

# Auf Spurensuche

## Analytik der Polychlorierten Dibenzodioxine und Dibenzofurane

Dr. Roland Haag, TÜV SÜD Industrie Service GmbH, Donzdorf



**Dr. Roland Haag**  
Leiter des Umwelt-  
technik-Labors bei der  
TÜV SÜD Industrie Ser-  
vice GmbH, Donzdorf

**Die Auswirkungen komplexer Industrieprozesse auf die Umwelt haben die Anforderungen an die Nachweisstärke und Zuverlässigkeit der chemischen Analytik im Spuren- und Ultraspurenbereich kontinuierlich erhöht. Für die Analytik der Dioxine und der dioxinähnlichen Substanzen hat TÜV SÜD Industrie Service im Oktober 2007 eines der modernsten Analysesysteme der Welt für die Ultraspuren-analytik in Betrieb genommen.**

**Unter „Dioxinen“ versteht man die Stoffklassen der Polychlorierten Dibenzo-p-dioxin- und Dibenzofuran-Verbindungen. Weil diese Substanzen hoch toxisch sind und mittlerweile ubiquitär vorkommen, wurden die Anforderungen an die Nachweisgrenzen und die Genauigkeit der Bestimmungsmethoden in den letzten Jahren ständig verschärft.**

Dioxine wurden niemals zu einem bestimmten Zweck hergestellt, sie entstehen aber in vielfältigen Prozessen als unerwünschte Nebenprodukte, wie etwa als Abfallprodukte bei der Herstellung chlorierter organischer Verbindungen und bei allen Verbrennungsprozessen. Bei der Metall-Gewinnung und -Verarbeitung oder auch bei der Herstellung von chlorierten Chemikalien (Chlorphenole etc.) sowie bei chemischen Prozessen (z. B. Chlorbleiche oder Chloralkali-Elektrolyse) bilden sich

Dibenzodioxine und Dibenzofurane. Sie werden bei Verbrennungstemperaturen ab 300 °C gebildet und bei Temperaturen von über 900 °C zersetzt.

Dioxine liegen immer als Gemisch von 210 Einzelverbindungen (Kongeneren) mit unterschiedlicher Zusammensetzung vor und bezeichnen daher eine Stoffgruppe. Mit dem Produkt oder mit den Abfällen bzw. Abgasen und Abwässern gelangen sie in die Umwelt und in die Nahrungskette. Die Stockholmer Konvention von 2004 fordert daher, die Emission von Polychlorierten Dibenzodioxinen und Dibenzofuranen (PCDD/F) in die Umwelt durch die Anwendung der besten verfügbaren Techniken zu verhindern oder so weit wie möglich zu verringern. Daher ist die Weiterentwicklung und Anwendung modernster chemisch-analytischer Verfahren für diese hoch toxischen Sonderverbindungen von zentraler Bedeutung, um einen wirksamen Umwelt- und Verbraucherschutz zu gewährleisten.

### 1. Toxizität

Die Stoffgruppe der Dioxine besteht aus 75 polychlorierten Dibenzo-p-dioxinen (PCDD) und 135 polychlorierten Dibenzofuranen (PCDF). Das toxischste Dioxin ist das 2,3,7,8-Tetrachlordibenzo-p-dioxin (2,3,7,8-TCDD), das auch, nach dem es bei dem Chemieunfall in Seveso im Mai 1976 die Umwelt kontaminierte, als „Seveso-Gift“ bezeichnet wird. Neben den tetrachlorierten Verbindungen sind auch höher chlorierte Dioxine bzw. Furane relevant. Die prominenteste Furan-Verbindung ist 2,3,7,8-Tetrachlordibenzofuran (2,3,7,8-TCDF), die ein Zehntel der Toxizität von 2,3,7,8-TCDD besitzt.

Zusammen betrachtet ergeben 17 toxikologisch relevante Verbindungen (7 Dioxine und 10 Furane; siehe Tabelle 1) den Gesamt-Dioxin-Gehalt einer Probe, die TÜV SÜD Industrie Service nach den entsprechenden gesetzlichen Vorgaben für die Bewertung der Toxizität heranzieht. Die unterschiedlichen Toxizitätswerte beziehen sich auf 2,3,7,8-TCDD. Dabei ist erkennbar, dass der Grad der Chlorierung unmittelbar mit dem Toxizitäts-Äquivalenzwert korreliert.

