetzen.

Dieses Konzept ist von den Genehmigungs- und Überwachungsbehörden für Neuanlagen mit Erlaß des MRLU vom 25.04.96 /35/ umgehend und für Altanlagen in einer angemessenen Übergangsfrist umzusetzen.

Das bedeutet für die im Dioxinmeßprogramm untersuchten Anlagen folgenden Handlungsbedarf :

Holzfeuerungsanlage A - Feuerungswärmeleistung 1,16 MW, Neuanlage

- regelmäßige Überwachung der Einsatzstoffe
Überprüfung von Möglichkeiten zur Verbesserung des Ausbrandes (Mittelwert $\text{CO} = 356 \text{ mg/m}^3$; $\text{O}_{2,\text{Bez.}} = 11\text{Vol}\%$) und Verbesserung der Staubabscheidung (Mittelwert Staubgehalt = 112 mg/m^3)

Holzfeuerungsanlage D - Verbrennung von Abbruchholz, Altanlage

- Stilllegung ist Ende 1995 erfolgt, womit eine der Hauptquellen damit nicht mehr existiert.

8.3 Sonstige Verbrennungsanlagen

Soweit andere als die Brennstoffe nach Nr. 1.2 und 1.3 des Anhangs zur 4.BImSchV zum Einsatz kommen, ist die 17. BImSchV anzuwenden.

Damit sind die Vorgaben hinsichtlich der Dioxinbegrenzung klar.

Aus dem Dioxinmeßprogramm resultiert Handlungsbedarf für die Anlage zur Klinikmüllverbrennung.

Die betreffende Anlage wird zum 01.12.96 stillgelegt. Für die Abfälle werden andere Entsorgungswege aufgebaut.

Die anderen untersuchten sonstigen Verbrennungsanlagen genügen den Anforderungen der 17. BImSchV.

8.4 Anlagen zur Herstellung und Verarbeitung von Stahl, Eisen und sonstigen Metallen

Schachtofen

Der Schachtofenbetrieb war aus wirtschaftlicher Sicht und aufgrund seines Emissionsverhaltens so nicht mehr zu vertreten. Nicht zuletzt durch ein entschiedenes behördliches Handeln wurde die Schachtofenanlage 1995 wesentlich geändert. Der jetzige Schachtofen besitzt gegenüber seinem Vorgänger erhebliche Unterschiede, die sich auf das Emissionsverhalten positiv auswirken. Wesentlich dabei sind zu nennen:

- veränderte Ofenbeschickung und Gichtgasabführung sowie Einhausung und Absaugung der Beschickungsbühne und des Ofenkopfes zur Vermeidung diffuser Emissionen
- Einhausung und Absaugung des Abstichbereiches zur Verhinderung diffuser Emissionen
- Verringerung des Kokseinsatzes durch sauerstoffangereicherten Ofenwind, was einen kleineren Abgasvolumenstrom zur Folge hat
- Nachverbrennung des Gichtgases unmittelbar in einer dem Schachtofen nachgeschalteten Brennkammer sowie Abkühlung in einem Abhitzekeßel

Diese Maßnahmen haben zu einer merklichen Reduzierung der Emissionen an PCDD/F geführt. Die Emissionsfracht konnte dadurch um 76,5 % gesenkt werden, was sowohl auf eine Verminderung des Abgasvolumenstromes, als auch auf eine Konzentrationsabsenkung zurückzuführen ist. Es ist jedoch noch eine hohe PCDD/F-Emissionskonzentration von bis zu 15 ng (I-TE)/m^3 verblieben.

Die Ursache hierfür liegt offensichtlich in dem langen Abgasweg zwischen Abhitzekeßel und dem Röhrenkühler, der vor dem filternden Abscheider angeordnet ist. Das Abgas wird auf dieser Wegstrecke von einem Ausgangstemperaturniveau von ca. $450 \text{ }^\circ\text{C}$ auf $300 \text{ }^\circ\text{C}$ abgekühlt, was zusammen mit dem vorhandenen Sauerstoffangebot und den in den Rohrleitungen abgelagerten Flugstäuben ideale Bedingungen für die sogenannte De-novo-

Synthese darstellt. Messungen unmittelbar hinter dem Abhitzekeessel haben PCDD/F-Konzentrationswert von 0,5 ng (I-TE)/m³ ergeben.

