



Forschungszentrum Karlsruhe
Technik und Umwelt

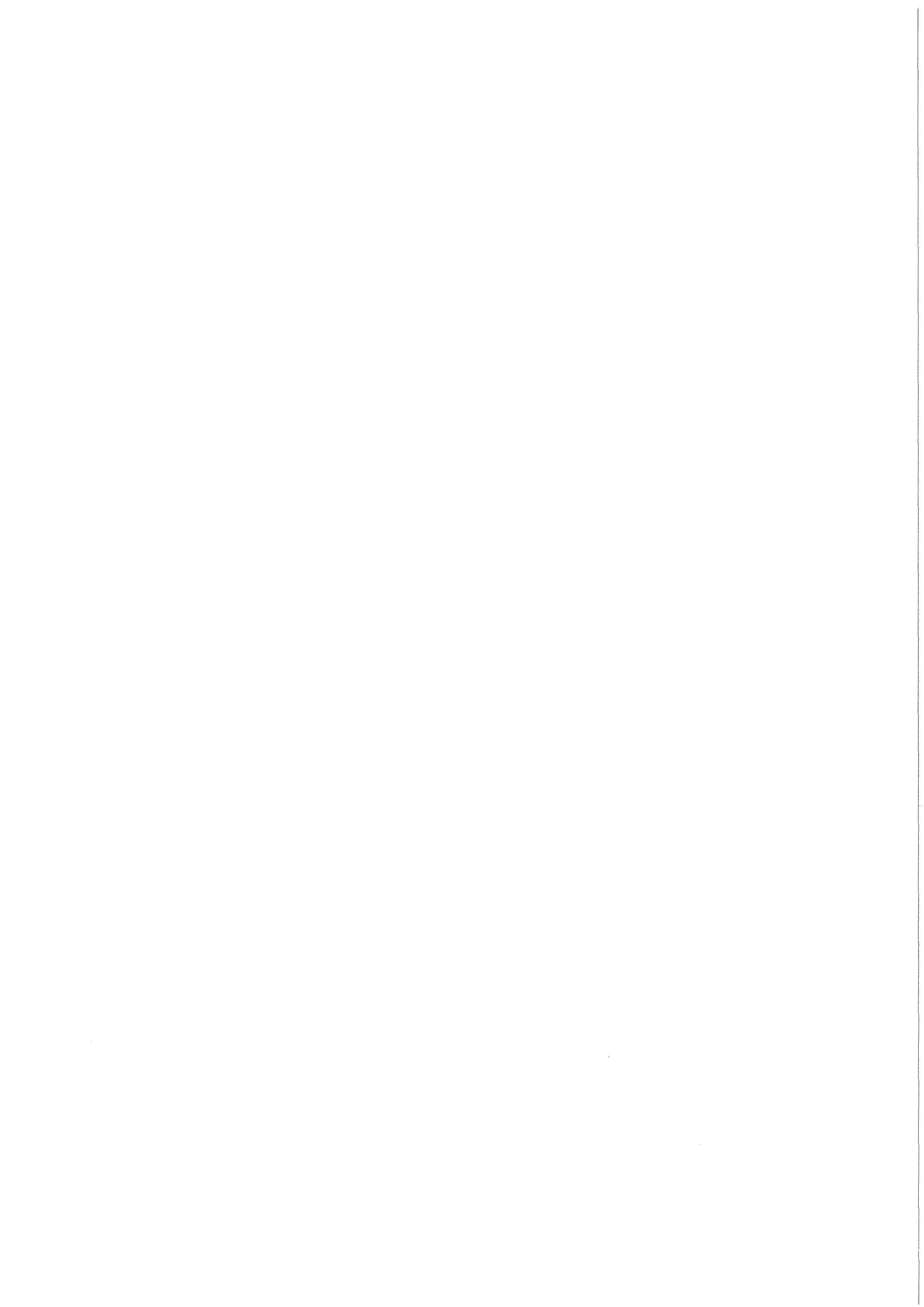
Wissenschaftliche Berichte
FZKA 6039

**Reaktionen von
Polychlorierten Biphenylen
an Flugaschen von
Müllverbrennungsanlagen**

M. Scholz

Institut für Technische Chemie

Dezember 1997



Forschungszentrum Karlsruhe

Technik und Umwelt

Wissenschaftliche Berichte

FZKA 6039

**Reaktionen von Polychlorierten Biphenylen an Flugaschen von
Müllverbrennungsanlagen**

Michael Scholz

Institut für Technische Chemie

Von der Fakultät für Chemie der Universität Heidelberg
genehmigte Dissertation

Forschungszentrum Karlsruhe GmbH, Karlsruhe
1997

**Als Manuskript gedruckt
Für diesen Bericht behalten wir uns alle Rechte vor**

**Forschungszentrum Karlsruhe GmbH
Postfach 3640, 76021 Karlsruhe**

**Mitglied der Hermann von Helmholtz-Gemeinschaft
Deutscher Forschungszentren (HGF)**

ISSN 0947-8620

Zusammenfassung

Reaktionen von Polychlorierten Biphenylen an Flugaschen von Müllverbrennungsanlagen

Die vorliegende Arbeit behandelt die Bildung von Polychlorierten Biphenylen (PCB) und deren weitere Reaktionen auf Flugaschen von Müllverbrennungsanlagen. In der sogenannten De Novo Synthese werden PCB und andere chlororganische Spurenstoffe aus in der Flugasche enthaltenem partikulären Kohlenstoff, Chlorid und Kupfer gebildet.

Es konnte eine De Novo Bildung von PCB in ähnlichen Größenordnungen wie die der PCDD und PCDF gefunden werden. Diese PCB werden im weiteren Verlauf in niedriger chlorierte Biphenyle, sowie chlorierte Benzole und Phenole abgebaut. Die Reaktivität und die Art und Verteilung der Produkte hängt dabei von der Struktur des jeweiligen PCB ab. Aus den PCB bilden sich außerdem in erheblichen Mengen PCDF. Auch hier ist die Bildungsrate von der Struktur des jeweiligen PCB abhängig. Die PCDF-Bildung erfolgt bevorzugt unter Erhalt der orthoständigen Chlorsubstituenten. Es bilden sich keine PCDD aus PCB.

¹³C-Experimente mit Flugasche ergaben, daß die PCB bei der De Novo Synthese nicht aus kleineren aromatischen Einheiten aufgebaut werden, sondern die Biphenylstruktur als Ganzes aus der Kohlenstoffmatrix der Flugasche herausgelöst wird.

Abstract

Reactions of Polychlorinated Biphenyls on Fly Ashes of Municipal Waste Incinerators

This paper deals with the formation of chloroorganic trace compounds, especially Polychlorinated Biphenyls (PCBs), on fly ash and their further reactions. These compounds were formed of particulate carbon, chloride, and copper on the fly ash in a so called De Novo synthesis.

It could be shown that a De Novo synthesis of PCBs takes place, in the same concentration range as that of PCDD and PCDF. These PCBs were degraded to lower chlorinated biphenyls, and chlorinated benzoles and phenoles, too. Reactivity, as well as the kind of products and their distribution depends on the structure of the individual PCB. Further, PCBs react to PCDF to a considerable amount. The yield of PCDF from PCBs depends also on the structure of the precursor biphenyl. PCDF formation with conservation of ortho chlorine is preferred. No PCDD products of PCB could be found.

¹³C-experiments with fly ash showed that De Novo synthesis of PCB proceeds from preformed biphenyl structures in the carbon lattice. There is no formation via intermediate one-ring compounds.

Inhaltsverzeichnis

1 Einleitung und Problemstellung	1
2 Grundlagen	3
2.1 Chemie der Polychlorierten Biphenyle (PCB)	3
2.2 Bildung chlororganischer Spurenstoffe auf Flugaschen von Müllverbrennungsanlagen	7
2.2.1 De-novo-Synthese	8
2.2.2 Precursor-Theorie	10
2.3 PCB - Produkte und Precursor aus Flugasche	11
3 Methoden	14
3.1 Vorbehandlung der Flugasche	14
3.2 Charakterisierung der Flugasche	15
3.3 Herstellung der Modellmischung und der Flugasche mit definiertem Kohlenstoffgehalt für Isotopenversuche	16
3.4 Dotierung der Flugasche mit PCB	16
3.5 Versuchsaufbau für thermische Experimente	17
3.6 Vorbehandlung des Adsorberharzes für die Erfassung der flüchtigen Komponenten	19
3.7 Durchführung der thermischen Experimente	19
3.8 Extraktion von Flugasche und Adsorberharz	20
3.9 Probenaufarbeitung	21
3.10 Messung der Proben durch GCMS	23
3.11 Bestimmung des Kohlenstoffgehalts von Flugascheproben	27
3.12 Bestimmung des organisch gebundenen Chlors in Flugascheproben (ROX)	27
4 Ergebnisse und Diskussion	29
4.1 Neubildung von PCB auf Flugasche	29
4.1.1 Neubildung von PCB mit synthetischer Luft	29
4.1.1.1 Verhalten des Kohlenstoff- und des Chlorgehaltes auf Flugasche	32
4.1.1.2 Verhalten anderer chlororganischer Verbindungen	34
4.1.2 Neubildung von PCB mit Stickstoff	38
4.1.2.1 Verhalten des Kohlenstoff- und des Chlorgehaltes auf der Flugasche unter Inertatmosphäre	39
4.1.2.2 Verhalten anderer chlororganischer Verbindungen unter Inertatmosphäre	42
4.1.3 Vergleich der Ergebnisse mit synthetischer Luft und unter Inertatmosphäre	45
4.2 Reaktionen von Polychlorierten Biphenylen	48
4.2.1 Reaktionen von PCB auf Flugasche	48

4.2.1.1	Decachlorbiphenyl auf Flugasche mit synthetischer Luft	48
4.2.1.2	Decachlorbiphenyl auf Flugasche unter Stickstoffatmosphäre	58
4.2.1.3	Hexachlorbiphenyle auf Flugasche mit synthetischer Luft	66
4.2.1.4	Vergleich der Ergebnisse bei Flugaschen mit verschiedenen PCB-Dotierungen	71
4.2.2	Reaktionen von PCB auf einer Modellmischung	73
4.2.2.1	Untersuchung der Temperaturabhängigkeit	73
4.2.2.2	Untersuchung der Zeitabhängigkeit	82
4.3	Versuche mit ^{13}C -markierten Verbindungen	90
4.3.1	Reaktionen von ^{13}C -Kohlenstoff auf einer Modellmischung	90
5	Zusammenfassende Diskussion und Schlußbetrachtung	94
6	Literaturverzeichnis	98
7	Anhang	104

1. Einleitung und Problemstellung

Das Wirtschaften des Menschen schafft Stoffe, die in der Natur bis dahin nicht vorhanden waren. Dabei handelt es sich um Substanzen, die bewußt erdacht und erzeugt wurden, um einen bestimmten Zweck zu erfüllen. Dabei entstehen auch solche, die als Abfall zu betrachten sind. Die damit verbundenen Probleme - seien es nun Fragen der Giftigkeit, der unkontrollierten Verbreitung, der Beseitigung, der Persistenz und Akkumulation in der Ökosphäre, kurz der Auswirkungen auf Mensch und Umwelt - erregen das öffentliche Interesse.

In dieser Hinsicht besonders problematisch sind viele chlororganische Verbindungen. Eine Gruppe hiervon, die polychlorierten Biphenyle, kurz PCB, sorgte immer wieder für Schlagzeilen. Ihr Weg vom ehemals vielgelobten Vielzweckstoff zum mittlerweile ubiquitär vorhandenen Problemstoff steht beispielhaft für die Erkenntnis, daß anthropogene Stoffe von der Herstellung bis zur Entsorgung kontrolliert werden müssen. Zur Zeit der Einstellung der Produktion der PCB 1983 war ihre Giftigkeit und ihre Akkumulation in der Umwelt schon lange bekannt²⁶. Sie wurden mit den Jahren zunehmend durch ungefährlichere Stoffe ersetzt, dennoch finden sie sich bis heute z.B. im Fettgewebe von Tieren, in Sedimenten von Flüssen und Seen etc^{37,38,54,64,83}.

Zwei andere Verbindungsklassen, die der polychlorierten Dibenzodioxine und -furane (PCDD und PCDF), erzeugten öffentliches Interesse, als sie 1977 im Abgas von Müllverbrennungsanlagen gefunden wurden⁵⁷. Hierdurch wuchs die Einsicht, daß die Beseitigung von Abfallstoffen zur Bildung anderer Problemstoffe, die dabei weit gefährlicher sein können, führen kann. Von da an wurde nach weiteren ökologisch und gesundheitlich bedenklichen Verbindungsklassen, sowie nach weiteren Quellen für diese gesucht. Es ergaben sich Hinweise, daß z.B. auch PCB bei der Abfallverbrennung entstehen können^{10,67,68,77,86}.

Dieser Aspekt sollte in der vorliegenden Arbeit näher untersucht werden. Analog zu den mittlerweile zahlreichen Untersuchungen zur Bildung von PCDD und PCDF in den Abgasen von Müllverbrennungsanlagen (MVA) sollten Experimente mit Flugasche unter besonderer Berücksichtigung etwaiger Neubildung von PCB und deren weiterem Schicksal durchgeführt werden. PCB wurden bisher in derartigen Untersuchungen vernachlässigt, obwohl die planaren Kongenere ähnlich den PCDD mutagen wirksam sind, und sie eine nicht geringe Toxizität aufweisen. Auch bei einer Neubildung von PCB stellt sich die Frage, wie sich der Biphenylkörper auf der Flugasche bildet: Aus zwei Benzolringen, die über eine C-C-Bindung verknüpft werden? Oder wird das Biphenylgerüst als Ganzes aus makromolekularen Strukturen herausgebrochen?

Weiterhin stellt sich die Frage, ob PCB unter den Bedingungen, denen die Flugasche im Abgasstrom ausgesetzt ist, als Vorläuferverbindungen fungieren können, aus denen PCDF entstehen. Hier liegt ein Schwerpunkt auf reaktionsmechanistischen Fragen: Werden ortho-

Chlorsubstituenten am PCB benötigt? Kann an evtl. entstehenden Furanen das „PCB-Edukt“ abgelesen werden? In welchen „Ausbeuten“ erhält man PCDF aus PCB? Wenn es solche Reaktionen gibt, wo liegt ihr Optimum bzgl. der Reaktionstemperatur und der Reaktionsdauer?

Um jedoch überhaupt Aussagen treffen zu können, mußte zunächst eine Methode zur Aufarbeitung der Flugasche-Proben entwickelt werden, die es erlaubte, PCB von störenden Substanzen abzutrennen, aufzukonzentrieren und zu analysieren - qualitativ wie quantitativ, wobei sich hier die Frage des Standards stellte. Außerdem war es wichtig, die Aufarbeitung so zu gestalten, daß PCDD, PCDF und auch polychlorierte Benzole und Phenole miterfaßt werden konnten. Deshalb wurde versucht, die PCB-Analytik in die etablierte Dioxinanalytik zu integrieren.

2. Grundlagen

2.1 Chemie der Polychlorierten Biphenyle (PCB)

Unter der Bezeichnung „Polychlorierte Biphenyle“ versteht man die Substanzklasse, die aus der Summe aller möglichen Varianten einer Chlorierung von Biphenyl entsteht. Beim Biphenyl können maximal zehn Wasserstoffatome durch Chloratome substituiert werden. Allgemein üblich sind mittlerweile Kategorisierungen, wie sie auch bei den polychlorierten Dibenzodioxinen und -furanen (PCDD und PCDF) gemäß Vorschlägen der EPA Anwendung finden. Demnach faßt man alle Verbindungen der gleichen Chlorierungsstufe und Verbindungsklasse zu einer „Homologengruppe“ zusammen. Es gibt also zehn Homologengruppen von PCB. „Isomere“ sind die Verbindungen innerhalb einer Homologengruppe. Die Gesamtheit aller Verbindungen der Verbindungsklasse bezeichnet man als „Kongener“. Bei den PCB sind 209 Kongenere möglich. Die Abb. 2.1-1 zeigt die Strukturformel der PCB und die systematische Bezifferung der Kohlenstoffatome, an die Chloratome gebunden sein können.

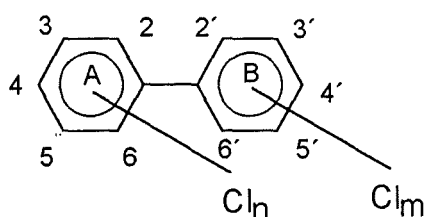


Abb. 2.1-1 Strukturformel der PCB

Die Tabelle 2.1-1 führt die Anzahl der Isomere in den jeweiligen Homologengruppen auf. Zum Vergleich sind die Homologen von PCDD und PCDF beigelegt.

Anzahl der Chloratome	Anzahl der PCB-Isomere	Anzahl der PCDD-Isomere	Anzahl der PCDF-Isomere
1	3	2	4
2	12	10	16
3	24	14	28
4	42	22	38
5	46	14	28
6	42	10	16
7	24	2	4
8	12	1	1
9	3	-	-
10	1	-	-
Kongenere	209	75	135

Tab. 2.1-1: Anzahl der Isomere der einzelnen Chlorierungsstufen von PCB, PCDD und PCDF

Liegen Chloratome in ortho-Stellung zur C-C-Bindung zwischen den beiden aromatischen Ringen vor, so ist keine planare Anordnung des Biphenyls mehr möglich. Dies bietet einerseits ein Kriterium bei der Auftrennung von PCB-Gemischen^{12,21,82,88}, andererseits gilt auch, daß die planaren Species toxikologisch gefährlicher sind, weil diese mutagen wirksam sein können.

Eine Vereinfachung der Nomenklatur der PCB stellt die Nummerierung von Ballschmitter dar. Hierbei werden die Kongenere nach steigender Anzahl der Chloratome im Molekül geordnet. Innerhalb einer Homologengruppe werden zuerst die Isomere mit der niedrigsten ersten Ziffer aufgeführt. Bei gleicher erster Ziffer entscheidet die zweite usw. So ergibt sich eine Bezeichnung von PCB 1 bis PCB 209, also Decachlorbiphenyl.

Die PCB wurden industriell hergestellt, jedoch nicht in Form einzelner, definierter Kongenere, sondern immer als eine komplexe Mischung, deren Zusammensetzung von den Reaktionsbedingungen abhängt. Dabei wurde Chlor in Biphenyl eingeleitet, wobei Eisenchlorid oder Eisenpulver als Katalysator diente; danach wurde das Produktgemisch zur Reinigung entsäuert und destilliert²⁶.

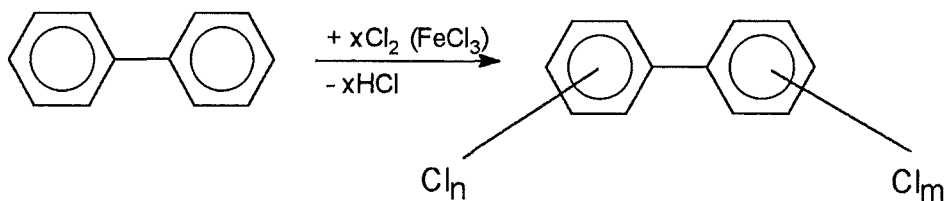


Abb. 2.1-2 Industrielle Herstellung von Polychlorierten Biphenylen

Weltweit wurden bis zur Produktionseinstellung ca. 10^6 t PCB hergestellt, die Hälfte davon in den USA. Als Beispiele für die Vielzahl der Handelsnamen seien genannt: Clophen, Kanechlor, Aroclor. Diese wurden nochmals näher spezifiziert, je nach Chlorgehalt des Produkts. Welche Kongenere in welchen Mengen enthalten sind, konnte erst Ende der siebziger Jahre mittels Kapillargaschromatographie untersucht werden, zu einem Zeitpunkt, in dem die Produktion bereits am Auslaufen war. So enthalten die technischen Mischungen hauptsächlich Tri-, Tetra-, Penta- und Hexachlorbiphenyle. Im Durchschnitt liegen 50 - 70 verschiedene Kongenere vor, bei denen nur etwa die Hälfte in Konzentrationen über 1% vertreten sind.

Während die meisten PCB als Reinsubstanz bei Raumtemperatur als weiße, kristalline Feststoffe vorliegen (bis auf einige niedrig chlorierte Kongenere)¹³, handelt es sich bei den technischen Mischungen um farblose Flüssigkeiten, deren Viskosität und Dichte mit steigendem Chlorgehalt stark zunimmt, während die ohnehin geringe Wasserlöslichkeit abnimmt. Dagegen sind alle leicht löslich in organischen Lösungsmitteln und in Fetten.

