

Karlheinz Ballschmiter
Reiner Bacher

Dioxine

Chemie, Analytik, Vorkommen,
Umweltverhalten und Toxikologie
der halogenierten Dibenzo-p-dioxine
und Dibenzofurane



Weinheim • New York
Basel • Cambridge • Tokyo

Inhaltsverzeichnis

1	Dioxine als Umweltproblem - Eine Einführung	.1
1.1	Dioxine als Umweltchemikalien	.1
1.2	Bildung der Dioxine	.3
1.3	Vorkommen und Wichtung des Vorkommens der Dioxine	.4
1.4	Aktuelle Eintragspfade der Dioxine	.6
1.5	Bromierte Dioxine und Dioxin-Analoga	.9
1.6	Literatur	.11
2	Molekülstrukturen und Nomenklatur	.15
2.1	Einteilung der Substanzklassen	.15
2.2	Nomenklatur	.18
2.2.1	IUPAC-Nomenklatur	.18
2.2.2	Verkürzte Schreibweisen	.18
2.2.3	Systematische Nomenklatur in der Literatur	.20
2.3	Literatur	.26
3	Stoffeigenschaften der PXDD und PXDF	.27
3.1	Physikalische und physikochemische Eigenschaften	.27
3.1.1	Allgemeine Vorbemerkungen	.27
3.1.2	Molekulargewichte	.28
3.1.3	Schmelzpunkte und Siedepunkte	.29
3.1.4	Dampfdruck	.30
3.1.5	Wasserlöslichkeit	.32
3.1.6	n-Octanol/Wasser-Verteilungskoeffizient (K_{ow}), Koeffizient für die Verteilung Wasser/Sediment (K_{ol}) und Biokonzentrationsfaktor (BCF)	.35
3.1.7	Löslichkeit in organischen Lösungsmitteln	.38
3.1.8	Henry-Konstante	.39

3.1.9	Thermodynamische Daten	40
3.1.10	Literatur	43
3.2	Spektroskopische Eigenschaften	46
3.2.1	Allgemeines	46
3.2.2	Kernresonanz-(NMR)-Spektroskopie	46
3.2.3	UV-Spektroskopie	49
3.2.4	Infrarot-(IR)-Spektroskopie	50
3.2.5	Massenspektrometrie (MS)	54
3.2.6	Literatur	75
3.3	Moleküldaten	78
3.3.1	Daten zur Molekülstruktur	78
3.3.2	Weitere molekulare Parameter	79
3.3.3	Literatur	80
4	Bildung der PXDD und PXDF	81
4.1	Chemie der „kalten“ Bildung der PXDD und PXDF	81
4.1.1	Bildung durch chemische Reaktionen bei niedrigen Temperaturen ($< 300^{\circ}\text{C}$)	81
4.1.2	Bildung durch photochemische Reaktionen	82
4.1.3	Bildung durch industrielle Chlorierungs- und Bleichprozesse	85
4.1.4	Biochemische Bildung über enzymatische Reaktionen	88
4.1.5	Literatur	90
4.2	Chemie der thermischen Bildung der PXDD und PXDF	92
4.2.1	Allgemeine Reaktionsabläufe in der Chemie der unvollständigen Verbrennung	92
4.2.2	De «ovo-Synthese der PXDD und PXDF	95
4.2.3	Bildung von mit den Dioxinen strukturverwandten polyhalogenierten Aromaten im Rahmen der Chemie der unvollständigen Verbrennung. . .	107
4.2.4	Literatur	111
4.3	Darstellung von Referenzverbindungen	114
4.3.1	Allgemeine Vorbemerkungen	114
4.3.2	Synthesen von PXDD über Kondensationsreaktionen	115
4.3.3	Synthesen von PXDF über Cyclisierungsreaktionen	117
4.3.4	Synthesen für PXDD/PXDF über Halogenierungs-, Dehalogenicierungs- und Halogenaustauschreaktionen an den Grundgerüsten von Dibenzo-p-dioxin und Dibenzofuran	120
4.3.5	Literatur	126
4.4	Chemische und thermische Zersetzung von Dioxinen	128
4.4.1	Einleitung	128
4.4.2	Zersetzung von Dioxinen durch Säuren und Laugen	128
4.4.3	Zersetzung von Dioxinen durch Oxidations- und Reduktionsmittel	128