Dieser unbefriedigende Zustand hat ein weiteres behördliches Handeln ausgelöst, um die Auflagen des Genehmigungsbescheides , in dem ein Zielwert von 0,1 ng (I-TE)/m³ festgelegt ist, zu erfüllen.

Der Betreiber plant, einen neuen Abgaskühler räumlich direkt nach dem Abhitzekeessel anzuordnen, um ein schnelleres Durchfahren des für die De-novo-Synthese kritischen Temperaturbereiches zu gewährleisten. Weiterhin werden Vorbereitungen für Versuche zur PCDD/F-Minderung durch Eindüsung von Braunkohlenstaub in den Rohgasstrom getroffen.

Konverter

Maßnahmen zur Minderung der hohen Emissionen sind noch nicht eingeleitet worden. Der Betreiber möchte die Versuche am Schachtofen erst abwarten, um gegebenenfalls bestimmte Maßnahmen zur Reduzierung der PCDD/F-Emissionen auf den Konverterbetrieb zu übertragen.

Anodenöfen

Der vorhandene Anodenbetrieb soll aus wirtschaftlichen Gründen nur noch bis Ende 1998 betrieben werden. Danach ist die Inbetriebnahme eines neuen Betriebes vorgesehen. Vorgespräche für das erforderliche Genehmigungsverfahren sind mit den zuständigen Behörden bereits erfolgt.

Zwischen der zuständigen Überwachungsbehörde und dem Betreiber der Anodenanlage wurde ein öffentlich rechtlicher Vertrag über die Stilllegung zum Ende des Jahres 1998 geschlossen.

Für die zwischenzeitliche Minderung der Emissionen wurde durch die zuständige Überwachungsbehörde eine nachträgliche Anordnung zur Reglementierung der Einsatzstoffe erlassen. Damit soll vermieden werden, daß solche Stoffe in den Schmelzprozeß eingetragen werden, die geeignet sind, die Bildung von Dioxinen und Furanen zu begünstigen.

Ein weiteres Problem beim Betrieb der Anodenöfen waren erhebliche diffuse Emissionen, die vor allem beim Einsetzen und Einschmelzen auftraten. Hier war zu vermuten, daß erhebliche Massenströme auch an Dioxinen und Furanen unkontrolliert emittiert werden. Mit einer abschließend bestimmten nachträglichen Anordnung nach §17 (4) BImSchG wurden durch die zuständige Überwachungsbehörde Maßnahmen verfügt, die die bei der Beschikung der Anodenöfen auftretenden diffusen Hallenemissionen verhindern sollen. Diese Maßnahmen sind realisiert und haben zu einer Verminderung der Hallenluftbelastung beigetragen.

Eine weitere Hauptquelle, die **Sekundäraluminiumschmelze**, wurde inzwischen stillgelegt. Ebenso erfolgte die Stilllegung des **Kupolofens** zum 30.08.96.

Messungen an einem weiteren, modernen Kupolofen sind inzwischen zur Erweiterung des Kenntnisstandes durchgeführt worden. Die Ergebnisse liegen allerdings noch nicht vor.

8.5. Anlagen im Bereich Steine, Erden, Glas, Keramik, Baustoffe

An den untersuchten Anlagen besteht kein Handlungsbedarf.

Die Ergebnisse beim Einsatz von „Ersatzbrennstoffen“ wurden in entsprechenden Genehmigungsbescheiden auf der Grundlage der Anforderungen der 17.BImSchV umgesetzt. Schwerpunkt ist dabei die Festlegung von Emissionsmischgrenzwerten.

Geplant sind weitere Untersuchungen an Asphaltmischanlagen beim Einsatz von Ausbruchasphalt.

8.6 Krematorien

Bisher wurden von den sieben Krematorien in Sachsen-Anhalt drei Anlagen untersucht. Diese Anlagen überschreiten alle den Emissionswert von $0,1 \text{ ng(I-TE)/m}^3$. Aufgrund der geringen Volumenströme liegen die Anlagen zunächst unterhalb der Bagatellschwelle. Allerdings liegt inzwischen ein Entwurf einer Rechtsverordnung zu Krematorien auf der Grundlage von § 23 BImSchG (Stand Juli 1996) vor, in dem die Begrenzung von Dioxinen/Furanen mit einem Grenzwert von $0,1 \text{ ng(I-TE)/m}^3$ vorgesehen ist. Über die Anforderungen der VDI-Richtlinie 3891 "Emissionsminderung-Feuerbestattung" bezüglich der Einsatzstoffe sind keine weiteren, darüber hinausgehenden Primärmaßnahmen umsetzbar. Insofern wird nach Inkrafttreten der VO die Nachrüstung der Anlagen mit geeigneter Abgasreinigungstechnik erforderlich.