Für die technische Anwendung wichtige Eigenschaften der PCB sind: Sie sind

- billig herstellbar
- nicht brennbar und nicht entflammbar

-
- hitzebeständig
 - chemisch stabil gegen Säuren, Basen, Oxidation
 - nicht korrosiv
 - gut elektrisch isolierend
 - wenig flüchtig
 - wenig akut toxisch

Aufgrund dieser anwendungstechnischen Vorteile wurden PCB lange Zeit sehr vielseitig eingesetzt, z.B. als

- Transformatorenöl
- Dielektrikum von Kondensatoren
- Hydraulikflüssigkeiten
- Wärmeüberträger
- Öle für Turbinen und Vakuumpumpen
- Schmieröl
- Schmiermittel beim Bohren, Schneiden, Schleifen bei der Metallbearbeitung
- feuerhemmendes Imprägniermittel in der Elektroindustrie
- Weichmacher in Kunststoffen
- Zusatz von Lacken, Klebstoffen, Textilien etc.

Erst mit der Zeit erkannte man allerdings die schwerwiegenden Nachteile der PCB. Hierzu zählen vor allem:

- schwere Abbaubarkeit (Persistenz) in der Umwelt, dadurch
- weite Verbreitung in allen Bereichen der Umwelt
- teilweise Anreicherung (Kumulation) in Nahrungsketten
- zum Teil bedenkliche chronische Toxizität
- sehr problematische Abfallbeseitigung

Eine weitere Sensibilisierung für die Gefährlichkeit dieser Substanzklasse ergab sich auch aus einigen Unfällen. Als Beispiele seien hier genannt: Die sogenannte „Yusho“-Katastrophe, bei der 1968 in Japan durch PCB-verunreinigtes Reisöl ca. 15000 Menschen gesundheitliche Schäden erlitten. 1979 ereignete sich ein weiterer Unfall mit Reisöl in Taiwan („Yu Cheng“), bei dem ca. 1900 Menschen betroffen waren. Die hauptsächlichen Symptome waren Schwächegefühl, Sehschwäche, Taubheitsgefühl in den Extremitäten, Kopfschmerzen und Erbrechen. Es fanden sich auch Fälle von Chlorakne, Haarausfall und Veränderungen in der Hautpigmentierung, sowie eine Schwächung des Immunsystems und Schäden bei Kindern, deren Mütter von der Vergiftung betroffen waren. Veränderungen diverser Blutwerte und eine - allerdings noch nicht endgültig belegte - erhöhte Tumorbildung bei den Betroffenen kommen hinzu. Diese ganzen Symptome werden allerdings zu einem guten Teil den Begleitstoffen der technischen PCB zugeschrieben, vor allem den PCDF.

All diese Erkenntnisse und Ereignisse führten zu gesetzlichen Regelungen, und dadurch zur Produktionseinstellung: 1977 beim Haupterzeuger Monsanto und 1983 bei der Bayer AG. Nach und nach gingen in den folgenden Jahren Herstellung und Verbrauch weltweit zurück. In einigen Anlagen und Geräten, alten Farbanstrichen usw. sind allerdings noch heute PCB enthalten.

Interessant ist die seit Jahren konstante Rate der täglichen Aufnahme von PCB durch den Menschen: So muß man von einer Menge von 4-8 µg PCB ausgehen, die täglich mit der Nahrung aufgenommen wird. Damit ergibt sich nach 40 Jahren eine Gesamtmenge von ca. 20-40 mg PCB im Körper, ein durchschnittlicher Wert. Muttermilch enthält durchschnittlich 1,5 mg/kg im Fettanteil²⁶.

Die gründlichste und fast ausschließlich angewandte Methode der Entsorgung ist die Verbrennung bei Temperaturen über 1200°C zu CO₂, HCl und H₂O. Sinnvoll ist dies aber nur bei sehr hohen PCB-Konzentrationen, z.B. bei Transformatorenölen. Bei geringeren Mengen, z.B. bei alten Anstrichen, gibt es noch kein Konzept. Aus solchen Quellen tritt nach wie vor PCB in die Umwelt aus. Daher nimmt trotz eingestellter Produktion und Verwendung der ständig kontrollierte PCB-Gehalt in menschlichem Fettgewebe und Muttermilch nicht signifikant ab.

Die „Entsorgung“ der PCB in der Umwelt erfolgt sehr langsam durch natürliche Prozesse wie der Ablagerung in Meeressedimenten, der Zersetzung durch den UV-Anteil des Sonnenlichts (Photolyse), oder durch biologischen Abbau.

Immer wieder werden in der Literatur PCB und PCDF in Verbindung gebracht^{7,18,19,53,58,61,65}. Die Strukturen der beiden Verbindungsklassen legen dies nahe. Tatsächlich sind die technischen PCB u.a. mit PCDF verunreinigt⁶¹, und bei Untersuchungen der Substanzen im Abgasstrom von Verbrennungsanlagen werden beide unter einer Vielzahl anderer Substanzen angeführt. Dies deutet einerseits auf eine mögliche Bildung der PCB in diesen Anlagen hin^{10,67,68,70,71,86}, andererseits wird über eine Rolle der PCB als Vorläuferverbindungen der PCDF spekuliert. Tatsächlich gibt es bisher nur sehr wenige fundierte Untersuchungen über die PCB-Bildung bei Verbrennungsprozessen und ihre Funktion als Vorläuferverbindungen bei der PCDF-Bildung. Über nachgewiesene PCDF-Bildung aus PCB wird in den folgenden Kapiteln berichtet.

2.2 Bildung chlororganischer Spurenstoffe auf Flugaschen von Müllverbrennungsanlagen

Bereits Ende der 70er Jahre wurde die Theorie entwickelt, daß bei allen unvollständigen Verbrennungen, an denen Chlor in irgendeiner Form beteiligt ist, chlororganische Verbindungen wie PCDD und PCDF, aber auch chlorierte Benzole, Phenole, Naphthaline etc. entstehen. Auch in den Abgasen von Hausmüllverbrennungsanlagen wurden PCDD/PCDF gefunden⁵⁷.

In der Folgezeit gab es zahlreiche Untersuchungen zur Minimierung der Emission dieser Substanzen, sowohl im Hinblick auf die Feuerungstechnik, als auch auf den Temperaturverlauf des Abgasstromes. Filtertechniken kamen hinzu, so daß die Emissionen im Bereich der Müllverbrennung sehr stark gesenkt werden konnten.

Entscheidend war hierbei die Erkenntnis, daß nur ca. 1% der am Schornsteinende gefundenen PCDD/PCDF-Mengen tatsächlich in der Verbrennungszone entstanden sind. Vielmehr bilden sich diese Verbindungen, wie eine Vielzahl anderer chlororganischer Substanzklassen, in einer heterogenen Reaktion zwischen den im Abgas enthaltenen Feststoffpartikeln (Flugasche) und gasförmigen Bestandteilen. Auch reine Gasphasenreaktionen werden diskutiert.

Die Tatsache, daß vor allem die polychlorierten Dibenzodioxine und -furane eine so große öffentliche Aufmerksamkeit erregten, liegt an der hohen Toxizität einiger Kongenere, ihrer Persistenz, und damit ihrer mittlerweile ubiquitären Verteilung in der Umwelt. Weiterhin kumulieren sie ähnlich den PCB im Fettgewebe von Lebewesen. Die Toxizität der Kongenere der Dioxine und Furane ist sehr unterschiedlich. Die größte toxische Potenz besitzen in beiden Substanzklassen die Tetra- bis Hexachlorhomologengruppen, und hier die Isomere mit lateraler 2,3,7,8-Substitution²⁶. Diese binden besonders häufig an Rezeptorproteine und emulieren Enzyme. Auch werden diese Kongenere am langsamsten metabolisiert, d.h. sie sammeln sich am meisten in Lebewesen an. Die Ergebnisse der Untersuchungen zur Kanzerogenität sind nicht eindeutig, jedoch wird zumindest von einer Promotorwirkung ausgegangen, d.h. diese Substanzen lösen Krebs nicht unbedingt aus, fördern aber dessen Entwicklung.

Polychlorierte Dibenzodioxine, -furane, Benzole und Phenole machen zusammen einen großen Teil der chlororganischen Substanzklassen aus, die bei thermischen Experimenten mit Flugasche aus Müllverbrennungsanlagen gefunden wurden⁷⁰. Dies legt nahe, bei derartigen Experimenten diese Substanzen zu bestimmen, um Einblicke in die Bildungsbedingungen und -mechanismen der chlororganischen Verbindungen zu bekommen.

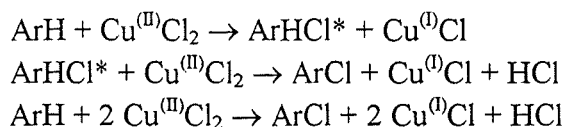
Es haben sich zwei Theorien der Bildung organischer Spurenstoffe im Abgas von Müllverbrennungsanlagen herauskristallisiert, die im folgenden erläutert werden.

2.2.1 De-novo-Synthese

Unter „de-novo-Synthese“ versteht man die Bildung chlororganischer Spurenstoffe aus der Flugasche selbst. Stieglitz und Vogg^{84,85} konnten durch thermische Behandlung von Flugasche aus Müllverbrennungsanlagen die Bildung von PCDD und PCDF nachweisen. Aufgrund der Versuchsbedingungen kamen als Edukte nur die Kohlenstoffpartikel in der Flugasche, anorganisches Chlor und gasförmige Bestandteile im Abgasstrom, vor allem Sauerstoff⁷⁵ und Wasserdampf, infrage. Die gefundenen Mengen entsprachen in ihrer Menge und Zusammensetzung den bei Messungen in Müllverbrennungsanlagen erhaltenen Werten⁷⁵. Die Verteilung auf die einzelnen Chlorierungsgruppen, sowie auch die Isomerenverteilung waren vergleichbar.

Die Möglichkeit, daß diese chlororganischen Substanzen bereits im aufgegebenen Brennmaterial, also dem Müll, enthalten sind, ist durchaus gegeben. Ihre thermische Stabilität reicht jedoch nicht aus, um den Verbrennungsvorgang unbeschadet zu überstehen. Eine weitere Alternative, bei der bereits vorgebildete, kleinere organische Einheiten mit schon vorhandenen Chlorsubstituenten zu komplexeren Verbindungen wie PCDD etc. reagieren, wird im folgenden Kapitel erörtert.

Aufgrund von thermoanalytischen Untersuchungen der Abbautemperatur des Restkohlenstoffs auf Flugaschen⁷⁹ ergibt sich der Schluß, daß der Kohlenstoff bereits bei relativ geringen Temperaturen (um 300°C) oxidativ abgebaut wird. Das Hauptprodukt ist hierbei Kohlendioxid. Die organischen Verbindungen entstehen, bezogen auf die Gesamtmenge des Kohlenstoffs, in minimalsten Mengen, sind also nur ein Nebenprodukt^{47,51,52}. Durch Versuche mit Modellmischungen, bei denen zu einer Grundmatrix, bestehend aus Silikat, verschiedene Komponenten zugemischt wurden, konnte gezeigt werden, daß allein aus amorphem Kohlenstoff, einem Chloridsalz als Chlorlieferant, sowie einem Kupfersalz bei thermischer Behandlung PCDD und PCDF entstehen⁷⁷. Das Kupfersalz ist essentiell, es liefert Cu(II)-Ionen, die als Katalysator bei der Bildung der Chlor-Kohlenstoff-Bindungen wirken⁷⁶. Es wird hier ein Ligandentransfer-Oxidations-Mechanismus^{8,56} vorgeschlagen, bei dem im ersten Reaktionsschritt ein Chloratom an ein Kohlenstoffatom gebunden wird. Das beteiligte Cu(II)-Ion wird hierbei zu Cu(I) reduziert. Auf diese Weise wird mit dem anorganischen Chlorid als Edukt eine kovalente Chlor-Kohlenstoff-Bindung erzeugt. Das reduzierte Cu(I)-Ion wird anschließend vom Luftsauerstoff wieder zu Cu(II) oxidiert³⁹. Als Ligand wird also Chlor transferiert, und das Kupferion wird oxidiert, daher die Bezeichnung Ligandentransfer-Oxidations-Mechanismus. Hier wird klar, daß das Redoxpotential zwischen den beiden Oxidationsstufen des Kupfers so günstig ist, daß eine Oxidation durch Sauerstoff unter diesen Bedingungen möglich ist. Die folgenden Reaktionsgleichungen fassen den Ablauf zusammen (ArH steht für ein aromatisches System, bzw. die makromolekulare Kohlenstoffstruktur der Flugasche)⁵⁶:



Als weiterer Mechanismus, der vor allem ein zusätzlich zu beobachtendes Bildungsmaximum bei 400-500°C erklären kann, wird eine Reaktion mit intermediär gebildetem elementarem Chlor diskutiert^{16,27,30-33}. Hier mag aber auch eine beschleunigte Verdampfung der entstehenden Spurenstoffe dazu beitragen, eine verstärkte Bildung vorzutäuschen. Dies gilt insbesondere für leichter flüchtige, niederchlorierte Verbindungen. In summa stellt dieser Effekt die Konkurrenz zwischen Bildungs- und Abbaureaktion dar.

Neben Kupfer wurden auch andere Metallsalze auf eine katalytische Wirkung überprüft^{31,79}. So zeigen z.B. auch PbCl_2 und FeCl_3 eine katalytische Wirkung, allerdings eine weitaus geringere. Hier muß jedoch auch die auf der Flugasche vorhandene Absolutmenge berücksichtigt werden. Die Ausbeute bei Cu beträgt ca. 500 ng PCDD/PCDF pro μmol Cu, bei Fe sind es ca. 20 ng PCDD/PCDF pro μmol Fe. Eisen liegt zu 2-3% in der Flugasche vor, Kupfer dagegen nur zu 0,1%, so daß Eisen einen nicht unbedeutenden Anteil an der Katalyse der Bildung der chlororganischen Spurenstoffe hat. Kupfer und Eisen kommen in der Flugasche als Cu_2O , Cu, Fe, Fe_3O_4 , Fe_2O_3 , FeOOH vor. Ein weiterer Beweis für die unbedingte Notwendigkeit der Metallionen bei der de-novo-Synthese ist die Tatsache, daß eine mit H_2S behandelte Flugasche inert bezüglich der Bildung dieser Substanzen ist⁷⁵. Die in der Flugasche enthaltenen Metallionen verlieren durch Sulfidbildung ihre Reaktionsfähigkeit.

Die Menge an gebildeten chlororganischen Spurenstoffen korreliert direkt mit dem Kohlenstoff-⁷⁹ und dem Chloridgehalt. Experimente mit Modellmischungen auf Mg-Silikatbasis und Flugaschen, bei denen durch thermische Behandlung der Kohlenstoff entfernt wurde, zeigen, daß im Bereich von 1-8% zudosiertem C-Gehalt die PCDD/PCDF-Menge direkt proportional zunimmt. Ähnlich verhält es sich mit dem Chloridanteil. Hier ist eine Zunahme an PCDD/PCDF bei Dotierungen zwischen 0,5 und 4% Chloridanteil (in Modellmischungen aus KCl) zu beobachten. Eine weitere Erhöhung führt allerdings zu keiner weiteren Zunahme.

Die Anwesenheit von Sauerstoff in der Gasphase ist für die PCDD/PCDF-Bildung essentiell. Bereits ab 1% Sauerstoffanteil findet eine de-novo-Synthese statt. Eine Erhöhung dieses Anteils führt zu einer starken Bildungszunahme. Es wurde ein Bildungsmaximum bei 5-10% Sauerstoff gefunden. Auch soll die Menge an PCDD relativ zu PCDF zunehmen. Wasserdampf zeigt ebenfalls einen Einfluß^{78,84}. Dagegen läßt sich unter Inertatmosphäre lediglich ein Abbau der PCDD und PCDF beobachten^{34,75}. Dies ist für diese Substanzklassen zum einen erklärbar mit der dann fehlenden Regeneration des Metallkatalysators (Cu(I)) durch den Sauerstoff, zum anderen fehlt der Sauerstoff für den Einbau als Heteroatom.

2.2.2 Precursor-Theorie

Bei diesem Modell wird - wie bereits angedeutet - davon ausgegangen, daß vorgebildete chlororganische Verbindungen zu anderen, komplexeren, nämlich den PCDD und PCDF reagieren.

Der Hauptunterschied zur de-novo-Synthese ist darin zu sehen, daß Chlor-Kohlenstoff-Bindungen schon vorliegen. Als derartige Vorläuferverbindungen (Precursor) werden chlorierte Benzole^{17,55,73}, Phenole^{5,14,40,49,89}, Toluole²⁴, aber auch Biphenyle und andere Verbindungen mit funktionellen Gruppen^{23,36} angesehen. Werden auch polyzyklische Aromaten^{1,69} zu den Precursoren gerechnet, so zeigt sich, daß es sich mitunter auch um eine Definitionsfrage handelt, denn sofern die Substanzen nicht direkt aus dem verbrannten Material stammen oder in der Hochtemperaturzone aus kleinen radikalischen Bruchstücken entstanden sind, bleibt immer nur die Flugasche als ursprüngliche Kohlenstoffquelle. Die Grenzen verwischen weiter, wenn die Oberfläche der Flugasche als Ort der Reaktion postuliert wird^{13,36}.

Bezüglich der Abläufe auf der Flugasche erbrachten mittlerweile Experimente mit dem Kohlenstoffisotop ¹³C zusätzliche Klärung^{50,81}. Bei verschiedenen Modellmischungen (auf Silikatbasis), die mit den bereits erwähnten Komponenten versehen waren, und denen jeweils ein gleich großer Anteil an ¹²C-, ¹³C-, bzw. einer 1:1-Mischung beider Kohlenstoffisotope zugefügt wurde, ergab sich folgendes Ergebnis: Sowohl in der Mischung mit ¹²C, als auch in der mit ¹³C wurden die üblichen Mengen und Verhältnisse an PCDD und PCDF erhalten, nur eben einmal als ausschließliche ¹²C-Verbindungen, und einmal als ¹³C-Verbindungen. Bei der 1:1-Mischung ergaben sich ebenfalls PCDD und PCDF von jeweils ausschließlich einer Kohlenstoffsorte, zusätzlich wurde aber zu einem Anteil von 20-30% an der Gesamtmenge eine PCDD-Variante gefunden, die aus je einem ¹²C- und einem ¹³C-Ring besteht. Dies zeigt, daß bei der PCDD-Bildung zwei Reaktionswege möglich sind: Zum einen ein Herausbrechen der Dibenzodioxin-Struktur als Ganzes aus der Kohlenstoffmatrix, zum anderen eine Kondensation aus zwei Phenolringen, was für eine Precursor-Theorie spräche. Allerdings sind diese Phenolringe zuvor aus dem Kohlenstoffgerüst des zudotierten ¹²C- bzw. ¹³C-Kohlenstoffs entstanden, was letztlich wieder zur de-novo-Synthese führt. Isotopisch gemischte PCDF wurden nicht gefunden, so daß also hier nur ein oxidatives Herauslösen der Gesamtstruktur aus der Kohlenstoffmatrix infrage kommt, allerdings möglicherweise zunächst auch in der Form einer Biphenylstruktur. Dennoch bleibt die ursprüngliche Kohlenstoffquelle immer die Flugasche selbst.

2.3 PCB - Produkte und Precursor aus Flugasche

Über Eigenschaften, Herkunft und Umweltrelevanz der PCB wurde in den vorangehenden Kapiteln berichtet. Auf die Müllverbrennung als eine Quelle für eine Vielfalt chlororganischer Spurenstoffe wurde näher eingegangen, weil bei Untersuchungen des Abgasstromes immer wieder auch PCB gefunden wurden. Da das Hauptaugenmerk der Autoren meist auf den PCDD und PCDF liegt, werden PCB dort allerdings eher am Rande erwähnt^{6,10,41,67,86}.

Auch für die PCB ist eine de-novo-Synthese möglich. Wie bei den PCDD und PCDF muß von einer primären, Übergangsmetallionen-katalysierten (Cu(II)) Chlorierung der Randbereiche der makromolekularen Kohlenstoffstruktur der Flugasche durch anorganisches Chlorid⁷⁴, gefolgt von einem oxidativen Herausbrechen der Biphenylstruktur ausgegangen werden. Weiterhin denkbar wäre eine radikalische Dimerisierung zweier Chlorbenzole.