4.4.4	Zersetzung von Dioxinen durch Photolyse	129
4.4.5	Thermische Zersetzung / Maßnahmen zur Minderung der thermischen Bildung von Dioxinen	129
4.4.6	Literatur.	132
5	Methodische Konzepte in der Analytik der PXDD und PXDF.	135
5.1	Anforderungen an die Dioxin-Analytik	135
5.1.1	Der analytische Prozeß	135
5.1.2	Objektwahl/Probenahme	135
5.1.3	Vorgehensweise für die chemisch-analytische Bestimmung der Dioxine.	136
5.1.4	Probenaufbereitung	137
5.1.5	Bestimmungsschritt	139
5.1.6	Nachweisgrenze	139
5.1.7	Beurteilung von Analyseergebnissen	140
5.1.8	Qualitätskontrolle und Qualitätssicherung	142
5.1.9	Literatur.	143
5.2	Probenahme- und Probenvorbereitungstechniken	145
5.2.1	Probenahmetechniken für die Matrix Luft	145
5.2.2	Probenahme und Probenvorbereitung für Wasserproben.	154
5.2.3	Probenahmetechniken für Böden und Sedimente.	155
5.2.4	Probenahme von Bioproben	156
5.2.5	Literatur.	156
5.3	Techniken der Probenvorbereitung und Extraktion.	160
5.3.1	Einleitung	160
5.3.2	Probenvorbereitung und Durchführung der Flüssig/Flüssig-Extraktion	160
5.3.3	Probenvorbereitung und Durchführung der Fest/Flüssig-Extraktion	162
5.3.4	Probenvorbereitung und Durchführung der Extraktion mit überkritischen Fluiden (SFE).	165
5.3.5	Literatur.	167
5.4	Verfahren der Matrixabtrennung (Clean-up).	170
5.4.1	Einleitung	170
5.4.2	Allgemeine Verfahrensschritte im Clean-up.	171
5.4.3	Flüssigchromatographische Verfahren zur Isolierung der PXDD/PXDF.	172
5.4.4	HPLC der PXDD/PXDF	178
5.4.5	Clean-up Verfahren unter Einbeziehung von Verteilungsverfahren	179
5.4.6	Literatur.	182
5.5	Methodenvorschläge für die Analyse der PXDD und PXDF.	185
5.5.1	Offizielle Methodenvorschläge	185
5.5.2	Darstellung ausgewählter Analysemethoden.	185
5.5.3	Literatur.	193

6	Isomerenspezifische Trennung der PXDD und PXDF durch Kapillar-Gaschromatographie.	195
6.1	Einführung	195
6.2	Wahl der Analysenbedingungen für die Kapillar-GC der PXDD und PXDF.	197
6.2.1	Trennsäule	197
6.2.2	Injektionstechniken	201
6.2.3	Weitere typische Trenn- und Analysenbedingungen	203
6.2.4	Literatur	205
6.3	Selektivität der Trennung der PXDD und PXDF in der Kapillar-GC am Beispiel einiger ausgewählter Trennphasen.	207
6.3.1	Einleitung	207
6.3.2	Trennung von Halogen-Homologengruppen der PXDD und PXDF.	208
6.3.3	Isomerenspezifische Trennung der PXDD und PXDF.	210
6.3.4	Strukturabhängigkeit der Retention.	213
6.3.5	Literatur	222
7	Detektion und Quantifizierung der PXDD und PXDF.	225
7.1	Charakteristik und Anwendungen verschiedener gaschromatographischer Detektionsverfahren	225
7.1.1	Detektion mit dem Flammenionisationsdetektor (GC/FID).	225
7.1.2	Detektion mit dem Elektroneneinfangdetektor (GC/ECD).	226
7.1.3	Detektion mit dem Atomemissionsdetektor (GC/AED).	227
7.1.4	Detektion mit Infrarot-Spektroskopie (GC/IR-Kopplung).	228
7.1.5	Massenspektrometrische Detektion (GC/MS).	229
7.1.6	Literatur	229
7.2	Qualitative und quantitative Bestimmung der PXDD und PXDF durch Kapillar-GC mit massenspektrometrischer Detektion	231
7.2.1	Einführung	231
7.2.2	Identifizierung der PXDD und PXDF mit GC/MS.	232
7.2.3	Methodik der Quantifizierung der PXDD und PXDF mit GC/MS.	234
7.2.4	Literatur	243
7.3	Quantitative Bestimmung der PXDD und PXDF durch nichtchromatographische Techniken	245
7.3.1	Ergebnisse mit verschiedenen analytischen Techniken.	245
7.3.2	Literatur	246