Der internationale Toxizitäts-Äquivalenzwert „I-TEQ“ in der Berechnung nach NATO/CCMS (1988) bzw. der „TE-Wert“ nach der Weltgesundheitsorganisation (WHO, 1997) ergibt sich durch die Multiplikation der analytisch ermittelten Konzentrationen der einzelnen Kongeneren mit dem entsprechenden TE-Faktor und der anschließenden Addition der einzelnen Summanden. So erhält man den toxikologisch gewichteten Gesamt-Dioxin-Gehalt, den so genannten „TE-Wert“ in einer Probe nach dem entsprechenden Berechnungsmodell.

Die WHO wertet laufend toxikologische Studien aus und aktualisiert die TE-Faktoren.

Das aktuelle Berechnungsmodell wurde 2006 beim internationalen Dioxin-Kongress in Oslo vorgestellt.

Die Betrachtungsweise der Toxizitäts-Äquivalente ist auch für toxikologisch ähnlich wirksame Stoffgruppen wie etwa die „dioxinähnlichen PCB“ anzuwenden. Hier sind 12 Kongeneren zu betrachten, für die die WHO ebenfalls Toxizitätsäquivalenzfaktoren festgelegt hat.

### 2. Dioxine in der Umwelt

Dioxine gelangen in die Umwelt über die Luft, über Produkte (Chemikalien, Papier), über feste Rückstände

Tabelle 1:  
**Toxikologisch relevante Dioxine und Furane mit Toxizitäts-Äquivalenz-Faktoren**

PCDD-Kongeneren	I-TEF	TEF nach WHO (1997)	TEF nach WHO (2006)
2,3,7,8-TCDD	1	1	1
1,2,3,7,8-PentaCDD	0,5	1	1
1,2,3,4,7,8-HexaCDD	0,1	0,1	0,1
1,2,3,6,7,8-HexaCDD	0,1	0,1	0,1
1,2,3,7,8,9-HexaCDD	0,1	0,1	0,1
1,2,3,4,7,8,9-HeptaCDD	0,01	0,01	0,01
OctaCDD	0,001	0,0001	0,0003
PCDF-Kongeneren			
2,3,7,8-TCDF	0,1	0,1	0,1
1,2,3,7,8-PentaCDF	0,05	0,05	0,03
2,3,4,7,8-PentaCDF	0,5	0,5	0,3
1,2,3,4,7,8-HexaCDF	0,1	0,1	0,1
1,2,3,6,7,8-HexaCDF	0,1	0,1	0,1
1,2,3,7,8,9-HexaCDF	0,1	0,1	0,1
2,3,4,6,7,8-HexaCDF	0,1	0,1	0,1
1,2,3,4,6,7,8-HeptaCDF	0,01	0,01	0,01
1,2,3,4,7,8,9-HeptaCDF	0,01	0,01	0,01
OctaCDF	0,001	0,0001	0,0003

(Asche, Schlacke, Klärschlamm) und über das Abwasser (Zellstoffmühlen, Deponiesickerwasser). Eine Quelle für lokale Dioxin-Konzentrationen können thermische Prozesse bei der Metallgewinnung und -verarbeitung sein. Auch führt das unkontrollierte Verbrennen von lackiertem oder behandeltem Holz und anderen Abfällen zur Emission von Dioxinen.

Über dioxinbelastete, industriell hergestellte Chemikalien, wie Pentachlorphenol, polychlorierte Biphenyle (PCB) und bestimmte Herbizide wurden in den 80er Jahren Dioxine jährlich im Kilogramm-Maßstab in die Umwelt eingetragen. Diese Stoffe sind mittlerweile durch Verbotserordnungen reglementiert. Dank anspruchsvoller Grenzwerte und moderner Filtertechnik ist der Dioxinausstoß insbesondere aus den Abfall-Verbrennungsanlagen und der Metall-Gewinnung in den vergangenen Jahren drastisch reduziert worden. So haben Emissionsbeschränkungen bei Verbrennungsprozessen und die Verbotserordnungen in der Chemikalienproduktion die jährliche Emission von Dioxinen in Deutschland von 1.200 g seit 1990 auf unter 70 g abgesenkt.