Schon früh wurde die Möglichkeit diskutiert, daß die PCB Vorläuferverbindungen für PCDF sein könnten. Abb. 2.3-1 gibt einen Überblick über Entstehungsmöglichkeiten der Dioxine und Furane unter Berücksichtigung der PCB. Allerdings ist die Entstehung aller komplexerer Verbindungen direkt aus der Flugaschenmatrix hier nicht berücksichtigt, und viele Reaktionswege sind in keiner Weise belegt. Die Darstellung bietet aber eine Übersicht über die Spurenstoffe, die im Zusammenhang mit Reaktionen auf Flugaschen bisher im Mittelpunkt des Interesses standen.

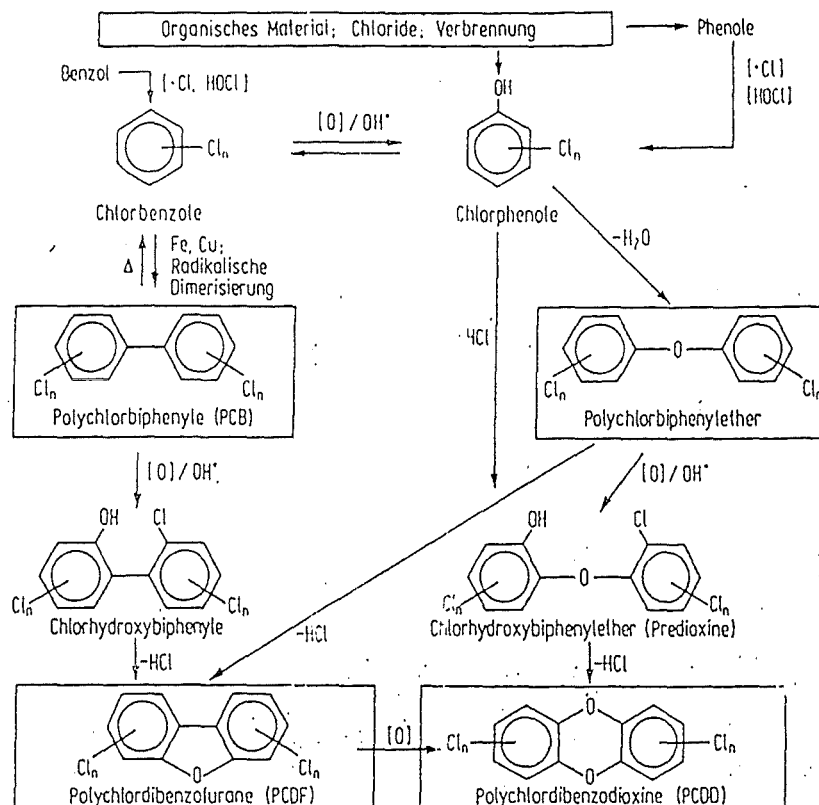
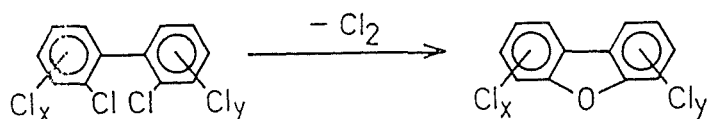


Abb. 2.3-1 Mögliche Bildungswege der PCDD und PCDF (aus: Ballschmitter, „PCB: Chemie, Analytik und Umweltchemie“, Analytika-Taschenbuch, Bd 7, 1988, Springer-Verlag)

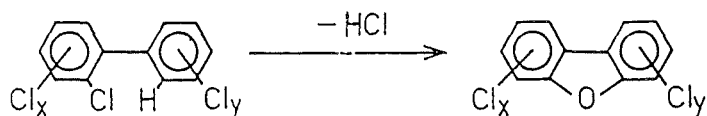
Über die prinzipielle Möglichkeit einer PCDF-Bildung aus PCB besteht kein Zweifel. Bisher veröffentlichte Untersuchungen gehen von Pyrolyse-Experimenten aus^{18,19,53,58,65}, bei denen PCB-Gemische oder einzelne Isomere in Quarzglasampullen eingeschmolzen wurden. Die Pyrolyse-Experimente sind nicht ohne weiteres auf die Bedingungen auf der Flugasche übertragbar. Auch der Temperaturbereich ist bei einer Pyrolyse bei 600-900°C ein völlig anderer als der, bei dem sich nach bisherigen Erkenntnissen die Entstehung der Spurenstoffe abspielt (270-330°C). Lediglich in einer Quelle⁵³ wird ein PCB-Gemisch im genannten niedrigeren Temperaturbereich behandelt, die Reaktionsdauer beträgt 1-2 Wochen. In allen Fällen liegen die erhaltenen Ausbeuten bei 0,1-1% an PCDF. Dies zeigt zumindest, daß auch unter pyrolytischen Bedingungen komplexere chlororganische Verbindungen nur in Spuren, als Nebenprodukte, entstehen, was aber nicht verwundert, da hier auch die Abbaureaktionen dieser Substanzen beschleunigt sind.

Die interessanteste Erkenntnis dieser Pyrolyse-Versuche ist in der Auffindung von vier formal möglichen Reaktionsrouten von den PCB zu den PCDF zu sehen. Diese können durchaus als Grundlage für eine Diskussion der Reaktionen von PCB auf Flugasche angesehen werden. Diese Routen sind im einzelnen¹⁹:

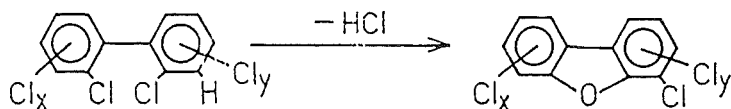
- Verlust von zwei ortho-Chloratomen bei Ausbildung der Sauerstoffbrücke des Dibenzofurangerüstes (-Cl₂).



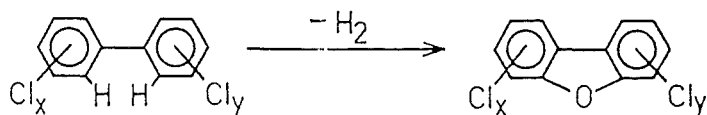
- Verlust eines ortho-Wasserstoff und eines ortho-Chlor (-HCl).



- Verlust eines ortho-Wasserstoff und eines ortho-Chlor mit zusätzlicher 2,3-Chlor-Verschiebung.



- Verlust zweier ortho-Wasserstoffatome (-H₂).



Entscheidend ist die Tatsache, daß es sich bei allen Reaktionsrouten um intramolekulare Reaktionen handelt. Zusätzlich wurden in den Ampullen auch chlorierte Benzole, Naphthaline, Hydroxybiphenyle und dechlorierte Biphenyle gefunden. In Proben, die mit Inertatmosphäre (N₂) versiegelt wurden, fanden sich keine sauerstoffhaltigen Verbindungen wie PCDF (lediglich bei einem Autor⁵³, der jedoch selbst von Verunreinigungen ausgeht), sondern nur chlorierte Benzole, Naphthaline und Dechlorierungsprodukte des Ausgangsbiphenyls. Eine Betrachtung des Verhaltens der PCB auf realer Flugasche steht noch aus.

3. Methoden

Im folgenden wird auf die Behandlung der Flugasche, den experimentellen Aufbau, die Aufarbeitung der Proben aus den Versuchen, sowie deren analytische Untersuchung näher eingegangen.

3.1 Vorbehandlung der Flugasche

Bei der verwendeten Flugasche handelt es sich um Material aus der kommunalen Müllverbrennungsanlage Göppingen. Für alle Experimente wurde auf Asche aus der gleichen Charge zurückgegriffen, da durch Schwankungen in der Zusammensetzung des verbrannten Mülls sowie in der Prozeßführung eine Varianz der Bestandteile, deren relativen Anteils, und damit der chemisch-physikalischen Eigenschaften der Flugasche, nicht ausgeschlossen werden kann.

Die Flugasche muß vor ihrer Verwendung homogenisiert werden. Hierzu wurde eine größere Menge (2 kg) portionsweise in einer Kugelmühle gemahlen, und danach die Gesamtmenge nochmals gut durchmischt.

Auf der Flugasche sind eine Vielzahl organischer Verbindungen - vor allem auch chlororganische - bereits vorhanden. Es gilt daher, diese zu entfernen, bevor die Asche in Experimenten eingesetzt werden kann. Hier sind verschiedene Möglichkeiten denkbar.

Zum einen eine thermischen Vorbehandlung der Asche bei hohen Temperaturen (600°C). Dies führt zu einem quantitativen Abbau des enthaltenen Kohlenstoffs, und damit auch der chlororganischen Verbindungen. Gleichzeitig bedeutet es aber auch eine Zerstörung der ursprünglichen Matrix, so daß Reaktionen auf einer derart behandelten Flugasche nur bedingt mit denen auf einer ursprünglichen vergleichbar sind.

Eine weitere Möglichkeit der Reduzierung der organischen Bestandteile der Flugasche ist die Extraktion mit Lösungsmitteln. Jedoch ist eine Entfernung der Makromoleküle nicht möglich, außerdem ist davon auszugehen, daß immer ein gewisser Prozentsatz des Lösungsmittels auf der Asche verbleibt, sei es durch Adsorption oder chemische Reaktionen. Im ungünstigsten Falle können aus dem Lösungsmittel Artefakte entstehen, die die Reaktionen im Experiment oder die Analytik der zu untersuchenden Substanzklassen beeinträchtigen (z.B. methylierte Biphenyle aus Toluol). Dennoch werden mit dieser Methode die bereits vorhandenen chlororganischen Verbindungen entfernt, und man kann davon ausgehen, daß die Lösungsmittelreste die Flugasche in ihrem Reaktionsverhalten nicht dramatisch verändern.

Für die im Rahmen dieser Arbeit verwendete Flugasche wurde letztere Methode angewandt. Hierzu wurden ca. 50 g Asche 11 Tage mit 300 ml Benzol unter Rückfluß extrahiert, wobei sechsmal das Lösungsmittel ausgetauscht wurde, anschließend 3 Tage mit 300 ml Hexan bei

dreimaligem Lösungsmittelaustausch. Nach Abziehen des Lösungsmittels wurde 2 h am Rotationsverdampfer getrocknet, darauf 4 Tage gefriergetrocknet.

3.2 Charakterisierung der Flugasche

Bei Flugasche handelt es sich um eine sehr heterogene, komplexe Matrix, deren Zusammensetzung und mineralogische Ausformung stark schwanken kann, abhängig vom verbrannten Material, den Verbrennungsbedingungen und auch der Verbrennungsanlage. Die Hauptkomponenten stellen Silicium-, Aluminium-, Eisen- und Calciumoxide dar. Als Beispiel ist im folgenden eine Röntgenfluoreszenzanalyse⁴ einer Charge Göppinger Flugasche angeführt, wobei wohlgermerkt die Zusammensetzung auch hier von Charge zu Charge schwankt. Die Werte (Tab. 3.2-1) geben den Prozentanteil des jeweiligen Elements an der Gesamtmenge der eingesetzten Probe wieder.

Cu	0,1	Ba	0,3
Fe	2,0	Mn	0,2
Ni	420 ppm	Sb	1060 ppm
Zn	2,4	S	2,6
Cr	542 ppm	V	160 ppm
Pb	1,3	Se	25 ppm
Cd	300 ppm	Rb	136 ppm
Sn	0,3	Sr	403 ppm
Ca	7,2	Zr	84 ppm
K	3,9	Mo	66 ppm
Ti	0,8	J	432 ppm

Tab. 3.2-1: Röntgenfluoreszenzanalyse einer Flugaschenprobe

Auf eine weitere Charakterisierung soll in dieser Arbeit nicht weiter eingegangen werden. Die chemische Zusammensetzung allein reicht jedoch zur Erklärung der katalytischen Eigenschaften der Flugasche nicht aus. Hierzu müssen auch die Art und Zusammensetzung der mineralischen Phasen mitberücksichtigt werden. Zu lichtmikroskopischen Untersuchungen zur Identifikation einzelner mineralischer Phasen sei auf die Literatur verwiesen (Mandl, Die Bildung organischer Verbindungen bei der Reaktion von Toluol mit Flugasche in flüssiger und Gasphase, Dissertation 1993, Universität Heidelberg).

3.3 Herstellung der Modellmischung und der Flugasche mit definiertem Kohlenstoffgehalt für Isotopenversuche

In einigen Experimenten sollte die Reaktion der zudotierten PCB möglichst unbeeinflusst von den organischen Bestandteilen der Flugasche - auch der makromolekularen Kohlenstoffstrukturen - untersucht werden. Daher wurde auf eine Modellmatrix zurückgegriffen, die allerdings vergleichbare katalytische Eigenschaften wie die Flugasche, sowie auch deren Fähigkeit zur Bildung chlororganischer Verbindungen aufweisen sollte. Da diese vor allem auf dem Vorhandensein von Kupfer und anorganischem Chlor beruhen, wurden diese Elemente entsprechend berücksichtigt.

Als Basis fungiert Florisil, ein Silikat (85,5% SiO₂, 15% MgO, 0,5% Na₂SO₄), dem 7% KCl (bezogen auf Chlor) und 0,4% CuCl₂·2H₂O (bezogen auf Kupfer) zugemischt sind. Das Florisil wurde vor dem Vermengen bei 600°C übernacht im Muffelofen thermisch behandelt. Die Mischung wurden mit dem Mörser innigst vermengt und zermahlen, sowie anschließend drei Tage geschüttelt. Aufgrund des Kupfersalzes ist die Modellmischung blau gefärbt.

Für die Experimente mit Kohlenstoffisotopen wurde Göppinger Flugasche durch thermische Behandlung im Muffelofen für zwei Tage bei 500°C vom originären Kohlenstoff befreit. Anschließend wurden 4% amorpher Kohlenstoff, und zwar entweder ¹²C-Kohlenstoff (99,95%, Cambridge Isotope Laboratories), oder ¹³C-Kohlenstoff (99%, Cambridge Isotope Laboratories), oder eine 1:1-Mischung der beiden zugefügt und innigst vermengt.

3.4 Dotierung der Flugasche mit PCB

Bei Versuchen zum Verhalten polychlorierter Biphenyle auf Flugasche kamen dotierte Ascheproben zum Einsatz. Um Schwankungen in der Dotierungsmenge möglichst gering zu halten, wurden jeweils größere Mengen Asche dotiert, so daß innerhalb einer Versuchsreihe immer Material der gleichen Dotierungscharge verwendet werden konnte. Die Flugasche wurde derart mit Hexan versetzt, daß nur wenig Hexan überstand. Hierdurch sollte das Einschleppen von Verunreinigungen aus dem Lösungsmittel möglichst gering gehalten werden. Eine definierte Menge der jeweiligen PCB-Stammlösung wurde zugefügt (die genauen Konzentrationen werden bei der Beschreibung der einzelnen Versuchsergebnisse angeführt). Um eine homogene Verteilung zu erreichen, wurde der Rundkolben 1 h am Rotationsverdampfer gedreht, anschließend das Lösungsmittel abgezogen und noch 2 h im Vakuum (15 mbar) getrocknet.

3.5 Versuchsaufbau für thermische Experimente

Die thermische Behandlung der Proben erfolgte in einem Rohrreaktor aus Quarzglas (Abb. 3.5-1). Dieser verfügt über jeweils einen Normschliff am oberen (NS 29) und unteren (NS 14,5) Ende. Die Gesamtlänge beträgt 560 mm. Im Rohr befindet sich eine Quarzfritte (G00), auf der die Probe aufgebracht wird. Oberhalb beträgt der Rohrdurchmesser innen 18 mm, unterhalb verjüngt er sich zu 12 mm. Im Inneren des Reaktionsrohres befindet sich ein weiteres dünnes Quarzglasröhrchen, das von etwas unterhalb des oberen Schliffes bis über die Fritte reicht. Es besitzt nur eine Öffnung oben, durch die ein Ni-Cr-Ni-Thermoelement zur Messung der tatsächlichen Proben temperatur eingeführt wird. Knapp unterhalb des oberen Endes ist ein Stutzen mit einem Kugelschliff angebracht, durch den der Gasstrom entweicht. Über ein Verbindungsstück ist eine kleine Kühlfalle gekoppelt, die in erster Linie dazu dient, das auskondensierte Wasser vor dem anschließenden Adsorberharz zurückzuhalten. Die Kühlung erfolgt mittels Eiswasser. Am Ausgang der Kühlfalle befindet sich wiederum ein Kugelschliff. Hier wird ein Glasröhrchen (100 mm lang, 5 mm Innendurchmesser), das an beiden Enden ebenfalls Kugelschliffe trägt, angebracht. In ihm befindet sich ein Adsorberharz, das die im Gasstrom mitgerissenen oder verdampften organischen Verbindungen zurückhält. Das Röhrchen ist mit dem dem Rohrreaktor abgewandten Ende nach unten geneigt; hier wird das Adsorberharz durch einen gasdurchlässigen Pfropf aus Glaswolle zurückgehalten. Am unteren Ende des Rohrreaktors befindet sich eine Waschflasche, die über zwei weitere Öffnungen verfügt, durch die zum einen das Gas (Stickstoff oder synthetische Luft), zum anderen Wasser zugeführt wird. Soll Wasser zudosiert werden, so erfolgt dies in einem exakten Mengenverhältnis zum Gasstrom über einen Dosimaten. Die Waschflasche, sowie der Teil des Reaktors unterhalb der Fritte sind mit Heizschnüren umwickelt und mit Aluminiumfolie isoliert. Durch Aufheizen der Heizschnüre auf ca. 120°C wird das zudosierte Wasser verdampft und mit dem Gas vermischt, bevor es durch die Glasfritte und die Probe streicht. Der Gasfluß kann vor Eintritt in die Apparatur und am Ausgang des Adsorberröhrchens gemessen und eingestellt werden. Hierzu dient ein Flowmeter mit Lichtschranke, die auf Blasen einer Seifenlauge reagiert.

Das Reaktionsrohr steckt während des Versuches zum größten Teil in einem senkrecht angebrachten Rohrofen, der über ein eigenes Thermoelement verfügt. Die Einstellung erfolgt aber anhand des Wertes, den das Thermoelement im Rohrreaktor liefert. Der Rohrofen ist in der Vertikale verschiebbar, so daß hierüber eine weitere Möglichkeit zur Temperaturregelung besteht. Auf diese Weise ist die Einhaltung der Temperatur mit einer Schwankung von $\pm 10\text{K}$ in den ersten Minuten möglich. Im Versuchsverlauf werden die Schwankungen geringer ($\pm 3\text{K}$ max.). Während des Versuchs ist der obere Teil der Apparatur vom Rohrofen bis zur Kühlfalle ebenfalls mit einer Heizschnur umwickelt, um eine Kondensation des Wasserdampfes vor der Kühlfalle zu verhindern, sowie um die Adsorption der flüchtigeren Verbindungen an die Glaswände zu minimieren.