8	Vorkommen der PXDD und PXDF	247
8.1	Quellen und Substanzmuster der PXDD und PXDF	247
8.1.1	Klassifizierungskriterien	247
8.1.2	Literatur	249
8.2	Industrielle Prozesse der Halogenchemie	249
8.2.1	Einführung	249
8.2.2	Chlorphenole	249
8.2.3	Chlorphenoxyessigsäuren und abgeleitete Produkte	251
8.2.4	Polychlorbiphenyle (PCB)	252
8.2.5	Verunreinigungen von PCDD/PCDF in weiteren chlororganischen Verbindungen	254
8.2.6	Produktionsprozesse in der Zellstoff- und Papierindustrie unter Einsatz von Chlor	258
8.2.7	Produktion und Anwendung von Chlor	260
8.2.8	Reinigung von Textilien	260
8.2.9	Bromierte Flammschutzmittel	262
8.2.10	Literatur	265
8.3	Thermische Prozesse als Quellen für PXDD und PXDF	268
8.3.1	Einführung	268
8.3.2	Einträge aus Abfallverbrennungsanlagen	269
8.3.3	Klärschlammverbrennung im Wirbelschichtverfahren	273
8.3.4	Kraftwerke auf der Basis fossiler Brennstoffe	274
8.3.5	Primäre Metallherzeugung aus Erzen	275
8.3.6	Prozesse der sekundären Metallherzeugung und Metallrückgewinnung auf thermischer Basis	277
8.3.7	Hausbrand-Feuerungen	278
8.3.8	Verbrennungsmotoren (Automobil bezogene Emissionen)	282
8.3.9	Kontaminationen durch Brände	284
8.3.10	Verbrennung von Naturstoffen („Biomass Burning“)	285
8.3.11	Literatur	286
8.4	Sekundäre Quellen - Sammlung eines primären Eintrages	292
8.4.1	Vorkommen der PXDD und PXDF in Klärschlämmen	292
8.4.2	Kompost	297
8.4.3	Anwendung von Holzschutzmitteln in Innenräumen	297
8.4.4	Altöle	298
8.4.5	Altlasten	298
8.4.6	Literatur	298
8.5	Vorkommen der PXDD und PXDF in Umweltproben	301
8.5.1	Außenluft	301
8.5.2	Wasser und Sediment	305
8.5.3	Boden	308
8.5.4	Vorkommen auf und in Pflanzen	310

8.5.5	Vorkommen in aquatischen und terrestrischen Organismen	312
8.5.6	Vorkommen in Humanproben	315
8.5.7	Vorkommen in Lebensmittelproben	321
8.5.8	Literatur	321
8.6	Bilanzierung des Gesamt ein trages der PXDD und PXDF	326
8.6.1	Aktueller Sachstand	326
8.6.2	Literatur	328
9	Umweltverhalten der PXDD und PXDF	331
9.1	Einleitung	331
9.1.1	Dioxine als Umweltchemikalien	331
9.1.2	Literatur	332
9.2	Transformation unter Umweltbedingungen	333
9.2.1	Abiotischer Abbau: Transformation und Abbau durch Photolyse	333
9.2.2	Abiotischer Abbau: Transformation und Abbau durch Photoxidantien	336
9.2.3	Abiotischer Abbau: Hydrolyse	338
9.2.4	Biotischer Abbau: Transformation und Abbau durch Bakterien und Pilze	339
9.2.5	Biotischer Abbau: Transformation und Abbau in höheren Organismen.	342
9.2.6	Literatur	343
9.3	Ausbreitung, Mobilität und Transformation der Dioxine in verschiedenen Umweltkompartimenten	347
9.3.1	Atmosphäre	347
9.3.2	Wasser und Sediment	352
9.3.3	Böden	353
9.3.4	Anreicherung in Biota	355
9.3.5	Modellrechnungen zur Verteilung in der Umwelt	358
9.3.6	Literatur	360
9.4	Trends in der zeitlichen Entwicklung der Rückstände an Dioxinen in Umweltproben	363
9.4.1	Ergebnisse neuerer Studien für verschiedene Matrices	363
9.4.2	Literatur	366
10	Mustererkennungsmethoden in der Analytik der PXDD und PXDF	367
10.1	Einleitung	367
10.2	Methoden zur Mustererkennung und Musterinterpretation	368
10.2.1	Transformation der Rohdaten	368
10.2.2	Ähnlichkeitskoeffizienten	368