Mit einer Halbwertszeit von mehreren Jahrzehnten sind Dioxine im Boden sehr langlebig und werden kaum verlagert. Über die Nahrungskette gelangen Dioxine in das menschliche Fettgewebe, wo sie aufgrund ihres lipophilen Charakters akkumulieren. Durch die Ausbringung von Klärschlamm auf die Felder gelangen diese Schadstoffe über Jahrzehnte in hohen Konzentrationen auch in die Meere. Auch hier reichern sich diese polychlorierten aromatischen Verbindungen über die Nahrungskette besonders im Fettgewebe von Fischen, Säugetieren und Vögeln an. In jedem Fall gelangen die toxischen Stoffe über die Nahrungskette in den Menschen.

Da Dioxine jedoch sehr langlebig sind, hat sich mittlerweile das Problem von der Emissionsseite auf die Umweltseite verlagert. So beträgt die Halbwertszeit von 2,3,7,8-TCDD im Körperfett des Menschen etwa sieben Jahre und 2,3,4,7,8-Pentachlordibenzofuran (2,3,4,7,8-PentaCDF) ist beispielsweise erst nach fast 20 Jahren zur Hälfte eliminiert. Das 2,3,7,8-TCDD (Seveso-Gift) ist bereits in kleinsten Mengen extrem giftig, weil es ein hohes krebserregendes Potenzial hat. Eine akute Wirkung von Dioxin ist beim Menschen nur bei sehr hohen Mengen, z. B. durch Vergiftungen zu erwarten. Durch Dioxine können jedoch Hautschädigungen (Chlorakne), Störungen des Immunsystems, des Nervensystems, des Hormonhaushalts, der Reproduktionsfunktionen und der Enzymssysteme hervorgerufen werden. Daher spielen vor dem Hintergrund des Verbraucher- und Umweltschutzes Messmethoden, die selbst kleinste Mengen von Dioxinen und verwandten Verbindungen sicher nachweisen können, eine immer größere Rolle.

### 3. Qualitätssicherung als Grundlage der Bewertung von Analyseergebnissen

Die Ergebnisse von chemischen Analysen und deren Interpretation haben in den vergangenen Jahren in Anbetracht der Auswirkungen vielfältiger industrieller Prozesse auf die Umwelt kontinuierlich an Bedeutung gewonnen. Nicht nur die Anzahl der zu bestimm-

## Organische, Anorganische Analytik von TÜV SÜD Industrie Service

- ◆ Luft-Analytik (Emissions- und Immissionsmessungen, Arbeitsplatz- und Innenraummessungen)
- ◆ Wasser-Analytik (Betriebs- und Prozesswasser, Grund-, Sicker- und Abwasser)
- ◆ Bodenanalytik (Boden und Altlasten)
- ◆ Abfall-Analytik (Deklarationsanalysen, Reststoffuntersuchungen nach TA-Abfall, Klärschlamm)
- ◆ Werkstoff-Analytik (Stähle, Legierungen)
- ◆ Brennstoff-Analytik (Schlacke, Heizöl, Holz und Kohle)
- ◆ Bedarfsgegenstands-Analytik (Kinderspielwaren, Emaillierungen, Textilien und Leder)

menden Verbindungen ist gestiegen. Auch wurden die Grenz- bzw. Richtwerte gesenkt, wodurch sich die Anforderungen an die Nachweisgrenzen und die Präzision der Bestimmungsmethoden verschärft haben.

Die europäischen Normen DIN EN 1948, Teil 1 bis 4 setzen die Vorgaben zur Bestimmung von Dioxinen bzw. den toxikologisch vergleichbar wirkenden „dioxinähnlichen Polychlorierten Biphenylen (PCB)“ in Abgasen von Verbrennungsanlagen fest. Die Normen sind überarbeitet worden und in den Neufassungen von Juni 2006 bzw. Oktober 2007 wurden die Vorgaben an die Nachweisstärke der analytischen Verfahren und zur Qualitätssicherung nochmals erhöht. Durch das Einbeziehen der Stoffklasse der dioxinähnlichen PCB in die Betrachtung werden die Anforderungen zur Bewertung des gesamten Dioxingehalts bei Produktionsprozessen in der Industrie allerdings noch steigen.