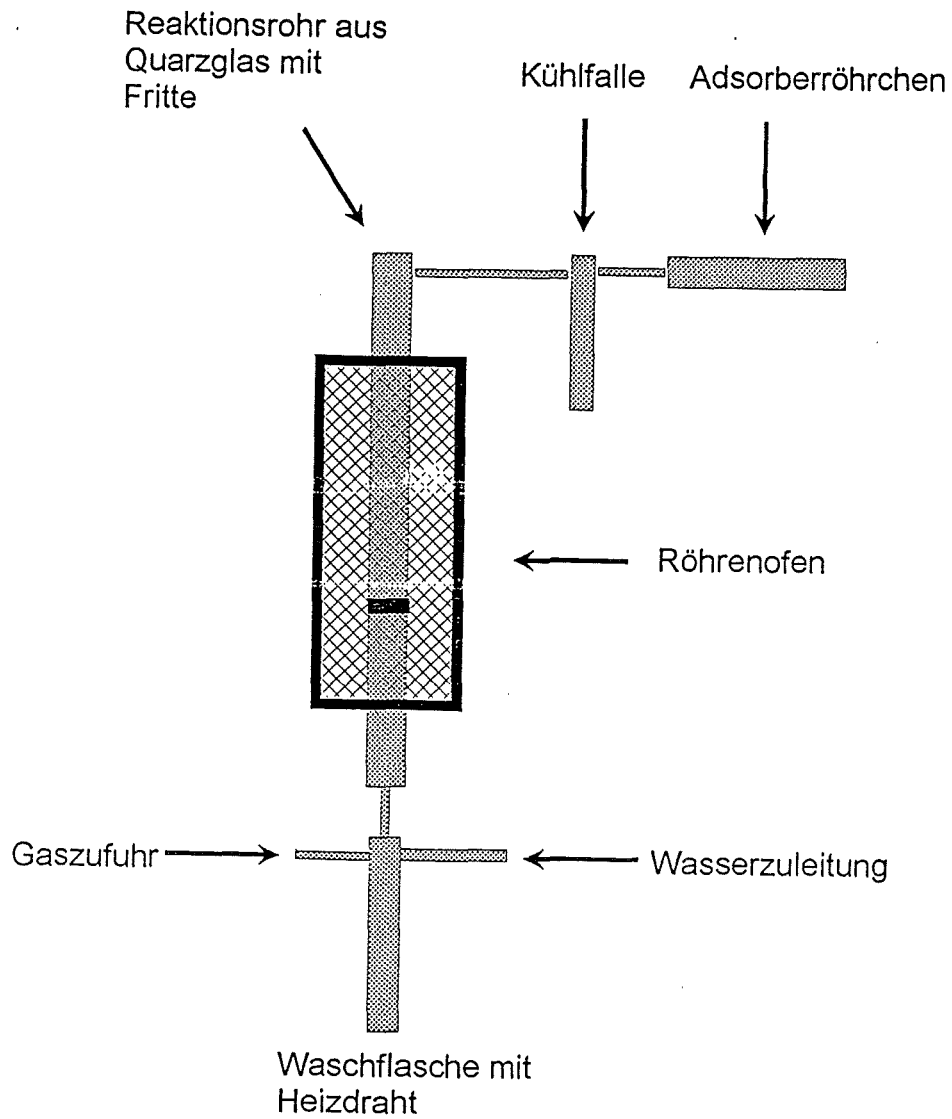


Abb. 3.5-1 Schematische Darstellung der Versuchsanordnung für die thermische Behandlung der Flugaschen und Modellmischungen

3.6 Vorbehandlung des Adsorberharzes für die Erfassung der flüchtigen Komponenten

Zur Anwendung kam Amberlite®-Adsorberharz, ein Adsorptionsmaterial auf Polystyrolbasis. Das hier verwendete XAD-2 ist ein Polystyrolharz mit einem Porenvolumen von 42%, einer Oberfläche von 330 m²/g und einem mittleren Porendurchmesser von 90 Angström. Die maximale Adsorptionskapazität für chlororganische Verbindungen liegt bei einigen Milligramm pro Gramm Material. Vor der Verwendung im Experiment muß das XAD-Harz vorgereinigt werden. Eine größere Menge (200-250 g) wird zweimal mit je 200 ml einer 0,1 M HCl-Lösung gewaschen, zweimal mit je 200 ml 0,1 M Na₂CO₃-Lösung, und noch dreimal mit je 200 ml demineralisiertem Wasser. Das XAD-Harz wird dann über einem Filter trockengesaugt, anschließend je dreimal mit jeweils 700 ml Methanol, Toluol und zuletzt n-Hexan extrahiert. Die Extraktion erfolgt in einer Soxhlet-Apparatur, wobei jeder Extraktionsschritt mindestens acht Stunden dauern sollte. Am Ende wird das Adsorberharz zwölf Stunden lang bei 120°C im Trockenschrank in einem schwachen Stickstoffstrom getrocknet.

Das XAD-Harz wurde lichtgeschützt in einem Erlenmeyerkolben mit Schliffstopfen aufbewahrt. Da das Material eine sehr große Adsorptionskapazität hat, muß auf möglichst geringen Kontakt mit der Laborluft geachtet werden, um Kontaminationen, die die Versuchsergebnisse verfälschen könnten, zu vermeiden.

3.7 Durchführung der thermischen Experimente

Das abgewogene Probenmaterial wird durch den oberen Schliff des Rohrreaktors eingefüllt, wobei auf eine gleichmäßige Schichtdicke geachtet wird. Die Öffnung wird mit einem Schliffstopfen verschlossen. Sämtliche Schlitze der Apparatur werden mit Klammern gesichert. Das Reaktionsrohr wird in den Rohrofen eingeführt. Von unten wird die Waschflasche mit allen Zuleitungen und der Heizschnurwicklung angebracht. Oben werden die Kühlfalle und das XAD-Röhrchen, das kurz zuvor gefüllt wird, angeschlossen, sowie die Ableitung vom Reaktionsrohr bis zur Kühlfalle mit Heizschnur umwickelt. Die Kühlfalle wird mit Eiswasser versorgt, wobei während der Dauer eines Versuches regelmäßig Eis nachgefüllt wird. Der Gasstrom wird vor dem Anschluß an die Apparatur mithilfe des Flowmeters eingestellt und während des Versuches regelmäßig am Austritt aus dem XAD-Röhrchen kontrolliert. In allen Versuchen beträgt der Gasfluß 50 ml/min. Bei den Experimenten mit synthetischer Luft werden 150 mg/l Wasserdampf zudosiert. Dies geschieht mittels des Dosimaten (7,5 µl/min H₂O). Bei Stickstoff als durchströmendes Medium wird die Wasserzuleitung entfernt, und die Öffnung an der Waschflasche verschlossen, um keinen Sauerstoff - sei es aus der Luft oder dem Wasser - einzutragen. Die Zeitmessung eines Versuches erfolgt, wenn die Temperatur in der Apparatur 50 K unter der Solltemperatur erreicht. Diese wird binnen ca. 3 min. erreicht. Da der Rohrofen beim Hochheizen über die Solltemperatur hinausgeht, und es bei kohlenstoffhaltigen Proben ab Temperaturen von 300°C zu einem spontanen Ausbrand kommt,

der die Temperatur unkontrolliert ansteigen läßt, muß durch Einregeln am Rohröfen, sowie durch dessen vertikales Verschieben entlang des Rohrreaktors die Temperatur anfangs manuell eingestellt werden.

Nach Beendigung des Versuches und einer kurzen Abkühlphase wird das XAD-Röhrchen in einen 250ml-Rundkolben entleert, der dann bis zu Hälfte mit Toluol gefüllt wird. Das Adsorberröhrchen, sowie das Übergangsstück und die Kühlfalle werden mit Toluol gespült, wobei das Toluol in dem Rundkolben aufgefangen wird. Die Probe im Rohrreaktor wird losgeklopft und in einen weiteren 250ml-Rundkolben eingefüllt. Aufgrund der sehr feinen Körnung der Probe setzt sich ein Rest in der Quarzfitte fest, der auch bei sorgfältigem Klopfen nicht entfernt werden kann. Der Verlust liegt jedoch im Mikrogrammbereich. Der Rundkolben wird ebenfalls zu Hälfte mit Toluol gefüllt, sowie ein Rührfisch zugefügt. Der Rohrreaktor wird in seinem oberen Teil mit Toluol gespült, um flüchtige Verbindungen, die von der Glaswand adsorbiert wurden, zu erfassen. Diese Spüllösung wird daher noch dem Kolben zugeschlagen, der das XAD enthält. Hier werden weiterhin einige Siedesteinchen zugegeben. Den beiden Proben in den Rundkolben wird ein interner Standard zugefügt, dann erfolgt die Extraktion. Die Glasteile der Apparatur werden nach jedem Versuch in ein Chromschwefelsäurebad gegeben, um Kontaminationen in weiteren Versuchen auszuschließen.

3.8 Extraktion von Flugasche und Adsorberharz

Die Extraktion der Proben erfolgt im Batchverfahren unter Rückfluß. Zur Vermeidung eines Siedeverzuges wird die Ascheprobe gerührt. Bei dem XAD-Harz ist dies nicht möglich, da ein Rührfisch das Material sukzessive zermahlt, so daß eine Suspension entsteht, die nicht mehr filtriert werden kann. Daher kommen hier Siedesteinchen zum Einsatz.

Vor Beginn der Extraktion wird ein Standard zugesetzt, mit dessen Hilfe die zu untersuchenden Substanzen am Ende der Aufarbeitungsprozedur quantifiziert werden. Bei den Standardsubstanzen handelt es sich um Verbindungen, bei denen alle ^{12}C -Atome durch ^{13}C -Atome ausgetauscht. In den meisten Experimenten wird jeweils eine Mischung der verschiedenen Chlorierungsstufen jener Substanzklassen, die näher untersucht werden, eingesetzt: Tetra- bis OctaCDD, Di- bis Pentachlorphenol, Di- bis Hexachlorbenzol und Tri- bis Decachlorbiphenyl. Die polychlorierten Dibenzofurane werden im allgemeinen mittels Faktoren über die PCDD-Standards bestimmt (siehe auch Kap. 3.10).

Interne Standards (^{13}C):

PCBz: aus zwei Mischungen (Promochem):
 EM-1724-A (Mono- bis Trichlorbenzole)
 EM-1725-A (Tetra- bis Hexachlorbenzole)
 je Substanz 240ng

PCPh: aus zwei Mischungen (Promochem):

EM-1726-A (Mono- bis Trichlorphenole)
EM-1727-A (Tetra- bis Pentachlorphenole)
je Substanz 240ng

PCDD: Einzelisomere (Promochem):
ED-900 (2,3,7,8-T4CDD)
ED-955 (1,2,3,7,8-P5CDD)
ED-966 (1,2,3,4,7,8-H6CDD)
ED-972 (1,2,3,4,6,7,8-H7CDD)
ED-981 (O8CDD)
in Mengen zwischen 70 und 115ng

PCB: Einzelisomere (Promochem)
2,4,4-TriCB
2,2',5,5'-TetraCB
3,3',4,4',5-PentaCB
2,2',4,4',5,5'-HexaCB
2,2',3,4,4',5,5'-HeptaCB
2,2',3,3',4,4',5,5'-OctaCB
2,2',3,3',4,5,5',6,6'-NonaCB
DecaCB
in Mengen zwischen 138 und 165ng

Die Extraktion erfolgt über 24 h. Nach kurzem Abkühlen werden die Proben in 250ml-Scheidetrichter abfiltriert, die Filter zweimal mit wenig Toluol nachgespült. Im weiteren werden die Proben - also der Extrakt aus der Flugasche und der aus dem XAD-Harz - so aufgearbeitet, daß störende Substanzen nach Möglichkeit eliminiert und die zu analysierenden Verbindungen zu meßbaren Mengen aufkonzentriert werden.

3.9 Probenaufarbeitung

Zunächst werden die Chlorphenole vom Extrakt abgetrennt. Hierzu wird dieser zweimal mit je 10 ml 0,2 M K_2CO_3 -Lösung ausgeschüttelt. Hierbei gehen die Chlorphenole als Phenolate in die alkalische, wässrige Phase über. Diese wässrige Fraktion wird zweimal mit je 10 ml Dichlormethan ausgeschüttelt, und die organische Phase mit dem Toluolextrakt vereinigt. Die wässrige Phase wird zur Acetylierung der Phenolate mit 2 ml Essigsäureanhydrid versetzt. Nach mehrminütigem Schütteln der Phase, bis kein nennenswertes CO_2 mehr entweicht, und weiterem 20 minütigem Ruhenlassen der Probe, wird zweimal mit je 10 ml Dichlormethan ausgeschüttelt, und die wässrige Phase verworfen. Die Dichlormethanlösung wird auf 2 ml eingeeengt. Anschließend wird über eine kleine Silicasäule gereinigt. Dies ist erforderlich, weil festgestellt wurde, daß derart gereinigte Proben wesentlich länger (einige Wochen) haltbar sind als ungereinigte. Hierzu wird eine kleine Glassäule von 80 mm Länge und 8 mm

Innendurchmesser mit einer Fritte (G1) mit 5 g Silica (Silicagel aktiv 60A, ICN Biomedicals) und 2 g Na₂SO₄ gefüllt. Diese wird mit 10 ml Dichlormethan voreluert, anschließend wird die Probe mit 30 ml Dichlormethan eluiert. Die Probe wird auf ca. 1 ml eingeeengt; da jedoch vorher ca. 1 ml Toluol zugesetzt wird, bleibt dieses als das schwerer flüchtige Lösungsmittel mit den enthaltenen acetylierten Chlorphenolen übrig. Dieses wird dann auf 150 µl abgeblasen. Dies erfolgt unter einem leichten Stickstoffstrom in den Probegläschen in einem Glasinsert, aus dem im folgenden die Probe in den Gaschromatographen eingespritzt wird. Das Probegläschen steht dabei auf einem Heizblock (60°C).

Der Extrakt sowohl der Flugasche als auch des Adsorberharzes wird auf ca. 1 ml eingeeengt, und über eine Al₂O₃-Säule chromatographiert. Hier erfolgt eine Reinigung und die Abtrennung der Chlorbenzole und polychlorierten Biphenyle von den polychlorierten Dibenzodioxinen und -furanen. Die Säule mit einer Länge von 100 mm und einem Innendurchmesser von 8 mm wird mit 6 g Al₂O₃ (Alumina B super I, ICN Biomedicals) und einer Schicht von 2 g Na₂SO₄ gefüllt; die Vorelution erfolgt mit 25 ml Hexan. Nach dem Aufbringen der Probe wird zunächst mit 50 ml Hexan/Dichlormethan im Verhältnis 95:5 eluiert. In dieser Fraktion sind die chlorierten Benzole und die PCB enthalten. Die nächste Fraktion mit 40 ml Hexan/Dichlormethan im Verhältnis 1:1 enthält die PCDD und PCDF. Den Fraktionen wird auch je 1 ml Toluol zugesetzt, anschließend werden sie auf ca. 1 ml eingeeengt. Die Chlorbenzol- und PCB-Fraktion wird im Stickstoffstrom auf 150 µl eingeeengt, die PCDD/PCDF-Fraktion auf etwa 20 µl. Erstere bleibt etwas verdünnter, da erfahrungsgemäß mit einer großen Menge an Chlorbenzolen gerechnet werden muß, was zu Problemen bei der Quantifizierung führt. Die Konzentration der PCB ist aber meist ebenfalls ausreichend. Falls nicht, so wird weiter eingeeengt, und die Probe eventuell nochmals auf PCB gemessen.

Es wurde festgestellt, daß bei dieser Methode vier Kongenere der PCB erst mit der PCDD-Fraktion eluiert werden, es sind dies: 4-Monochlorbiphenyl, 4,4'-Dichlorbiphenyl, 3,4,4'-Trichlorbiphenyl, sowie 3,3',4,4'-Tetrachlorbiphenyl. Bemerkenswert hierbei ist, daß es sich ausnahmslos um planare non-ortho-PCB handelt. Mit dieser Fraktion wurde daher ein weiterer Meßlauf zur Bestimmung dieser Komponenten durchgeführt. Zur Verbesserung der gaschromatographischen Resultate wurden die PCDD/PCDF vor deren Bestimmung in 10 µl Tetradecan überführt.

Das Einengen des Lösungsmittels erfolgte mittels Turbovap. Da dieser bei Atmosphärendruck arbeitet, ist die Trennung von Substanzgemischen aufgrund unterschiedlicher Dampfdrücke nicht so gut wie bei einem Rotationsverdampfer, jedoch spielt dies nur bei Substanzen eine Rolle, deren Verdampfungsenthalpie dem des Lösungsmittels ähnelt. So ist der Verlust an Chlorphenolen und -benzolen etwas größer. Dafür ist aber die Reproduzierbarkeit sehr gut und dem Rotationsverdampfer überlegen²⁵. Die Verluste sind aufgrund der internen Standards nicht das entscheidende Kriterium, da diese dem gleichen Verlust unterliegen. Für PCDD, PCDF und die höherchlorierten PCB ist dieser aufgrund ihrer geringen Flüchtigkeit ohnehin unerheblich.

3.10 Messung der Proben durch GCMS

Die Identifizierung und Quantifizierung der Substanzen erfolgte mittels hochauflösender Gaschromatographie und Massenspektrometrie (HRGC-MS) mit einem massenselektiven Detektor (MSD). Die Messungen erfolgten hierbei im „selective ion mode“ (SIM), einer Methode, bei der nur ausgewählte, charakteristische Massen vom Massendetektor erfaßt werden. Bei diesen charakteristischen Massen handelt es sich um herausragende Massenpeaks der zu untersuchenden Verbindung oder eines ihrer Fragmente. Bei den chlororganischen Verbindungen erhält man aufgrund der verschiedenen Chlorisotope Peakcluster mit charakteristischer Verteilung. Indem man nun zwei Peaks einer Verbindung (z.B. Molekülpeak M und M+2) herausgreift, und die Zahl der Massen in einem definierten Zeitfenster der Elution aus dem Gaschromatographen begrenzt, erhöht man die Empfindlichkeit beträchtlich, weil der Detektor beim Scannen für die einzelnen Massen mehr Meßzeit zur Verfügung hat (ca. 50 ms). Für jede Substanzgruppe muß ein eigenes Meßprogramm geschaffen werden, in dem die Zeitfenster, innerhalb derer eine Verbindung aus dem Gaschromatographen austritt, und die entsprechenden Massen, die in diesem Fenster gemessen werden sollen, festgelegt sind. Diese Peaks werden dann integriert. Die Fläche steht in Relation zur Menge der Substanz.

Eine Substanz gilt dann als charakterisiert und quantifizierbar, wenn folgende Kriterien zutreffen:

- Die verschiedenen Massenpeaks einer Verbindung, die durch die unterschiedlichen Verteilungen der Isotope eines Elements (hier ^{35}Cl und ^{37}Cl) in der Verbindung entstehen, müssen in dem erwarteten Zeitfenster bei der erwarteten Retentionszeit erscheinen. Die Schwankung der Retentionszeit soll maximal $\pm 2\text{s}$ betragen.
- Das Verhältnis der Peakflächen der einzelnen Massenpeaks muß dem Isotopenverhältnis zwischen den genannten Chlorisotopen entsprechen. Die Abweichung soll nicht über 10% hinausgehen.

Die folgende Tabelle (3.10-1) zeigt die gerundeten Massen der in dieser Arbeit untersuchten Substanzklassen, die zur Identifikation und Quantifizierung im MSD-Massenspektrometer verwendet wurden. Weiterhin sind auch die Massen der als interne Standards verwendeten Verbindungen aufgeführt, deren Kohlenstoff vollständig als ^{13}C vorliegt.

	PCBz	PCBz (ist)	PCPh	PCPh (ist)	PCDD	PCDD (ist)	PCDF	PCB	PCB (ist)
Anzahl Cl-Atome									
2	146 148	152 154	162 164	168 170				222 224	234 236
3	180 182	186 188	196 198	204 206				256 258	268 270
4	214 216	222 224	230 232	238 240	320 322	332 334	304 306	290 292	302 304
5	250 252	256 258	266 268	272 274	354 356	368 370	340 342	326 328	338 340
6	284 286	292 294			390 392	402 404	374 376	360 362	372 374
7					424 426	436 438	408 410	394 396	406 408
8					458 460	470 472	442 444	428 430	440 442
9								462 464	474 476
10								498 500	510 512

Tab. 3.10-1: Übersicht über die zur Identifikation und Quantifizierung im MSD verwendeten Massen.

Ist die Menge an eingesetztem Standard bekannt, so kann nach Integration der Peakflächen die Menge der zu untersuchenden Substanz nach dem Dreisatz berechnet werden. Die Formel hierfür lautet:

$$M_P = \frac{M_{ist} \cdot F_P \cdot f_P}{F_{ist} \cdot f_{ist}}$$

Dabei gilt:

M_P	Menge der Probensubstanz
M_{ist}	Menge des internen Standards
F_P	Fläche des Probenpeaks
F_{ist}	Fläche des Standardpeaks
f_P, f_{ist}	substanzspezifische Responsefaktoren

Die Auswertung erfolgte computergestützt mithilfe eines in der Arbeitsgruppe eigens entwickelten Programms.

Bei Einsatz des MSD-Massenspektrometers sind die substanzspezifischen Responsefaktoren nur bei der Messung der Dibenzofurane nötig, da hierfür aufgrund der Überlappung von PCDD- und PCDF-Massen keine internen ^{13}C -Standards eingesetzt wurden. Deren Bestimmung erfolgt regelmäßig mittels HRGC-AED (Gaschromatograph- Atomemissions-Detektor). Für die Substanzen, die mit internem Standard quantifiziert werden, gilt, daß deren Verhalten und das ihrer isotopen Verbindungen am Detektor gleich ist.