Die hier vorgestellten Maßnahmen zur „Verstopfung von Quellen“ sind in die im Pkt 7.2 dargestellte Prognose eingeflossen.

9 Zusammenfassung

In den Jahren 1994 bis 1996 wurde in Sachsen-Anhalt mit Hilfe von Landesmitteln ein umfangreiches Meßprogramm zur Ermittlung der Emissionen von Dioxinen/Furanen sowie „dioxinähnlicher“ PCB über den Luftpfad durchgeführt. Neben der Ermittlung von Dioxin/Furan-konzentrationen und -massenströmen im Abgas und in Rückständen verschiedener Anlagen wurden Erkenntnisse über den Bildungsmechanismus und die Struktur der Dioxine/Furane als Kongeneren- und Homologenverteilung gewonnen. Voraussetzung für die kurzfristige Realisierung dieses umfassenden Meßprogramms an einer Vielzahl unterschiedlicher Anlagen war das gute Zusammenwirken zwischen den Betreibern, Überwachungsbehörden und dem LAU als federführende Stelle. Insgesamt gingen in das Meßprogramm Untersuchungen an 27 unterschiedlichen Anlagentypen ein. Somit liegen Ergebnisse aus 35 Meßberichten im unmittelbaren Zusammenhang mit dem Dioxinmeßprogramm und aus 21 Meßberichten, die aus besonderen Anlässen infolge behördlicher Anordnungen oder besonderem betrieblichen Interesse herrühren, vor.

Im Ergebnis des Meßprogramms wurden konkrete Maßnahmen für die Hauptquellen festgelegt und zwischenzeitlich größtenteils realisiert. Absoluten Schwerpunkt bilden dabei die Anlagen zum Schmelzen von Sekundärmaterialien. Zur Unterstützung des Verwaltungshandelns der Genehmigungs- und Überwachungsbehörden wurde durch das MRLU der UMK-Beschluß „Dioxine“ für Sachsen-Anhalt umgesetzt. Als Folge der Maßnahmen wird sich in Sachsen-Anhalt der Neueintrag von Dioxinen/Furanen über den Luftpfad in die Umwelt deutlich verringern.

Literaturverzeichnis

- /1/ Erarbeitung von Anforderungen zur Emissionsbegrenzung von Dioxinen und Furanen
Länderausschuß für Immissionsschutz (LAI)
Bericht der Arbeitsgruppe des Unterausschusses Luft/Technik des LAI
Schriftenreihe des LAI Band 9, 1995
Erich Schmidt Verlag, Berlin
- /2/ Anlagenbezogene Dioxinmissionen; hier Bericht NRW auf 41. UMK
Erlaß des MU 5.3.1/mi vom 14.12.1993 (unveröffentlicht)
- /3/ Fiedler, H.
Quellen von PCDD/F und Konzentrationen in der Umwelt
Dioxin-Informationsveranstaltung; Tagung vom 12.-14.06.95 in Bayreuth
ECO-INFORMA Press Bayreuth 1995
- /4/ Farland, W.H.
USEPA's Reassessment of Potential Exposure and Health Risks of Dioxin and
Related Compounds
Dioxin-Informationsveranstaltung; Tagung vom 12.-14.06.95 in Bayreuth
ECO-INFORMA Press Bayreuth 1995
- /5/ Blüthgen, A.; Heeschen, W.; Ruoff, U.
Polychlorierte Dibenzodioxine und -furane (PCDD/F) im lebensmittelliefernden
Ökosystem
Arzt und Umwelt, 1996, S. 97 - 103
- /6/ Ahlborg U.G., G.C. Becking, L.S. Birnbaum, A. Brouwer, H.J.G.M. Derks, M. Feeley,
G. Golor, A. Hanberg, J.C. Larsen, A.K.D. Liem, S.H. Safe, C. Schlatter, F. Waern,
M. Younes, E. Yrjänheikki (1994):
Toxic Equivalency Factors for Dioxin-like PCBs,
Chemosphere 28, pp.1049-1067.
- /7/ Annika Hanberg,
Toxic Equivalency Factors (TEFs),
Organohalogen Compounds, Vol. 30 (1996), S 274-27
- /8/ Dioxinsymposium und Anhörung in Karlsruhe vom 15.1. - 18.1.1990
Erster Sachstandsbericht und Maßnahmenkatalog des Bundesgesundheitsamtes und
Umweltbundesamtes vom März 1990.
- /9/ M.Lange, Dioxin - Emissionsquellen und Emissionsbegrenzung;
Übersicht und Ausblick
VDI - Berichte Nr.1298, Düsseldorf 1996
- /10/ LAI-Bericht „Erarbeitung von Anforderungen ...“ und 41. UMK am 24./25.11.93
Erlaß des MU 5.3.1/44219-er vom 16.02.94 (unveröffentlicht)
- /11/ Luftreinhalteplan 1994 des Landes Sachsen-Anhalt UG 10
Band 1.1 : Emissionskataster für die Emittentengruppe nicht
genehmigungsbedürftige Feuerungsanlagen
Band 1.3 : Emissionskataster für die Emittentengruppe Verkehr
- /12/ Luftreinhalteplan 1995 des Landes Sachsen-Anhalt UG 9
Band 1.1 : Emissionskataster für die Emittentengruppe nicht
genehmigungsbedürftige Feuerungsanlagen
Band 1.3 : Emissionskataster für die Emittentengruppe Verkehr
- /13/ Wang-Andersen, G; Keys, J.; Edwards, B.; Krautter, M.
DIOXIN-Fabriken
Eine Studie über die Entstehung und Verbreitung von Dioxinen und anderen
Chlororganika bei der Produktion von PVC
Greenpeace e.V. ; Hamburg April 1993
- /14/ VDI 3499 Bl.3 (Vorentwurf), Messen von Emissionen; Messen von polychlorierten
Dibenzo-p-dioxinen und Dibenzofuranen; Gekühltes Absaugrohr