10.2.3	Einfache Korrelationsanalyse	370
10.2.4	Multivariate Datenanalyse	370
10.2.5	Literatur.	373
11	Toxikologische Eigenschaften der PXDD und PXDF	375
11.1	Einleitung	375
11.1.1	Bedeutung der toxikologischen Eigenschaften für die Dioxin-Diskussion.	375
11.1.2	Literatur.	377
11.2	Vergleichende Bewertung der Toxizität der PXDD/PXDF	378
11.2.1	System der Toxizitätsäquivalentfaktoren.	378
11.2.2	Literatur.	380
11.3	Toxikokinetik	381
11.3.1	Resorption und Verteilung	381
11.3.2	Metabolismus und Exkretion.	382
11.3.3	Literatur.	383
11.4	Toxikodynamik - Wirkungsmechanismus.	384
11.4.1	Einführung.	384
11.4.2	Theorien zum Wirkungsmechanismus.	384
11.4.3	Literatur.	385
11.5	Toxikodynamik - Akute Toxizität	386
11.5.1	Ergebnisse aus tierexperimentellen Studien.	386
11.5.2	Erfahrungen über akute Intoxikationen beim Menschen.	387
11.5.3	Literatur.	388
11.6	Toxikodynamik - Chronische Toxizität	389
11.6.1	Ergebnisse von tierexperimentellen und in vitro-Studien	389
11.6.2	Erfahrungen über chronische Intoxikationen beim Menschen.	390
11.6.3	Literatur.	391
11.7	Schlußfolgerungen	392
11.7.1	Empfehlungen für die tolerierbare Exposition des Menschen.	392
11.7.2	Generelle Risikoabschätzung für Dioxine.	392
11.7.3	Literatur.	393
12	Gesetzliche Regelungen über PXDD und PXDF.	395
12.1	Regelungen in der Bundesrepublik Deutschland	395
12.1.1	Chemikalienrecht	395
12.1.2	Gefahrgutbeförderungsrecht	398
12.1.3	Immissionsschutzrecht	399

12.1.4	Abfallrecht	401
12.1.5	Klärschlammverordnung	401
12.1.6	Arbeitsschutzrecht	402
12.1.7	Weitere Empfehlungen	402
12.1.8	Literatur	403
12.2	Regelungen in Europa	405
12.2.1	Richtlinien auf Länderebene und Empfehlungen der EU	405
12.2.2	Literatur	406
12.3	Regelungen außerhalb von Europa	407
12.3.1	Richtlinien in den Vereinigten Staaten	407
12.3.2	Richtlinien in Japan	408
12.3.3	Literatur	408
13	Umgang mit PXDD und PXDF	409
13.1	Praktische Umsetzung	409
13.1.1	Vorbemerkungen	409
13.1.2	Anforderungen an die Laboreinrichtung	409
13.1.3	Anforderungen an das Personal	411
13.1.4	Verhaltensrichtlinien für den Laborbetrieb	411
13.1.5	Kennzeichnungen	413
13.1.6	Literatur	414
Anhang A	415
1	Massentafeln der Molekülonen-Cluster der Substanzklassen der PXDD/PXDF	416
2	Charakteristische Indikatormassen und Intensitätsverhältnisse in EI-Massenspektren der PCDD/PCDF sowie PBDD/PBDF	422
3	Graphische Darstellung der Molekülonen-Cluster der Substanzklassen der PXDD/PXDF in EI-Massenspektren	430
Anhang B	431
1	Häufig benutzte Abkürzungen von Substanzklassen	432
2	Weitere, häufiger im Text und in der Literatur benutzte Abkürzungen	433
Anhang C	437
	Originaltext der EPA-Methode 8280	437
Sachregister	501