Für die bisher beschriebene Meßmethode wurden folgende Geräte, Temperaturprogramme und Standardsubstanzen verwendet:

Gaschromatograph: HP 5890 Series II

Autosampler: HP 7673 A
 Massenspektrometer: HP 5970 MSD (Quadrupol), Bereich 1-800 Masseneinheiten, Auflösung 1
 Injektor: Split-Splitless
 Säule: DB-5, 30m × 0,25mm ID, 0,2µm Filmdicke (als Vorsäule eine unbelegte, desaktivierte fused-silica-Säule, 1-5m)

Temperaturprogramme:

PCDD/F in Tetradecan: 200°C, 3min, 5K/min→300°C, 5min
 PCBz/Ph in Toluol: 80°C, 2min, 5K/min→200°C, 20K/min→300°C, 5min
 PCB in Toluol: 80°C, 2min, 10K/min→200°C, 5K/min→300°C, 5min

Für die Experimente mit ¹³C-Kohlenstoff konnte nicht auf die oben beschriebene Weise vorgegangen werden, da damit gerechnet werden mußte, daß ¹³C-Verbindungen im thermischen Experiment entstehen, wodurch die Verwendung obiger Standards unmöglich wurde. Es wurde daher ¹³C-Decachlorbiphenyl als alleiniger interner Standard eingesetzt, mit dem PCDD, PCDF, sowie alle übrigen PCB mittels substanzspezifischer Responsefaktoren quantifiziert wurden. Es wurde dabei von einer sehr geringen Bildungswahrscheinlichkeit des ¹³C-Decachlorbiphenyl selbst ausgegangen. Dies hatten bereits Vorversuche ergeben. Die Responsefaktoren wurden mithilfe der obigen Standardsubstanzen ermittelt.

Da jedoch auch Proben mit Mischungen von ¹²C- und ¹³C-Kohlenstoff gemessen werden mußten, d.h. gemischte Species der zu untersuchenden chlororganischen Substanzklassen, lagen zu viele Überlappungen der verschiedenen Massen vor. Die eindeutige Identifizierung kann dann nur vorgenommen werden, indem die Massen sehr viel genauer gemessen werden. Hierzu ist eine erheblich größere Auflösung im Massenspektrometer nötig. Daher wurden sowohl die Bestimmung der Reponsefaktoren, als auch die Messung der Proben mittels hochauflösender Gaschromatographie und hochauflösender Massenspektrometrie (HRGC-HRMS) durchgeführt.

Die hierzu verwendeten Geräte waren:

Gaschromatograph: HP 5890 Series II
 Massenspektrometer: VG Autospec (Massenbereich 1-1000, Auflösung bis zu 60000)
 Injektor: Split-Splitless
 Säule: SP-2331, 60m × 0,25mm ID, 0,2µm Filmdicke

Die Temperaturprogramme entsprechen den oben genannten.

Die folgende Tabelle (3.10-2) stellt die genauen Massen der zu untersuchenden Verbindungen sowohl als reine ¹²C- und ¹³C-, als auch als 1:1 gemischte Isotopenspecies dar.

MASSENTABELLE

Tab. 3.10-2: Exakte Massen der untersuchten Substanzklassen

Anzahl Chloratome		Chlorbenzole		PCDD		PCDF			PCB			
		12C	13C	12C	13C	12C/13C=1:1	12C	13C	12C/13C=1:1	12C	13C	12C/13C=1:1
1	M	112,008	118,0281	218,0135	230,0537	224,0336	202,0186	214,0588	208,0387	188,0393	200,0795	194,0594
	M+2	114,005	120,0251	220,0105	232,0508	226,0306	204,0156	216,0559	210,0357	190,0363	202,0766	196,0565
2	M	145,969	151,9891	251,9745	264,0147	257,9946	235,9796	248,0198	241,9997	222,0003	234,0406	228,0204
	M+2	147,9661	153,9862	253,9716	266,0118	259,9917	237,9766	250,0169	243,9967	223,9974	236,0376	230,0175
	M+4	149,9631	155,9832	255,9686	268,0088	261,9887	239,9737	252,0139	245,9938	225,9944	238,0347	232,0145
3	M	179,93	185,9502	285,9355	297,9758	291,9556	269,9406	281,9809	275,9607	255,9614	268,0016	261,9815
	M+2	181,9271	187,9472	287,9326	299,9728	293,9527	271,9377	283,9779	277,9578	257,9584	269,9986	263,9785
	M+4	183,9241	189,9443	289,9296	301,9699	295,9497	273,9347	285,975	279,9548	259,9555	271,9957	265,9756
	M+6	185,9212	191,9413	291,9267	301,9669	297,9468	275,9318	287,972	281,9519	261,9525	273,9927	267,9726
4	M	213,8911	219,9111	319,8965	331,9368	325,9167	303,9016	315,9419	309,9217	289,9224	301,9626	295,9425
	M+2	215,8881	221,9082	321,8936	333,9339	327,9137	305,8987	317,9389	311,9188	291,9194	303,9597	297,9395
	M+4	217,8852	223,9053	323,8906	335,9309	329,9108	307,8957	319,936	313,9159	293,9165	305,9567	299,9366
	M+6	219,8822	225,9023	325,8877	337,9279	331,9078	309,8928	321,933	315,9129	295,9135	307,9538	301,9336
	M+8	221,8793	227,8994	327,8847	339,925	333,9049	311,8898	323,9301	317,91	297,9106	309,9508	303,9307
5	M	247,8521	253,8722	353,8576	365,8978	359,8777	337,8627	349,9029	343,8828	323,8834	335,9236	329,9035
	M+2	249,8491	255,8695	355,8546	367,8949	361,8747	339,8597	351,9	345,8798	325,8805	337,9207	331,9006
	M+4	251,8462	257,8663	357,8517	369,8919	363,8718	341,8568	353,897	347,8769	327,8775	339,9177	333,8976
	M+6	253,8432	259,8634	359,8487	371,889	365,8688	343,8538	355,8941	349,8739	329,8746	341,9148	335,8947
	M+8	255,8403	261,8604	361,8458	373,886	367,8659	345,8509	357,8911	351,871	331,8716	343,9118	337,8917
6	M	281,8131	287,8332	387,8186	399,8589	393,8387	371,8237	383,8639	377,8438	357,8444	369,8847	363,8645
	M+2	283,8102	289,8303	389,8156	401,8559	395,8358	373,8207	385,861	379,8408	359,8415	371,8817	365,8616
	M+4	285,8072	291,8273	391,8127	403,853	397,8328	375,8178	387,858	381,8379	361,8385	373,8788	367,8586
	M+6	287,8043	293,8244	393,8097	405,85	399,8299	377,8148	389,8551	383,835	363,8356	375,8758	369,8557
	M+8	289,8013	295,8214	395,8068	407,8471	401,8269	379,8119	391,8521	385,832	365,8326	377,8729	371,8527
7	M			421,7796	433,8199	427,7998	405,7847	417,825	411,8048	391,8054	403,8457	397,8256
	M+2			423,7767	435,8169	429,7968	407,7817	419,822	413,8019	393,8025	405,8428	399,8226
	M+4			425,7737	437,814	431,7839	409,7788	421,8191	415,7989	395,7995	407,8398	401,8197
	M+6			427,7708	439,811	433,7909	411,7758	423,8161	417,796	397,7966	409,8369	403,8167
	M+8			429,7678	441,8081	435,788	413,7729	425,8132	419,793	399,7936	411,8339	405,8138
8	M			455,7406	467,7809	461,7608	439,7457	451,786	445,7659	425,7665	437,8067	431,7866
	M+2			457,7377	469,778	463,7578	441,7428	453,7831	447,7629	427,7635	439,8038	433,7837
	M+4			459,7347	471,775	465,7548	443,7398	455,7801	449,76	429,7606	441,8008	435,7807
	M+6			461,7318	473,7721	467,7519	445,7369	457,7771	451,757	431,7576	443,7979	437,7778
	M+8			463,7288	475,7691	469,749	447,7339	459,7742	453,7541	433,7547	445,7949	439,7748
9	M									459,7275	471,7678	465,7476
	M+2									461,7245	473,7648	467,7447
	M+4									463,7216	475,7619	469,7417
	M+6									465,7186	477,7589	471,7388
	M+8									467,7157	479,756	473,7358
10	M									493,6885	505,7288	499,7087
	M+2									495,6856	507,7258	501,7057
	M+4									497,6826	509,7229	503,7028
	M+6									499,6797	511,7199	505,6998
	M+8									501,6767	513,717	507,6969

3.11 Bestimmung des Kohlenstoffgehalts von Flugascheproben

Bei einigen Proben wurde der Kohlenstoffgehalt vor und nach den thermischen Experimenten untersucht. Diese Bestimmung des Gesamtkohlenstoffs (TC - total carbon) erfolgt durch eine vollständige Oxidation des vorhandenen Kohlenstoffs zu Kohlendioxid, und dessen Detektion mittels IR-Spektrometer. Der Gesamtkohlenstoff setzt sich aus Kohlenstoff organischen (TOC - total organic carbon) und anorganischen (TIC - total inorganic carbon) Ursprungs zusammen nach der Formel:

$$TC = TOC + TIC$$

Die Probe wird hierzu in einen Keramiktiegel eingewogen, anschließend kommt eine Wolfram-Kupfer-Mischung hinzu. Diese dient als Induktor, da es sich bei dem verwendeten Gerät von Leybold-Heraeus um einen Induktionsofen handelt. Die Temperaturen liegen zwischen 2300°C und 2500°C. Hierbei wird Wolfram zu WO_3 oxidiert und dient auch als Sauerstoffüberträger, d.h. es erfüllt eine katalytische Wirkung. Der für die Verbrennung zugeführte Sauerstoff wird vorgereinigt, vor allem eventuell vorhandenes CO_2 wird entfernt. Dem Ofen ist ein Partikelfilter nachgeschaltet (Filtermaterial Glaswolle). Im anschließenden IR-Detektor wird das CO_2 -Signal gemessen und über die Zeit integriert. Die erhaltene Fläche steht in Relation zur CO_2 -Menge. Die in dieser Arbeit verwendete, unbehandelte Göppinger Flugasche hatte in dieser Charge einen Kohlenstoffgehalt von 4,2%.

3.12 Bestimmung des organisch gebundenen Chlors in Flugascheproben (ROX)

Zur Bilanzierung des organisch gebundenen Chlors in der Flugasche vor und nach thermischen Experimenten wurde dieses mittels einer AOX-Anlage (Firma Euroglas, Holland) bestimmt¹¹. Für detaillierte Untersuchungen des Chlorgehaltes in Flugaschen im Zusammenhang mit der de-novo-Synthese sei auf die Literatur verwiesen⁷⁴.

Eine geringe Menge Flugasche (10-50 mg) wird in einem Erlenmeyerkolben mit 50 ml Wasser, 5 ml einer Nitrat-Stammlösung (1,4 ml HNO_3 konz. auf einen Liter 0,16M $NaNO_3$ -Lösung) und 0,5 ml konzentrierte Salpetersäure, sowie 50 mg Aktivkohle versetzt. Diese Mischung wird eine Stunde bei 70°C geschüttelt. Danach wird die Flugasche mit der Aktivkohle über einem Polycarbonatfilter abgenutscht, und dreimal mit je 10 ml einer verdünnten Nitratlösung (100 ml der o.g. Nitratlösung auf einen Liter Wasser) gewaschen. Auf diese Weise wird das anorganische Chlorid herausgelöst (die erhöhte Temperatur erhöht die Löslichkeit). Die zugesetzte Aktivkohle dient dazu, eventuell in die wässrige Phase übergegangene chlororganische Verbindungen zu adsorbieren. Die Probe wird anschließend bei 1000°C im Sauerstoffstrom in der Apparatur verbrannt. Der entstehende Chlorwasserstoff wird zur Trocknung durch Schwefelsäure geleitet und gelangt dann in die Titrationszelle. In einer Essigsäurelösung mit einer Silberionenkonzentration von ca. 10 mmol wird durch den

Chlorwasserstoff das Löslichkeitsprodukt für Silberchlorid überschritten, es bildet sich ein Niederschlag, die Konzentration an Silberionen in Lösung sinkt. Damit ändert sich auch das Potential an der Indikatorelektrode, gegen die eine Referenzelektrode (Silber-/Silberchloridelektrode) geschaltet ist. Durch anodische Oxidation an der Silberelektrode in der Elektrolytlösung wird die ursprüngliche Silberionenkonzentration wiederhergestellt. Der dafür geflossene Strom ist proportional zur Menge an Silberionen im ausgefallenen Silberchlorid, und damit zur Menge an Chlorwasserstoff, bzw. organisch gebundenem Chlor in der Flugasche. Die Berechnung der Chlormenge erfolgt mittels folgender Formel (in $\mu\text{g/g}$):

$$\text{ROX} = [(M - B) M_{\text{Cl}}] / [F \cdot m_{\text{P}}]$$

Dabei gilt:	M	Meßwert (mC)
	B	Blindwert (mC)
	M_{Cl}	Molmasse von Chlor (35,45 $\mu\text{g}/\mu\text{mol}$)
	F	Faradaykonstante (9,6487 mC/ μmol)
	m_{P}	Probeneinwaage (g)

Das organisch gebundene Chlor wird als ROX bezeichnet (residual organic chlorine). Die Blindprobe besteht aus Aktivkohle, die wie die Flugaschenprobe vorbehandelt wird.

4. Ergebnisse und Diskussion

Soweit nicht anders angegeben, sind immer die Summen der in der Flugasche und im Adsorberharz gefundenen Konzentrationen der untersuchten Substanzen dargestellt.

4.1 Neubildung von PCB auf Flugasche

Zunächst wurde der Frage nachgegangen, ob und inwieweit polychlorierte Biphenyle „de novo“ auf Flugasche entstehen. Weiterhin sollten die Bedingungen für eine solche Bildung untersucht werden. Dazu wurden thermische Experimente bei verschiedenen Temperaturen (250°C-400°C) sowohl unter Inertatmosphäre (N₂), als auch unter synthetischer Luft (mit Beimengung von 150 mg Wasserdampf pro Liter Gas) durchgeführt. Die Versuchsdauer betrug jeweils 2 Stunden. Es wurden jeweils 2 g Flugasche eingesetzt.

4.1.1 Neubildung von PCB mit synthetischer Luft

Die Abbildungen 4.1.1-1 und 4.1.1-2 zeigen die Ergebnisse für die polychlorierten Biphenyle. Die gefundenen Konzentrationen lassen eindeutig auf eine „de-novo-Synthese“ schließen.

Die Gesamtkonzentrationen an PCB betragen 278 pmol/gFA bei 250°C, 6478 pmol/gFA bei 300°C, 4244 pmol/gFA bei 350°C und 1834 pmol/gFA bei 400°C. Bei 250°C findet nur eine sehr geringe Bildung statt. Bei 300°C findet sich ein Bildungsmaximum. Die Konzentrationen nehmen dann mit Erhöhung der Temperatur ab. Bei 350°C findet sich nur noch 65,5% des Betrags bei 300°C, bei 400°C 43,2% dessen bei 350°C. Dies zeigt, daß mit zunehmender Temperatur bereits wieder ein Abbau einsetzt, wie dies auch bei den PCDD und PCDF bekannt ist (s. hierzu auch das folgende Kapitel). Die folgende Tabelle (4.1-1) gibt die Verteilung der Gesamtkonzentration auf die einzelnen Chlorierungsstufen wieder:

%-Verteilung der Chlorierungsstufen	250°C	300°C	350°C	400°C
MonoCB	2,9	16,8	0	0
DiCB	9,7	16,9	35,6	27,5
TriCB	25,9	17,5	18,4	15,5
TetraCB	27,7	20,1	30,3	32,4
PentaCB	12,9	17,9	10,1	13,2
HexaCB	12,9	7,4	3,5	9,1
HeptaCB	2,5	2,3	1,3	1,7
OctaCB	4,3	0,7	0,1	0
NonaCB	0	0,2	0,2	0
DecaCB	1,1	0,08	0,5	0,5

Tab. 4.1-1: Prozentuale Verteilung der Gesamtkonzentration an PCB auf die einzelnen Chlorierungsstufen

Hier zeigt sich, daß die niedriger chlorierten Verbindungen stark dominieren. Hepta- bis Decachlorbiphenyl entstehen nur in minimalen Konzentrationen. Monochlorbiphenyl wird bei Temperaturen über 300°C gar nicht mehr gefunden, offensichtlich ist es unter diesen Bedingungen nicht mehr stabil. Den Hauptanteil haben Di- und Tetrachlorbiphenyl, was daher rühren kann, daß deren Anteil sich durch Dechlorierung der höherchlorierten Verbindungen erhöht. Bei höheren Temperaturen zeigt sich ein Unterschied der relativen Anteile zwischen den geradzahlig und den ungeradzahlig chlorierten Verbindungen. Die geradzahlig chlorierten Biphenyle sind häufiger. Bei 300°C ist diese Bilanz noch völlig ausgeglichen. Diese Tatsache deutet auf eine größere Stabilität unter diesen Bedingungen hin.

In den Abbildungen ist nach einem starken Anstieg bei Erhöhung der Temperatur von 250°C auf 300°C eine kontinuierliche Abnahme der Konzentrationen der einzelnen Chlorierungsstufen mit der Temperatur zu erkennen. Lediglich für Dichlorbiphenyle ergibt sich zunächst eine Zunahme bei 350°C, jedoch gefolgt von einer relativ stärkeren Abnahme bei 400°C. Dies stützt die Annahme, daß Dichlorbiphenyle nicht nur direkt de novo entstehen, sondern auch ein Dechlorierungsprodukt höher chlorierter Biphenyle darstellen.