Bei der Qualitätskontrolle von Lebens- und Futtermitteln nach den EU-Richtlinien sind Grenzwerte für die Dioxine, die dioxinähnlichen PCB und deren Summe festgelegt.

Für einen umfassenden Gesundheitsschutz gilt es neben den europäischen Normen auch die nationalen Arbeitsschutzvorschriften im Blick zu behalten. So müssen Anlagenbetreiber freilich auch die Normen der Betriebssicherheitsverordnung (BetrSichV) und der Gefahrstoffverordnung (GefStoffV) beachten. Letztere umfasst spezielle technische Regeln für Gefahrstoffe

## Analytik von Sonderverbindungen von TÜV SÜD Industrie Service

Auftragsanalytik für die hochtoxischen Sonderverbindungen:

- ◆ Polychlorierte Dibenzop-dioxine und Dibenzofurane (PCDD/F)
- ◆ Polychlorierte Biphenyle (PCB)
- ◆ Polybromierte Dibenzodioxine, polybromierte Dibenzofurane sowie gemischt halogenierte Dioxine bzw. Furane und Schwefel-analoge Verbindungen
- ◆ Polycyclische aromatische Kohlenwasserstoffe (PAH)

Die Matrices, in denen die Sonderverbindungen analysiert werden, umfassen:

- ◆ Emissionsproben
- ◆ Immissionsproben
- ◆ Umweltproben aller Art
- ◆ Lebensmittel, Futtermittel
- ◆ Produktproben

Zusätzlich werden Untersuchungen von Innenraumschadstoffen, wie PCB, PAH und Holzschutzmittel in Raumluft, Hausstaub und Materialproben durchgeführt.



Abbildung 1: Emissionsmessung von Dioxinen



Abbildung 2: HRGC/HRMS-Analysesystem TÜV SÜD

(TRGS), die unter anderem Vorgaben für alle Arbeiten im Umgang mit Dioxinen oder Furanen enthält (TRGS 557). Insbesondere bei Wartungs- und Instandhaltungsarbeiten, bei denen Dioxine oder Furane freigesetzt werden können, haben Anlagenbetreiber und Arbeitgeber besondere Vorkehrungen zu treffen, um schädliche Gefahrstoffwirkungen auf Mensch und Umwelt zu verhindern.

#### Komplettangebot im Bereich Emission von TÜV SÜD Industrie Service

- ◆ Vorbereitung der Probenahme
- ◆ Durchführung der Probenahme (Emissionen, Immissionen durch eigene deutschlandweit zugelassene §§ 26, 28 BImSchG-Messteams)
- ◆ Laboruntersuchungen auf die ausgewählten Schadstoffe
- ◆ Analyseverfahren auf dem aktuellsten Stand der Technik
- ◆ Qualitätssicherung nach den Vorgaben der aktuellen Normen
- ◆ Beratung zur Vorgehensweise und Bewertung

Exakte Dioxin-Messungen und eine sehr leistungsfähige Analytik sind die Voraussetzung dafür, die Einhaltung der gesetzlichen Vorgaben zu gewährleisten und zu kontrollieren.

Hinzu kommt, dass Unternehmen oft Unterstützung von Experten brauchen, um die richtigen Schlüsse und weiteren Schritte aus den Messergebnissen abzuleiten. Nicht selten müssen Produktionsprozesse neu überdacht oder Verfahren der Abgasreinigung neu konzipiert werden.

#### 4. Technischer Fortschritt verlangt kontinuierliche Untersuchungen

Die Emission von polychlorierten aromatischen Verbindungen konnte durch die Verbesserung der Technologien in den vergangenen Jahren kontinuierlich abgesenkt werden. Allerdings traten und treten immer wieder neue Prozesse in den Mittelpunkt der Betrachtung bezüglich der Emission von Dioxinen. Die Langlebigkeit dieser Sonderverbindungen fordert weiterhin die kontinuierliche Untersuchung von Umweltproben, Lebens- und Futtermitteln zur Überprüfung der Belastung der Umwelt und möglicher Gesundheitsgefahren.