- /15/ VDI 3499 Bl.2 Messen von Emissionen; Messen von polychlorierten Dibenzop-dioxinen (PCDD) und Dibenzofuranen (PCDF); Filter/Kühler-Methode
- /16/ DIN/EN 1948-1,2,3 (Entwurf) Emissionen aus stationären Quellen; Bestimmung der Massenkonzentration von PCDD/F
- /17/ VDI 2066 Bl.1 Messen von Partikeln; Staubbmessungen in strömenden Gasen; Gravimetrische Bestimmung der Staubbeladung; Übersicht
- /18/ VDI 3868 Bl.1 Messen der Gesamtemission von Metallen, Halbmetallen und ihren Verbindungen; Manuelle Messung in strömenden emittierten Gasen; Probenahmesystem für partikelgebundene und filtergängige Stoffe
- /19/ VDI 2268 Bl.1,2,3,4 Stoffbestimmung an Partikeln
- /20/ VDI 3873 Bl.1 Messen von polycyclischen aromatischen Kohlenwasserstoffen (PAH) an stationären industriellen Anlagen - Verdünnungsmethode (RWTÜV-Verfahren) - Gaschromatographische Bestimmung
- /21/ Energie- und Emissionskataster Sachsen-Anhalt für die Emittentengruppe nicht genehmigungsbedürftige Feuerungsanlagen (Hausbrand/Kleinverbraucher) GERTEC GmbH im Auftrag des Landesamtes für Umweltschutz Sachsen-Anhalt, Bitterfeld 1996
- /22/ Nierhauve B.
Anmerkungen der Mineralölindustrie zu Forderungen nach umweltfreundlicheren Kraftstoffen
mineralöl-mineralölrundschau 1994 Heft 10
- /23/ Schwind K.-H.; Thoma H.; Hutzinger O.; Dawidowsky N.; Weberuß U.; Hagenmaier H.; Bühler U.; Greiner R.; Essers U.; Bessey E.
Emissionen halogenierter Dibenzodioxine (PXDD) und Dibenzofurane (PXDF) aus Verbrennungsmotoren beim Betrieb mit handelsüblichen Betriebsstoffen
UWSF-Z. Umweltchem. Ökotox. 3 (5) 1991
- /24/ Haglund P.; Egebäck K.-E.; Jansson B.
Analysis of polybrominated dioxins and furans in vehicle exhaust
Chemosphere Vol. 17 (11) 1988
- /25/ UBA Handbuch Emissionsfaktoren
- /26/ TRGS 557
Technische Regeln für Gefahrstoffe „Dioxine“ ; Ausgabe März 1996
- /27/ Genehmigungsunterlagen zur Sonderabfallverbrennungsanlage Bitterfeld
- /28/ Horch, K.; Schetter, G.; Fahlenkamp, H.;
Dioxinminderung für Abfallverbrennungsanlagen
Entsorgungspraxis-Spezial 6(1992) S. 15ff
- /29/ Hagenmaier, H.; Lindig, C.; She, J.
Correlation of Environmental occurrence of polychlorinated dibenzo-p-dioxins and dibenzofurans with possible sources
Chemosphere, Vol. 29 , 1994 , S. 2163 ff
- /30/ Dioxinmeßprogramm Nordrhein-Westfalen 1996 - Abschlußbericht
Landesumweltamt Nordrhein-Westfalen
- /31/ Ahlborg, U.G.; Becking, G.C.; Birnbaum, L.S. et al.: Toxic Equivalency Factors for Dioxin-like PCBs, Chemosphere 28, pp.1049-1067
- /32/ Vollzug des Abfallgesetzes bei der Entsorgung von Filterstäuben aus Krematorien
Erlaß des Ministeriums für Raumordnung, Landwirtschaft und Umwelt vom 25.07.1996
- /33/ VDI 3891 Emissionsminderung - Einäscherungsanlagen (August 1992)
- /34/ Verordnung zum Schutz vor gefährlichen Stoffen (Gefahrstoffverordnung-GefStoffV) vom 26.10.1993 (BGBl. I S. 1782 f zuletzt geändert am 12.06. 1996, BGBl. I Nr. 29 S. 1996
- /35/ Emissionsbegrenzung von Dioxinen und Furanen
Erlaß des MU 53.1-er vom 25.04.96
- /36/ Anforderungen an die Entsorgung von Altholz - Technische Regeln (2. Entwurf)
LAGA Länderarbeitsgemeinschaft Abfall; (Stand 29.07.96)