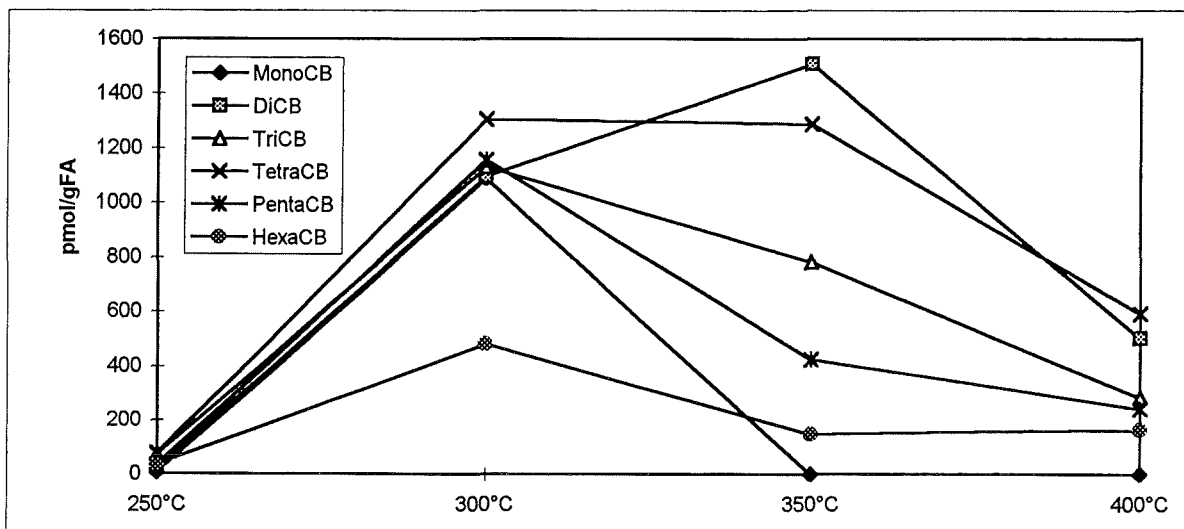


Abb. 4.1.1-1 Konzentrationsverlauf der Mono- bis Hexachlorbiphenyle mit der Temperatur

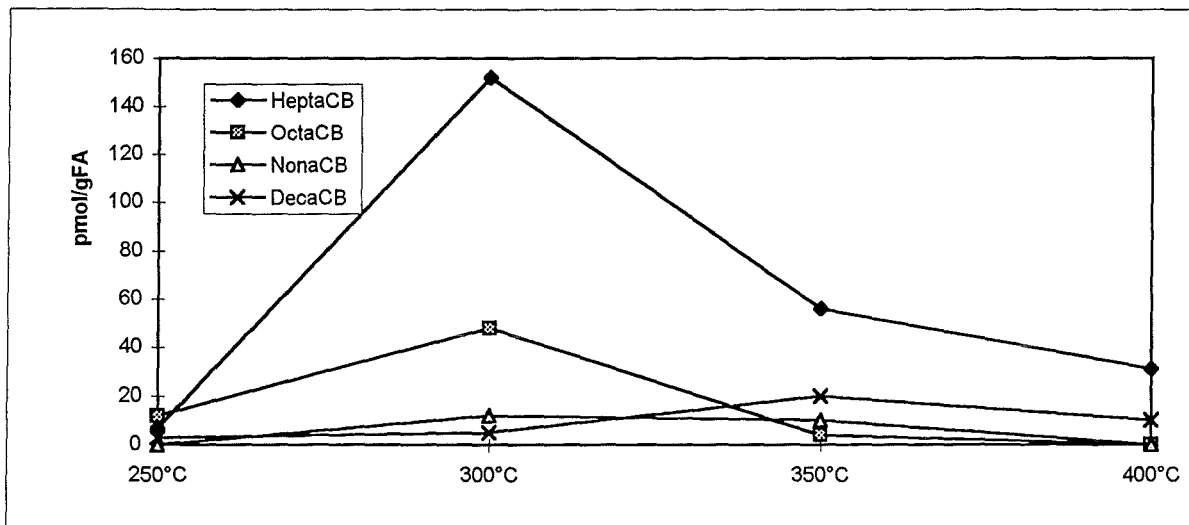


Abb. 4.1.1-2 Konzentrationsverlauf der Hepta- bis Decachlorbiphenyle mit der Temperatur

Im folgenden sind jene einzelnen Isomere der PCB aufgelistet, deren Peaks im Chromatogramm hinsichtlich ihrer Größe auffällig waren. Die Zahl in Klammern gibt die Ballschmitter-Nummer an:

Monochlorbiphenyl: 4-CB (3), 3-CB (2), 2-CB (1)

Dichlorbiphenyl: 3,4-CB (12), 3,4'-CB (13)

Trichlorbiphenyl: 2,2',6-CB (19), 2,3,3'-CB (20), 2,3,4-CB (21), 2',3,4-CB (33), 3,4,5-CB (38), 3,3',4-CB (35), 3,4,4'-CB (37)

Tetrachlorbiphenyl: 2,3,4',5-/2,3,4,5-/2,4,4',5-CB (63/61/74), 3,3',5,5'-CB (80), 2,3,3',4-CB (55)

Pentachlorbiphenyl: 2,3,3',4',6-CB (110), 2,3,3',4',5-/2,3,3',4,5'-/2',3,4,4',5-/2',3,4,5,5'-CB (107/108/123/124), 2,2',3,3',4-CB (82), 2,3,3',4,5-/2,3',4,4',5-CB (106/118), 2',3,3',4,5-CB (122), 3,3',4,5,5'-CB (127), 3,3',4,4',5-CB (126)

Hexachlorbiphenyl: 2,2',3,3',4,4'-CB (128), 2,3,3',4,4',5-CB (156), 2,3,3',4,4',5'-CB (157), 3,3',4,4',5,5'-CB (169)

Heptachlorbiphenyl: 2,2',3,4,4',6,6'-CB (184), 2,2',3,4',5,6,6'-CB (188), 2,2',3,3',5,5',6-CB (178), 2,2',3,4,4',5,6'-/2,2',3,4',5,5',6-/2,2',3,3',4,5',6-CB (182/187/175), 2,2',3,4,5,5',6-CB (185), 2,2',3,4,4',5,6-/2,2',3,3',4',5,6-/2,2',3,3',4,5,6'-CB (181/177/174), 2,2',3,3',4,5,6-CB (173), 2,2',3,3',4,5,5'-/2,3,3',4,5,5',6-CB (172/192), 2,2',3,4,4',5,5'-/2,3,3',4',5,5',6-CB (180/193), 2,3,3',4,4',5',6-CB (191), 2,2',3,3',4,4',5-/2,3,3',4,4',5,6-CB (170/190)

Octachlorbiphenyl: 2,2',3,3',5,5',6,6'-CB (202), 2,2',3,3',4,5',6,6'-/2,2',3,4,4',5,6,6'-CB (200/204), 2,2',3,3',4,5,6,6'-CB (199), 2,2',3,3',4',5,5',6-/2,2',3,3',4,5,5',6-CB

(201/198), 2,2',3,4,4',5,5',6-/2,2',3,3',4,4',5',6-CB (203/196), 2,2',3,3',4,4',5,6-CB (195), 2,2',3,3',4,4',5,5'-CB (194), 2,3,3',4,4',5,5',6-CB (205)
 Nonachlorbiphenyl: 2,2',3,3',4,5,5',6,6'-CB (208), 2,2',3,3',4,4',5,6,6'-CB (207),
 2,2',3,3',4,4',5,5',6-CB (206)

Trotz dieser eher halbquantitativen Betrachtung läßt sich die Aussage treffen, daß keine Substitutionsrichtung bevorzugt ist. Die Mehrzahl der obigen Verbindungen ist zwar ortho-substituiert, dennoch ist keine spezifische Bevorzugung bestimmter Positionen am Kohlenstoffring erkennbar. Die Neubildung aus der Flugasche scheint also unspezifisch zu verlaufen, bzw. durch nachfolgende Umlagerungen unspezifisch zu werden.

4.1.1.1 Verhalten des Kohlenstoff- und des Chlorgehaltes auf der Flugasche

Sowohl von der unbehandelten Flugasche der Göppinger Müllverbrennungsanlage, als auch von den Proben nach Durchführung der thermischen Experimente wurde der Kohlenstoffgehalt bestimmt. Der C-Gehalt liegt - wie schon aus früheren Messungen bekannt - bei 4,2% bei der unbehandelten Flugasche. Die Abbildung 4.1.1-3 zeigt eine kontinuierliche Abnahme mit steigender Temperatur in Experimenten mit synthetischer Luft. Dies entspricht den Erwartungen, da der Kohlenstoff unter den herrschenden oxidativen Bedingungen größtenteils zu CO₂ abreagiert. Ein Bruchteil des abreagierten Kohlenstoffs reagiert aber zu den relativ stabilen chlororganischen Verbindungen. Bei 300°C liegen noch 2,4 Massen-% C vor, 1,8% haben also reagiert. Bei 1 g FA sind dies 18 mg C oder 1,5 mmol. Nun wurden bei 300°C ca. 6,5 nmol PCB gefunden, die ja 12× 6,5 nmol also 78 nmol C enthalten. Die PCB machen damit nur $5,2 \times 10^{-5}$ % des gesamten abreagierten Kohlenstoffs aus.

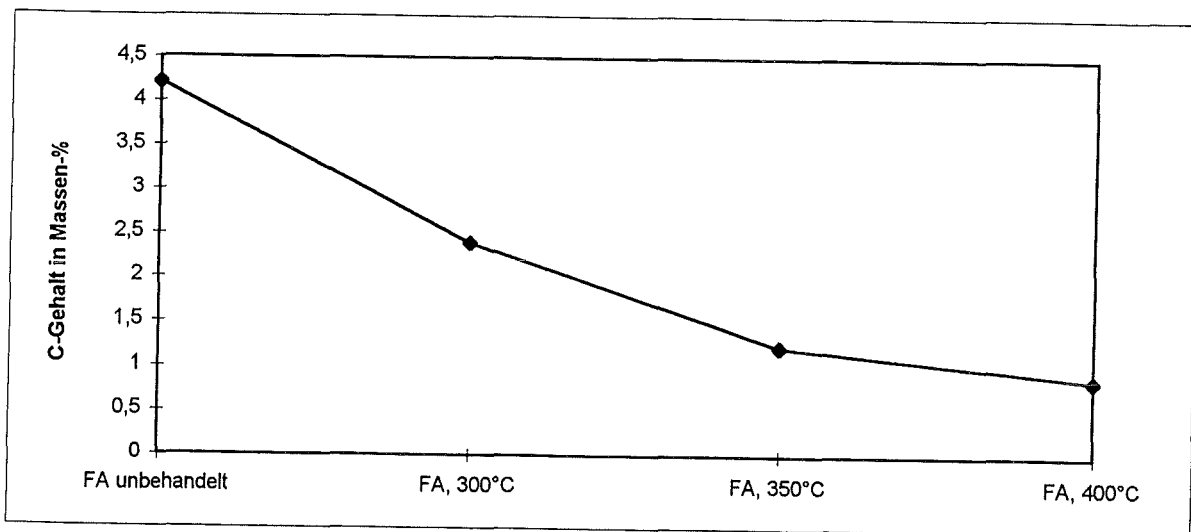


Abb. 4.1.1-3 Kohlenstoffgehalt in Flugascheproben bei Experimenten mit synthetischer Luft (Massen-%)

Der Gehalt an organisch gebundenem Chlor auf der Flugasche nimmt ebenfalls mit zunehmender Temperatur ab (s. Abb. 4.1.1-4). Zwei Gründe sind hierfür denkbar: Die steigende Temperatur führt zu einer zunehmenden Mineralisierung des organisch gebundenen Chlor, also zur Chloridbildung, oder aber eine wachsende Konzentration an flüchtigeren chlororganischen Verbindungen wird aus der Flugaschenmatrix herausgelöst und durch verstärkte Verdampfung der Aschenprobe entzogen. Die Verläufe der Konzentrationen der untersuchten Substanzklassen (s. folgendes Kapitel) können dieses zwar nicht bestätigen, da sie eine Abnahme mit der Temperatur zeigen, aber neben diesen werden noch zahlreiche andere Substanzen gebildet, die nicht erfaßt werden.

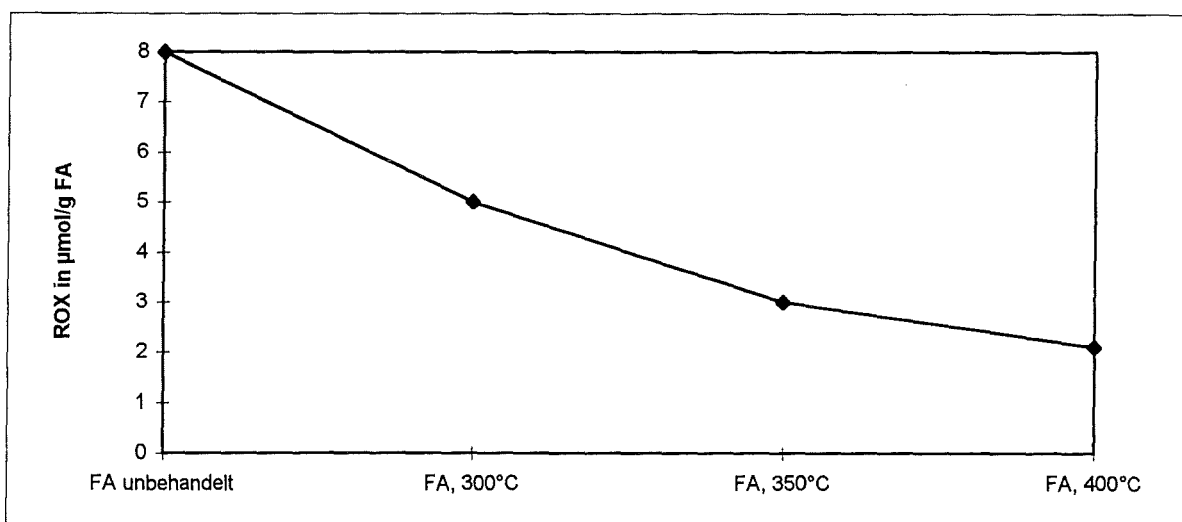


Abb. 4.1.1-4 Gehalt an organisch gebundenem Chlor auf der Flugasche bei Experimenten mit synthetischer Luft (in $\mu\text{mol/gFA}$)

Im folgenden ist das Verhältnis von organisch gebundenem Chlor zum verbleibenden Kohlenstoffgehalt nach thermischen Versuchen dargestellt:

	ROX in $\mu\text{mol/g}$	TOC in mmol/g FA	ROX/TOC ($\times 1000$)
FA unbehandelt	$8 \pm 0,4$	$3,5 \pm 0,1$	$2,3 \pm 0,4$
FA, 300°C	$5 \pm 0,1$	$2 \pm 0,1$	$2,5 \pm 0,1$
FA, 350°C	$3 \pm 0,1$	$1 \pm 0,1$	$3 \pm 0,1$
FA, 400°C	$2,1 \pm 0,1$	$0,7 \pm 0,1$	$3 \pm 0,1$

Tab. 4.1-2: Verhältnis von organisch gebundenem Chlor zum Kohlenstoffgehalt in der Flugasche

Bei abnehmendem Kohlenstoff- und Organochlorgehalt steigt das Verhältnis ROX/TOC im Rahmen der Fehlergrenzen mit der Temperatur leicht an. Dies bedeutet einen höheren Chlorierungsgrad des Kohlenstoffgerüsts. Möglicherweise sind chlorierte Teile der Kohlenstoffmatrix stabiler als nicht chlorierte, was diese Erhöhung des Chlorierungsgrades erklären würde.

4.1.1.2 Verhalten anderer chlororganischer Verbindungen

Bei allen Versuchen wurden auch andere chlororganische Verbindungen untersucht, bei denen die Möglichkeit besteht, daß sie als Vorläuferverbindungen (precursor) für PCB oder als Produkte aus den PCB infrage kommen. Dabei handelt es sich um chlorierte Benzole, sowie um polychlorierte Dibenzodioxine und -furane.

Der Konzentrationsverlauf der PCDD mit der Temperatur ähnelt dem der PCB: Bei 250°C sind diese Substanzen kaum vorhanden, bei 300°C findet man ein Bildungsmaximum, zu höheren Temperaturen hin nimmt die Konzentration wieder ab, und zwar in allen Chlorierungsstufen. Diese Abnahme läßt sich mit einem Überwiegen der Abbaureaktion gegenüber der Bildung erklären. Dieses Ergebnis deckt sich mit zahlreichen früheren Untersuchungen. Die Gesamtkonzentrationen sind: Bei 250°C 61 pmol/gFA, bei 300°C 4329 pmol/gFA, 1710 pmol/gFA bei 350°C, das sind 39,5% der Konzentration bei 300°C, und 486 pmol/gFA bei 400°C, und damit 28,4% der Konzentration bei der nächstniedrigeren Temperatur. Die Verteilung der Konzentrationen auf die Chlorierungsstufen verhält sich wie folgt:

%-Verteilung der Chlorierungsstufen	250°C	300°C	350°C	400°C
TetraCDD	9,8	21,4	33	31,1
PentaCDD	13,1	37,9	41,2	36,2
HexaCDD	21,3	26,1	17,3	23,5
HeptaCDD	23	12,5	6,5	6,8
OctaCDD	32,8	2,2	2	2,5

Tab. 4.1-3: Prozentuale Verteilung der Gesamtkonzentration an PCDD auf die einzelnen Chlorierungsstufen

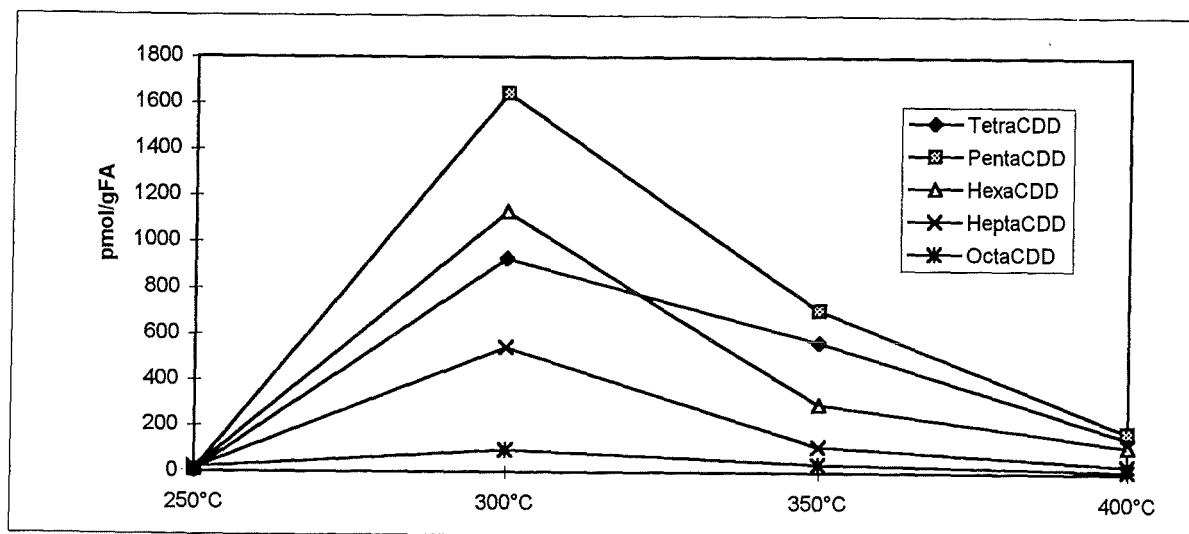


Abb. 4.1.1-5 Gehalt an PCDD in Flugasche und Adsorberharz nach thermischer Behandlung

Es läßt sich ein Trend zu den niedriger chlorierten Spezies mit steigender Temperatur feststellen. Dies deutet darauf hin, daß der offensichtliche Abbau über Dechlorierungsschritte erfolgt. Trotz ähnlicher Trends bei PCB und PCDD kann aus diesen Versuchen noch nicht auf Gemeinsamkeiten bzw. reaktionsmechanistische Zusammenhänge geschlossen werden.

Für die PCDF gilt im Prinzip das gleiche. Auch hier liegt das Bildungsmaximum bei 300°C, allerdings sind die Konzentrationen um Faktor 3-4 größer als bei den Dioxinen. Auch wenn es mit steigender Temperatur ebenfalls zu einer Abnahme des Gehaltes kommt, ist dieser doch nicht so stark wie bei den PCDD: 13275 pmol/gFA finden sich bei 300°C, 8719 pmol/gFA bei 350°C, das sind noch 65,7% der vorigen Konzentration. Bei 400°C sind es 6856 pmol/gFA, oder 78,6% der Konzentration bei 350°C. Dies zeigt eine deutlich größere Temperaturstabilität gegenüber den PCDD. Bei der Verteilung auf die Chlorierungsstufen ist hier eine klare Abstufung mit der Anzahl der Chloratome feststellbar, wobei der größere Anteil bei den niedriger chlorierten Spezies liegt:

%-Verteilung der Chlorierungsstufen	250°C	300°C	350°C	400°C
TetraCDF	18,6	42,6	54	48,4
PentaCDF	26,3	35,1	31,6	30,5
HexaCDF	18,6	17,2	11,3	16,9
HeptaCDF	17,3	5	2,8	4
OctaCDF	18,6	0,002	0,003	0,002

Tab 4.1-4: Prozentuale Verteilung der Gesamtkonzentration an PCDF auf die einzelnen Chlorierungsstufen

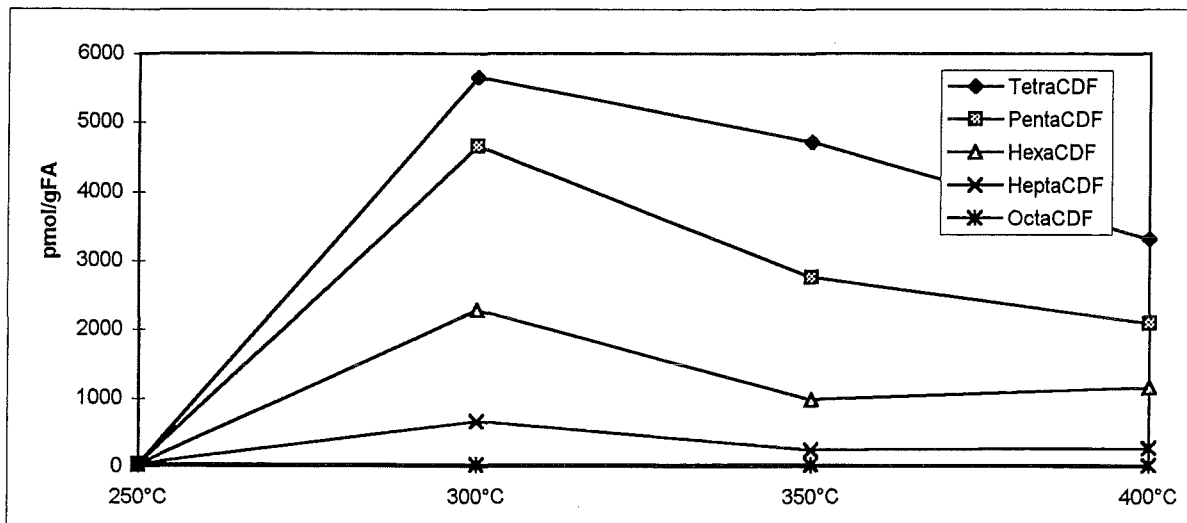


Abb. 4.1.1-6 Gehalt an PCDF in Flugasche und Adsorberharz nach thermischer Behandlung

Sowohl PCDD als auch PCDF können theoretisch völlig unabhängig gebildet und abgebaut werden, PCB könnten aber auch - zumindest als ein möglicher Bildungsweg - Vorläufer für diese Substanzen sein. Hier sollen die Experimente in den weiteren Kapiteln Aufschluß geben.