Moderne Messmethoden im Ultrapurenbereich stellen eine qualitativ hochwertige Analytik sicher, die zuverlässige Daten zur Bewertung der Problematik liefert. Die Ausdehnung der toxikologischen Betrachtung auf weitere Stoffklassen, wie die dioxinähnlichen PCB, ist analytisch auf demselben Qualitätsniveau möglich.

Aufgrund der Absenkung zulässiger Emissionswerte gilt es heute, mit empfindlicheren Geräten einen steigenden Durchsatz an Proben zu analysieren. Denn neben der Reproduzierbarkeit der Analyseergebnisse ist es vor allem wichtig, dass die Messergebnisse in kurzer Zeit vorliegen, um bei Bedarf umfassend und schnell reagieren zu können.

Die Umweltexperten des akkreditierten und notifizierten Labors von TÜV SÜD Industrie Service unterstützen die Industrie durch die Messung und Analyse von toxischen Stoffen und Stoffgruppen. Express- und Eilanalysen sind innerhalb von 24 bis 36 Stunden möglich. Neben der Überprüfung, ob gesetzlich vorgeschriebene Grenzwerte eingehalten werden, kann auch eine Anlagenoptimierung aufgrund der ermittelten Messergebnisse vorgenommen werden. Zudem leisten die Experten Unterstützung bei der Sicherstellung der Produktqualität (z.B. Reststoffe, Futtermittel) oder liefern mit Eilanalysen die Daten für eine schnelle und sichere Erfassung der Sachlage nach Brandfällen.

Mit Inbetriebnahme eines der weltweit modernsten Analysegeräte für die Ultrapurenanalytik erfüllt das Umwelttechnik-Labor von TÜV SÜD Industrie Service alle Vorgaben der Normen. Das hochauflösende Gaschromatographie/Massenspektrometer-System (HRGC/HRMS) ist speziell für die Bestimmung der Dioxine nach DIN EN 1948 (1-3) ausgelegt (siehe Abbildung 2). Aber auch die Bestimmung der dioxinähnlichen Polychlorierten Biphenyle (PCB) nach DIN CEN/TS 1948-4 kann nach der selben Methodik durchgeführt werden. Auch weitere schwer abbaubare Schadstoffe, Persistent Organic Pollutants (POP), die nach der Stockholm-Konvention

im Mittelpunkt der wissenschaftlichen Betrachtung stehen, können bestimmt werden.

In den vergangenen 15 Jahren hat TÜV SÜD Industrie Service über 20.000 Umweltproben auf Dioxine und weitere organische Spurenstoffe wie z. B. PCB, PAH, Chlorbenzole und Chlorphenole untersucht und mehr als 50 erfolgreiche Ringversuche in diesem Bereich durchgeführt. Erfahrenes Personal stellt eine zuverlässige Analytik unter Einhaltung der Qualitätsanforderungen sicher.

Der Schwerpunkt von TÜV SÜD Industrie Service liegt im Bereich der Untersuchung von Emissionsproben an thermischen Anlagen aller Art. Regelmäßige Pflichtmessungen nach dem Bundesimmissionsschutz-

gesetz werden ebenso durchgeführt, wie Garantie- und Abnahmemessungen nach Installation neuer Anlagen bzw. Abgasreinigungssystemen (siehe Abbildung 1).

Darüber hinaus liefern umfangreiche Studien im Bereich Immission (Schwebstaub, Staubdeposition) und Biomonitoring zuverlässige Daten, um punktuelle oder Hintergrundbelastungen der Umwelt sicher nachweisen zu können.

**Anschrift des Autors**

**Dr. Roland Haag**  
TÜV SÜD Industrie Service GmbH  
Grabenwiesenstraße 4  
73072 Donzdorf  
Tel.: 071 62/92 81 23  
E-Mail: roland.haag@tuev-sued.de