- /37/ VDI 3480 Bl. 1 Messen gasförmiger Emissionen- Messen der Chlorwasserstoff-Konzentration von Abgas mit geringem Gehalt an chloridhaltigen Partikeln
- /38/ Ehrlich, Chr.; Kalkoff, W.-D.; Albrecht, W.
Industrial Emissions of PCDD/F and Dioxin-like PCB's in Saxony-Anhalt
Organohalogen Compounds 27, S. 50 - 55
- /39/ Bruckmann, P.; Bröker, G.; Gliwa, H.
Meßprogramme zur systematischen Erfassung relevanter Dioxinemittenten in den deutschen Bundesländern
VDI - Berichte Nr. 1298, Düsseldorf, 1996
- /40/ Marutzky, R.
Dioxine bei Feuerungen für Holz- und andere Festbrennstoffe
WKI - Bericht Nr. 30
Eigenverlag, Wilhelm-Klauditz-Institut , Braunschweig, 1994
- /41/ Thuß, U. ; Popp, P.; Ehrlich, Ch.; Kalkoff, W.-D.
Domestic Lignite Combustion as Source of Polychlordibenzodioxins and -furans (PCDD/F)
Chemosphere 31 (1995), S. 2591 - 2604
- /42/ Siebzehnte Verordnung zur Durchführung des Bundes-Immissionsschutzgesetzes (Verordnung über Verbrennungsanlagen für Abfälle und ähnliche brennbare Stoffe- 17. BImSchV) vom 23. 11. 1990 , BGBl. I S. 2545 ber. S. 2832
- /43/ Dreizehnte Verordnung zur Durchführung des Bundes-Immissionsschutzgesetzes (Verordnung über Großfeuerungsanlagen - 13. BImSchV) vom 22. 06. 1983, BGBl. S. 719
- /44/ Erste Allgemeine Verwaltungsvorschrift zum Bundes-Immissionsschutzgesetz (Technische Anleitung zur Reinhaltung der Luft - TA Luft) vom 27. 02. 1986, GMBI. S. 95 ber. S. 202
- /45/ Erste Verordnung zur Durchführung des Bundes-Immissionsschutzgesetzes (Verordnung über Kleinf Feuerungsanlagen - 1. BImSchV) vom 15. 07. 1988, BGBl. I S. 1059 zuletzt geändert durch Zweite Verordnung zu Änderung der Verordnung über Kleinf Feuerungsanlagen vom 07. 08. 1996, BGBl. I S. 1236