Die chlorierten Benzole, die als Vorläufer für PCB fungieren könnten, aber auch ein Abbauprodukt darstellen könnten, entstehen in relativ großen Konzentrationen (Faktor 100 gegenüber den PCB). Auch hier gibt es bei 300°C ein Bildungsmaximum mit 387 nmol/gFA. Die Abnahme der Gesamtkonzentration mit steigender Temperatur erfolgt sehr langsam (294 nmol/gFA bei 350°C, 76% der Konzentration bei 300°C, 276 nmol/gFA bei 400°C, 94% der Konzentration bei 350°C). Die einzelnen Chlorierungsstufen zeigen sich dabei jedoch sehr unterschiedlich (Abb.4.1.1-7): Während die Trichlorbenzole ein sehr deutliches Maximum bei 300°C haben, sind die Konzentrationen der Di- und Tetrachlorbenzole relativ konstant (Penta- und Hexachlorbenzole liegen nur in relativ geringen Konzentrationen vor). Beide Spezies steigen sogar zu 350°C noch leicht an. Ein Grund in diesem Verhalten könnte darin liegen, daß die chlorierten Benzole im Vergleich zu den anderen Substanzen leichter verdampfen, und sie so dem System entzogen werden, bevor ein Abbau eintritt. Der Verlauf der Kurven würde so widerspiegeln, daß die entstehenden Polychlorbenzole sofort verdampfen.

Die Verteilung der Konzentration auf die Chlorierungsstufen zeigt für jede Temperatur eine dominante Chlorierungsstufe: Bei 250°C sind es die Tetrachlorbenzole, bei 300°C die Trichlorbenzole, und bei den höheren Temperaturen die Dichlorbenzole. Die Dominanz schwächt sich dabei zugunsten einer gleichmäßigeren Verteilung auf die niedriger chlorierten Verbindungen ab. Dies zeigt auch hier mögliche Abbaumechanismen in Form von Dechlorierungen auf.

%-Verteilung der Chlorierungsstufen	250°C	300°C	350°C	400°C
Dichlorbz	14,3	30,7	42,9	42
Trichlorbz	7,1	47,6	30,3	35,5
Tetrachlorbz	71,4	17,1	24,1	16,7
Pentachlorbz	7,1	3,4	1,4	4
Hexachlorbz	0	1,3	1	1,8

Tab. 4.1-5: Prozentuale Verteilung der Gesamtkonzentration an chlorierten Benzolen auf die einzelnen Chlorierungsstufen

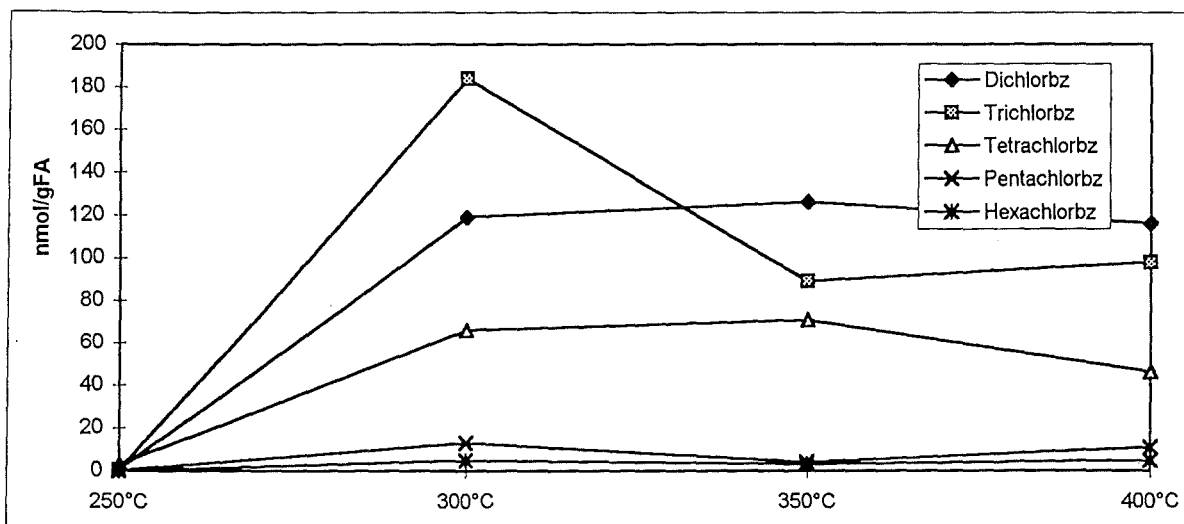


Abb. 4.1.1-7 Gehalt an chlorierten Benzolen in Flugasche und Adsorberharz nach thermischer Behandlung

4.1.2 Neubildung von PCB mit Stickstoff

Die folgenden Versuche sollten zeigen, ob und in welchem Umfang es unter Inertatmosphäre zu Neubildungen vor allem von PCB, aber auch anderer chlororganischer Verbindungen kommt. Dies soll die Rolle des Sauerstoffs bei diesen Reaktionen klären helfen. Die Abb. 4.1.2-1 und 4.1.2-2 zeigen den Kurvenverlauf für die PCB.

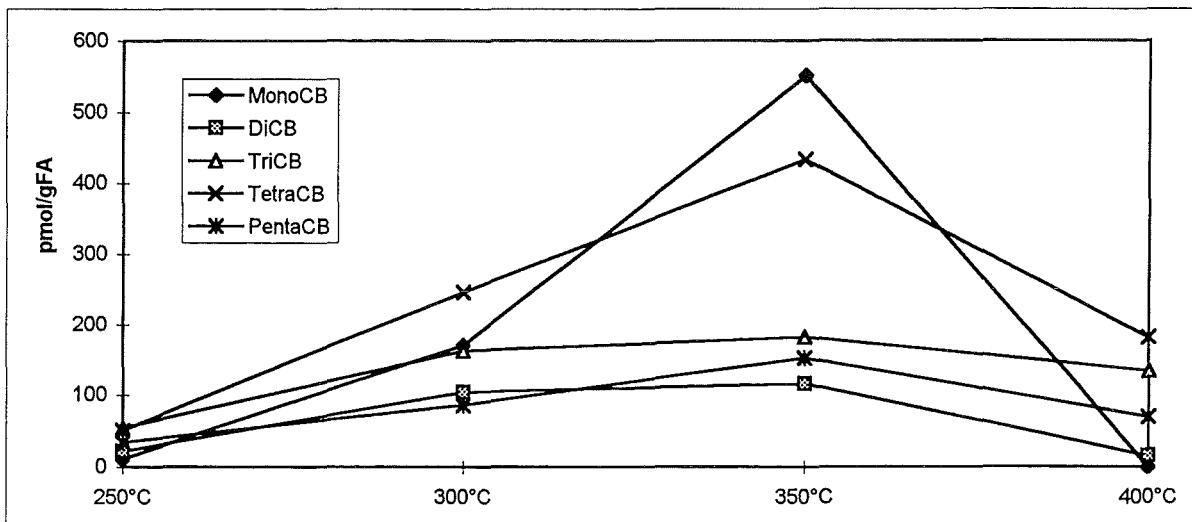


Abb. 4.1.2-1 Konzentrationsverlauf der Mono- bis Hexachlorbiphenyle mit der Temperatur unter Inertatmosphäre

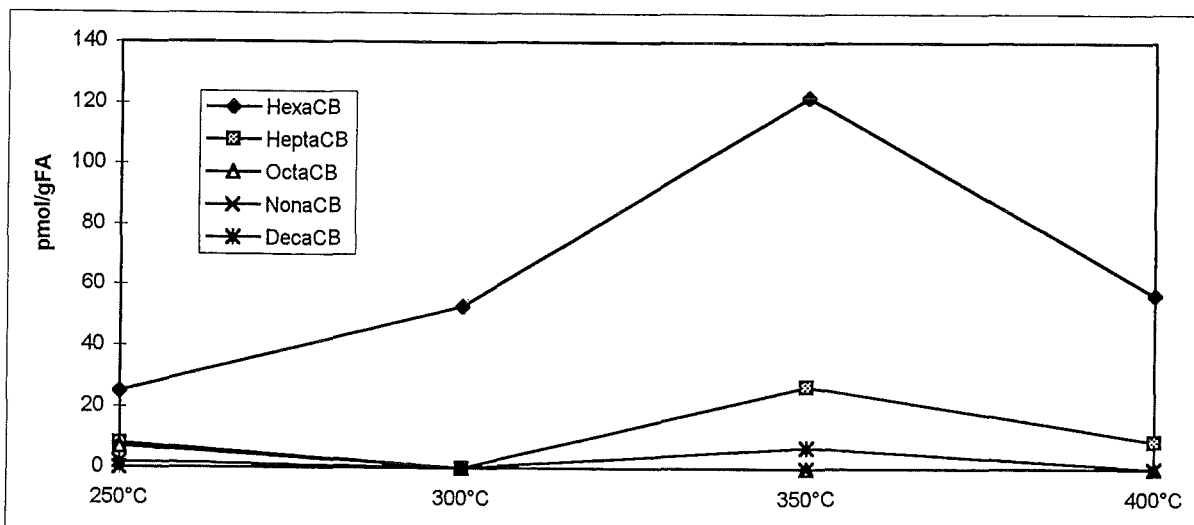


Abb. 4.1.2-2 Konzentrationsverlauf der Hepta- bis Decachlorbiphenyle mit der Temperatur unter Inertatmosphäre

Auch bei thermischer Behandlung der Flugasche unter Inertatmosphäre bilden sich offensichtlich PCB neu. Die Gesamtkonzentration steigt dabei von 250°C bis 350°C von 214 pmol/gFA über 821 pmol/gFA bei 300°C auf 1591 pmol/gFA an. Das bedeutet eine Zunahme im ersten Temperaturschritt um Faktor 3,8, und im zweiten um Faktor 2. Bei 400°C finden sich 467 pmol/gFA, das sind noch 29,4% der Konzentration bei 350°C. Hier überwiegt also allmählich die Abbaureaktion. Die Verteilung der Gesamtkonzentration auf die Chlorierungsstufen stellt sich wie folgt dar:

%-Verteilung der Chlorierungsstufen	250°C	300°C	350°C	400°C
MonoCB	5,1	20,7	34,6	0
DiCB	10,3	12,7	7,3	3,2
TriCB	25,2	19,7	11,4	28,7
TetraCB	23,8	30	27,3	39
PentaCB	15,9	10,5	9,6	15
HexaCB	11,7	6,5	7,7	12,2
HeptaCB	3,7	0	1,7	1,9
OctaCB	3,3	0	0	0
NonaCB	0	0	0	0
DecaCB	0,9	0	0,4	0

Tab. 4.1-6: Prozentuale Verteilung der Gesamtkonzentration an PCB auf die einzelnen Chlorierungsstufen

Diese Verteilung zeigt im Rahmen der Fehlertoleranz kaum Trends, das Verteilungsmuster ist bei allen Temperaturen ähnlich, lediglich die Monochlorbiphenyle nehmen bis 350°C einen wachsenden Anteil ein. Die Hauptmenge verteilt sich auf niedriger chlorierte Verbindungen. Die hochchlorierten Biphenyle sind vernachlässigbar. Ein deutlicher Unterschied bezüglich der Verbindungen mit geradzahligen und ungeradzahligen Chlorsubstituenten ist nicht feststellbar.

Sieht man von den in nur sehr geringer Konzentration vorkommenden Hepta- bis Decachlorbiphenylen ab, nehmen alle übrigen PCB stetig mit der Temperatur zu (Monochlorbiphenyl steigt überproportional stärker an). Das Bildungsmaximum liegt bei 350°C.

4.1.2.1 Verhalten des Kohlenstoff- und des Chlorgehaltes auf der Flugasche unter Inertatmosphäre

Abb. 4.1.2-3 zeigt den C-Gehalt in den thermisch behandelten Flugascheproben aus den Experimenten unter Inertatmosphäre. Im Rahmen der Fehlerschwankungen bleibt der Kohlenstoffgehalt wie erwartet annähernd konstant. D.h. in erster Linie, daß keine Oxidation

zu CO₂ eintritt, die Entstehung der chlororganischen Verbindungen erfolgt ohnehin nur in hier nicht feststellbaren Konzentrationen, wie in Kap. 4.1.1.1 dargelegt wurde.

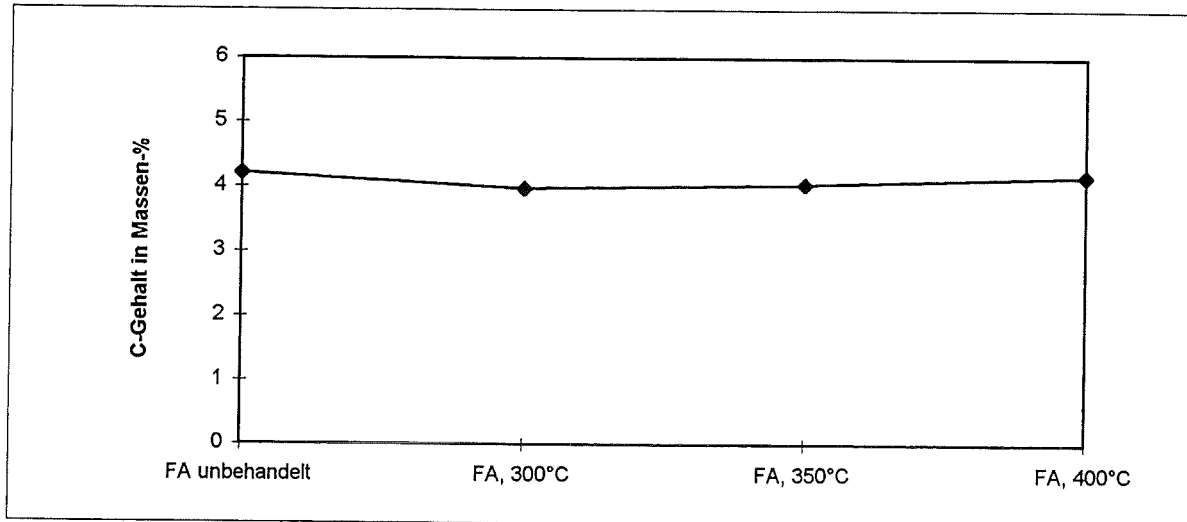


Abb. 4.1.2-3 Kohlenstoffgehalt in Flugascheproben aus Experimenten unter Inertatmosphäre.

Der Gehalt an organisch gebundenem Chlor (ROX) in der Flugasche nimmt mit steigender Temperatur ab. Abb. 4.1.2-4 zeigt den Verlauf. Auch hier kommen - wie bereits bei den Experimenten mit synthetischer Luft erörtert - zwei Möglichkeiten in Betracht. Zum einen die Umwandlung in anorganisches Chlorid, zum anderen die zunehmende Bildung von chlororganischen Spurenstoffen und deren verstärkte Verdampfung. Da jedoch deren Bildung unter Stickstoff in wesentlich geringerem Ausmaß erfolgt (s. auch folgendes Kapitel), muß davon ausgegangen werden, daß allgemein eine stark eingeschränkte Bildung dieser Spurenstoffe stattfindet. Hier ist also weit eher von einem pyrolytischen Abbau der Chlor-Kohlenstoff-Bindungen unter dem Einfluß der Flugaschenmatrix auszugehen.

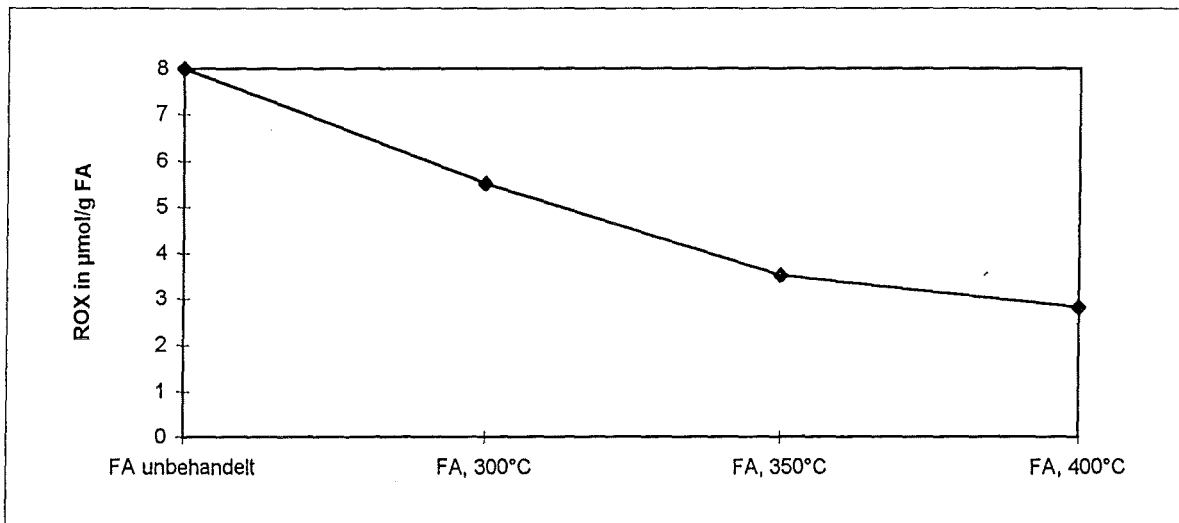


Abb. 4.1.2-4 Gehalt an organisch gebundenem Chlor in Flugaschen aus thermischen Experimenten unter Inertatmosphäre

Beim Verhältnis von organisch gebundenem Chlor zum Kohlenstoffgehalt der Flugasche ROX/TOC ist ein Trend zu geringeren Beträgen mit steigender Temperatur feststellbar:

	ROX in $\mu\text{mol/g}$	TOC in mmol/g FA	ROX/TOC ($\times 1000$)
FA unbehandelt	$8 \pm 0,4$	$3,5 \pm 0,1$	$2,3 \pm 0,4$
FA, 300°C	$5,5 \pm 0,5$	$3,3 \pm 0,1$	$1,7 \pm 0,5$
FA, 350°C	$3,5 \pm 0,1$	$3,4 \pm 0,1$	$1 \pm 0,1$
FA, 400°C	$2,8 \pm 0,1$	$3,5 \pm 0,1$	$0,8 \pm 0,1$

Tab. 4.1-7: Verhältnis von organisch gebundenem Chlor zum Kohlenstoffgehalt von Flugaschen in Experimenten mit unterschiedlichen Temperaturen (Inertatmosphäre)

Dies zeigt, daß unter diesen Bedingungen in erster Linie Dechlorierungsreaktionen an der Kohlenstoffmatrix ablaufen. Es fehlt der Sauerstoff als Oxidationsmittel, der die für die Chlorierung nötigen Metallionen (Cu(I)) aufoxidiert und damit regeneriert (s. Kap. 2.2.1), und der Molekülstrukturen aus der Matrix herauslöst, bzw. selbst als Heteroatom eingebaut wird (z.B. PCDD, PCDF). Im Endeffekt wird also durch die thermische Behandlung unter Inertgas eine Abnahme des Chlorierungsgrades der Kohlenstoffmatrix erreicht.

Auch in einem zeitlichen Verlauf bei konstanter Temperatur finden sich diese Ergebnisse. Der Kohlenstoffgehalt bleibt konstant, der Gehalt an organisch gebundenem Chlor sinkt. Die Tabelle zeigt einen zeitlichen Verlauf bei 400°C.

	ROX in $\mu\text{mol/g}$	TOC in mmol/g FA	ROX/TOC (x1000)
FA, unbehandelt	$8\pm 0,4$	$3,5\pm 0,1$	$2,3\pm 0,4$
FA, 400°C, 0,5h	$3,4\pm 0,2$	$3,4\pm 0,1$	$1\pm 0,2$
FA, 400°C, 1h	$2,9\pm 0,1$	$3,2\pm 0,1$	$0,9\pm 0,1$
FA, 400°C, 2h	$2,8\pm 0,5$	$3,5\pm 0,1$	$0,8\pm 0,5$

Tab. 4.1-8: Verhältnis von organisch gebundenem Chlor zum Kohlenstoffgehalt von Flugaschen in Experimenten mit unterschiedlicher Reaktionsdauer (Inertatmosphäre)

Der Dechlorierungsvorgang hat schon nach einer halben Stunde mit $3,4 \mu\text{mol/gFA}$ einen Wert erreicht, von dem an die weitere Abnahme nur noch sehr langsam erfolgt.

4.1.2.2 Verhalten anderer chlororganischer Verbindungen unter Inertatmosphäre

Auch hier soll wieder ein spezielles Augenmerk auf die PCDD, PCDF und die Polychlorbenzole gelegt werden.

In Anbetracht der relativ geringen Konzentrationen an PCDD und PCDF lassen sich hier nur wenige Aussagen treffen. Beide Substanzklassen bilden sich unter diesen Bedingungen nicht, bzw. nur in sehr geringem Umfang. Die folgende Tabelle zeigt die Gesamtkonzentration an PCDD bzw. PCDF für die jeweilige Temperatur:

Konzentrationen in pmol/gFA	250°C	300°C	350°C	400°C
Summe der PCDD	30	21	26	35
Summe der PCDF	35	28	21	52

Tab. 4.1-9: Gesamtkonzentration an PCDD und PCDF in thermischen Experimenten unter Inertatmosphäre

Aussagen über den Verlauf der einzelnen Chlorierungsstufen und die Verteilung der Gesamtkonzentration auf dieselben sind wegen der geringen Konzentrationen ebenfalls nicht möglich. Da es sich bei PCDD und PCDF um Substanzklassen handelt, die Sauerstoff enthalten, zeigen die Ergebnisse deutlich, daß diese Verbindungen ohne zugeführten Sauerstoff - sei es elementar oder in Form von Wasser - nicht gebildet werden, weder de novo aus dem Kohlenstoffgerüst der Flugasche, noch aus einer eventuellen Vorläuferverbindung, wie sie die polychlorierten Biphenyle darstellen.

Für die polychlorierten Benzole ergibt sich ein ähnliches Bild: Hier werden sehr geringe Konzentrationen gefunden, verglichen mit den Werten bei Versuchen mit synthetischer Luft. Bei 250°C sind es 2349 pmol/gFA, bei 300°C 13574 pmol/gFA (Faktor 5,8 gegenüber 250°C). Bei 350°C nimmt die Gesamtkonzentration wieder ab auf 7710 pmol/gFA, das sind 56,8% der Konzentration bei 300°C, bei 400°C finden sich noch 6588 pmol/gFA, und damit 85,4% der Konzentration bei 350°C. Das Bildungsmaximum liegt hier also bei 300°C. Die Verteilung der einzelnen Chlorierungsstufen ergibt sich wie folgt:

%-Verteilung der Chlorierungsstufen	250°C	300°C	350°C	400°C
Dichlororbz	20,6	66,6	87,1	85,1
Trichlororbz	6,3	26,6	11,8	11,7
Tetrachlororbz	66,2	6,3	0,7	1,4
Pentachlororbz	5,8	0,5	0,3	0,9
Hexachlororbz	1,1	0,1	0,2	0,8

Tab. 4.1-10: Prozentuale Verteilung der Gesamtkonzentration an chlorierten Benzolen auf die einzelnen Chlorierungsstufen bei Experimenten unter Stickstoffatmosphäre

Hier zeigt sich ein sehr deutlicher Trend: Überwiegen bei 250°C noch Tetrachlorbenzole, so nimmt deren Anteil mit zunehmender Temperatur drastisch ab. Die Trichlorbenzole haben bei 300°C ein relatives Maximum, ab 350°C finden sich fast nur noch Dichlorbenzole. Auch hier findet man also den unter Inertatmosphäre üblichen Trend zur Dechlorierung aller chlororganischen Verbindungen.

Auch in den Konzentrationen überwiegen die niedrig chlorierten Verbindungen. Di- und Trichlorbenzole haben dabei einen ähnlichen Verlauf, mit einem Maximum bei 300°C. Tetra- und Pentachlorbenzole nehmen mit wachsender Temperatur stetig ab. Es liegen ca. zehnmal mehr Benzole als PCB vor. Ein Zusammenhang zwischen diesen beiden Substanzklassen läßt sich hier - auch im Hinblick auf die unterschiedlichen Bildungsmaxima - nicht ableiten.

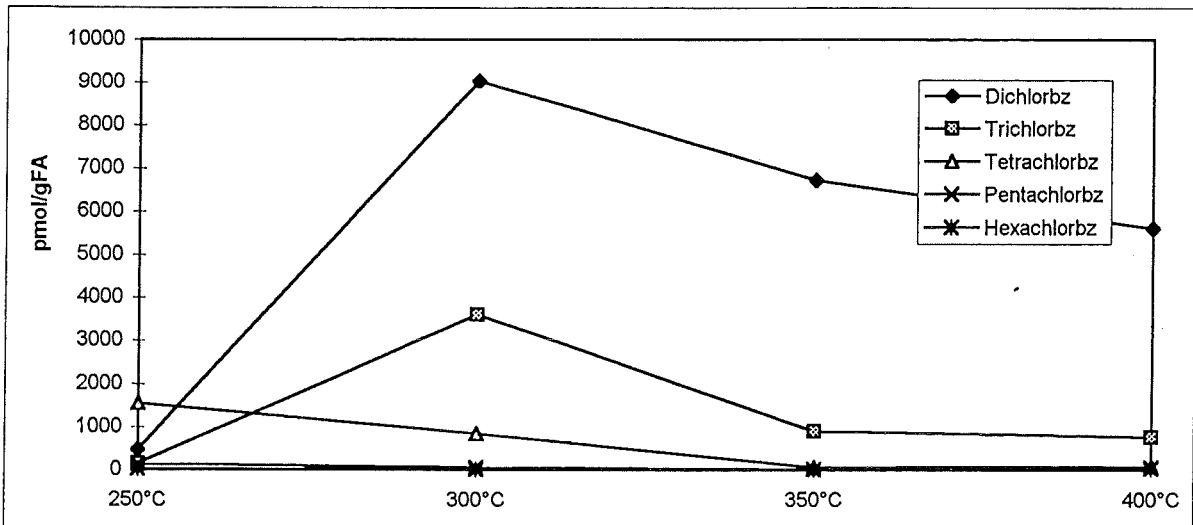


Abb. 4.1.2-5 Gehalt an chlorierten Benzolen in Flugasche und Adsorberharz bei thermischer Behandlung unter Stickstoff

4.1.3 Vergleich der Ergebnisse mit synthetischer Luft und unter Inertatmosphäre

Wie in den vorangehenden Kapiteln dargelegt, bilden sich PCB unter beiden Reaktionsbedingungen de novo aus der Flugasche. Ebenso verhält es sich mit den Polychlorbenzolen. Bei den Substanzen, die Sauerstoff enthalten, also den polychlorierten Dibenzodioxinen und -furanen, läßt sich eine Bildung nur unter Bedingungen feststellen, die Sauerstoff zur Verfügung stellen. Dies deckt sich mit früheren Untersuchungen.

Die unterschiedlichen Reaktionsbedingungen wirken sich bei den PCB in erster Linie auf die entstehende Gesamtkonzentration aus. Unter Sauerstoffzusatz ist diese wesentlich größer. Sind die Konzentration bei 250°C noch ähnlich (278 pmol/gFA unter synthetischer Luft gegenüber 214 pmol/gFA unter Stickstoff), so liegt bei 300°C mit 6478 pmol/gFA die achtfache Konzentration gegenüber der Reaktion unter Inertgas (821 pmol/gFA) vor. Bei 350°C ist es die 2,7fache (4244 gegenüber 1591 pmol/gFA), bei 400°C die 3,9fache Konzentration (1834 gegenüber 467 pmol/gFA). Das Bildungsmaximum ist unter Inertgas zur höheren Temperatur (350°C) verschoben (Abb. 4.1.3-1). Die niedriger chlorierten Verbindungen sind aber in beiden Fällen dominant.

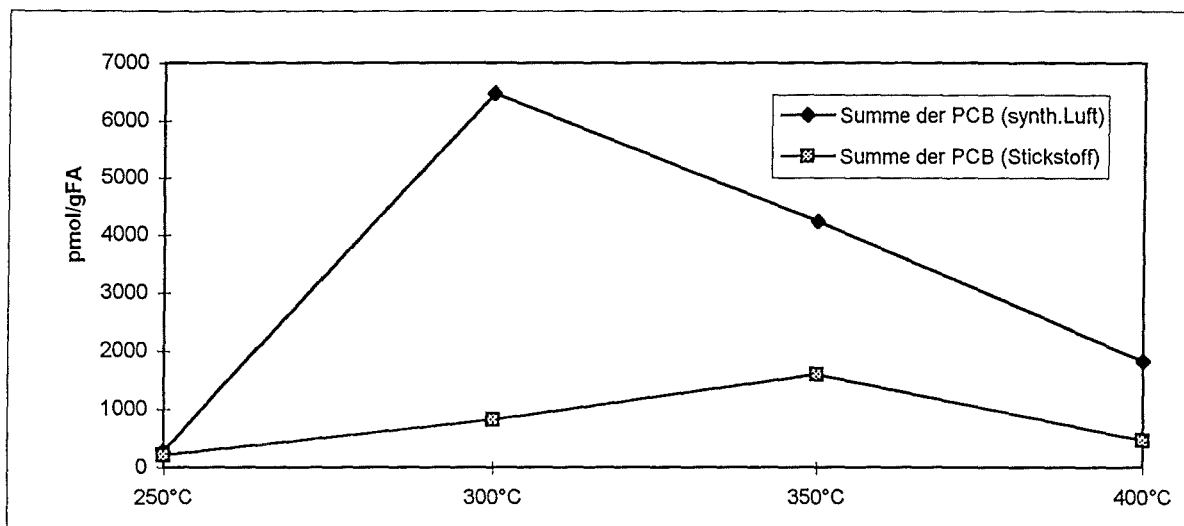


Abb. 4.1.3-1: Verlauf der Gesamtkonzentration an PCB bei Experimenten mit synthetischer Luft und mit Stickstoff bei verschiedenen Temperaturen

Diese Ergebnisse zeigen, daß Sauerstoff auch bei der de-novo-Synthese von PCB nötig ist. Einerseits bei der Bildung der Chlor-Kohlenstoff-Bindungen, vor allem aber auch beim Herauslösen der Biphenylstruktur aus der makromolekularen Matrix. Die geringeren Konzentrationen an PCB unter Inertatmosphäre können durch adsorbierten Sauerstoff oder andere oxidierend wirkende Substanzen oder funktionelle Gruppen entstanden sein. Aus dieser Sicht stellt die Verschiebung des Bildungsmaximums zu höheren Temperaturen unter Inertatmosphäre auch einen Hinweis auf veränderte Reaktionsmechanismen dar.

In Anbetracht der Konzentrationen an PCDD unter sauerstoffhaltiger Atmosphäre stellen die Werte unter Stickstoff lediglich Blindwerte dar. Bei 250°C, wo es auch im ersteren Fall noch nicht zur Bildungsreaktion kommt, sind die Werte beider Experimente vergleichbar. Bei 300°C entspricht die Konzentration an Dioxinen unter Stickstoff 0,5% derer unter Sauerstoff. Bei 400°C sind es 1,5%. D.h. für die PCDD-Bildung ist Sauerstoff essentiell. Ist dieser aber vorhanden, so kann mit diesem Experiment nicht geklärt werden, ob Dioxine aus PCB entstehen. Hierzu müssen PCB als einzige Kohlenstoffquelle eingesetzt werden. Hierauf wird später noch eingegangen.

Für die PCDF gilt das für die Dioxine Gesagte: Auch hier finden sich unter Stickstoff lediglich Blindwerte. Die Werte liegen unter einem Prozent derer unter Sauerstoff. Das Maximum der Bildung unter sauerstoffhaltiger Atmosphäre liegt bei 300°C, und damit bei der gleichen Temperatur wie bei den PCDD und PCB. Als Fazit bleibt die Tatsache, daß die sauerstoffhaltigen Verbindungen den zu ihrer Bildung notwendigen Sauerstoff nur von außen erhalten können, obwohl es durchaus sauerstoffhaltige Substituenten in der Flugaschenmatrix gibt.

Im Zusammenhang mit den Ergebnissen für PCDD und PCDF stellt sich bei den PCB die Frage, ob die bei 250°C erhaltenen Konzentrationen - sowohl unter sauerstoffhaltiger, wie auch unter sauerstofffreier Atmosphäre - ebenfalls Blindwerte darstellen. Unter Sauerstoff finden Bildungsreaktionen erst ab 300°C in nennenswertem Umfang statt, und für pyrolytische Reaktionen ist diese Temperatur zu niedrig. Eine Erklärung wäre eine durch die thermische Behandlung bewirkte Loslösung vorhandener Biphenyle.

Chlorierte Benzole als Substanzen, die keinen Sauerstoff enthalten, entstehen in beiden Experimenten, jedoch in unterschiedlichen Konzentrationen. Während die Größenordnung bei 250°C noch die gleiche ist (unter synthetischer Luft entsteht ca. die doppelte Konzentration), bilden sich bei 300°C in Sauerstoffgegenwart 29 mal mehr chlorierte Benzole, bei 350°C 38 mal, und bei 400°C 42 mal mehr. Auch dies ein deutlicher Hinweis darauf, daß der Sauerstoff beim Herauslösen aromatischer Strukturen aus der Flugaschenmatrix eine bedeutende Rolle spielt. Bei den aromatischen Strukturen kann es sich um einfache Aromaten oder um größere Ringsysteme handeln, die im folgenden zu kleineren Einheiten abgebaut werden. Die Verteilung der Gesamtkonzentration an chlorierten Benzolen auf die einzelnen Chlorierungsstufen ist bezüglich der Entwicklung mit der Temperatur ähnlich: Mit höherer

Temperatur dominieren immer niedriger chlorierte Benzole. Bei Inertgasbedingungen ist dieser Trend aber sehr viel krasser.

Den Trend zur Dechlorierung vor allem auch der makromolekularen Kohlenstoffmatrix unter Inertatmosphäre bestätigen die ROX-Werte. Hier nimmt der Quotient aus ROX und TOC mit der Temperatur ab. Bei Anwesenheit von Sauerstoff dagegen steigt dieser Wert sogar - trotz einer starken Oxidation des Kohlenstoffs zu CO₂.

4.2 Reaktionen von Polychlorierten Biphenylen

In den folgenden Versuchen wurden PCB auf Flugasche oder Modellmischungen aufgebracht, um deren Verhalten und Reaktionen näher zu untersuchen. Auch hier wurden Experimente unter synthetischer Luft mit einer Beimengung von 150 mg Wasser pro Liter Luft, bzw. unter Inertatmosphäre durchgeführt. Soweit nicht anders erwähnt, betrug die Versuchsdauer 2 h.

4.2.1 Reaktionen von PCB auf Flugasche

4.2.1.1 Decachlorbiphenyl auf Flugasche mit synthetischer Luft

Mit Decachlorbiphenyl wurde ein vollständig ortho-chloriertes Biphenyl eingesetzt. Die Abb. 4.2.1-1 und 4.2.1-2 zeigen die bei den verschiedenen Temperaturen gefundenen Konzentrationen an Decachlorbiphenyl, sowie der übrigen PCB. Es wurden 7520 pmol/gFA zudotiert. Die folgende Tabelle zeigt die wiedergefundenen Konzentrationen, sowie die sich daraus ergebende Abbaurate.

	250°C	300°C	350°C	400°C
wiedergefundene Konzentration an DecaCB in pmol/gFA	5436	2497	12	8
Abbaurrate von DecaCB in %	27,7	66,7	99,8	99,9

Tab. 4.2-1: Wiederfindungs- und Abbaurrate des zudotierten Edukts Decachlorbiphenyl

Es zeigt sich, daß das Edukt bei einer Versuchsdauer von 2 h bei 350°C bereits zum größten Teil zerstört ist. Die Gesamtkonzentration an PCB reicht von 6998 pmol/gFA bei 250°C über 5327 pmol/gFA bei 300°C, 5300 pmol/gFA bei 350°C bis 1913 pmol/gFA bei 400°C. Die Konzentrationen nehmen deutlich langsamer ab, als dies für das einzelne Decachlorbiphenyl der Fall ist. Dies läßt sich zum einen damit erklären, daß die übrigen PCB Dechlorierungsprodukte des Edukts darstellen, zum anderen müssen hier auch die Neubildungen berücksichtigt werden. Der Verlauf der Gesamtkonzentrationen mit der Temperatur zeigt im Vergleich von Ergebnissen aus dotierter und nicht dotierter Flugasche deutlich den Einfluß der Neubildung: Während bei nicht dotierter Flugasche (s. Kap. 4.1.1) ein eindeutiges Maximum der Gesamtkonzentration bei 300°C zu finden ist (bei 250°C ist die gefundene Konzentration sehr gering; ein Hinweis darauf, daß bei dieser Temperatur noch keine nennenswerte Reaktion erfolgt), gefolgt von einer kontinuierlichen Abnahme mit der Temperatur, ist bei Decachlorbiphenyl-Dotierung ausschließlich eine Abnahme mit der Temperatur zu verzeichnen, die größte Konzentration findet sich hier bei 250°C. Jedoch liegt bei 300°C und 350°C die gleiche Konzentration vor, so daß sich hier eine Art Plateau bildet. Dieses ist gut mit einer Kompensation der zwei gegenläufigen Prozesse des Decachlorbiphenyl-Abbaus und der PCB-Neubildung zu verstehen. Die Neubildung füllt quasi die Verluste durch den Abbau des Decachlorbiphenyl und seiner Dechlorierungsprodukte auf.

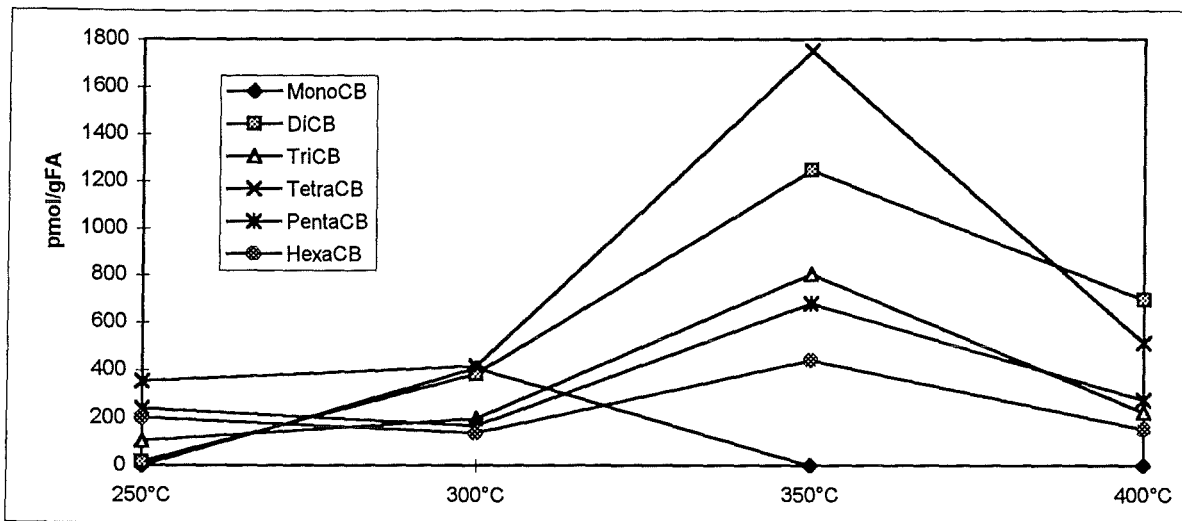


Abb. 4.2.1-1 Konzentrationsverlauf der Mono- bis Hexachlorbiphenyle mit der Temperatur

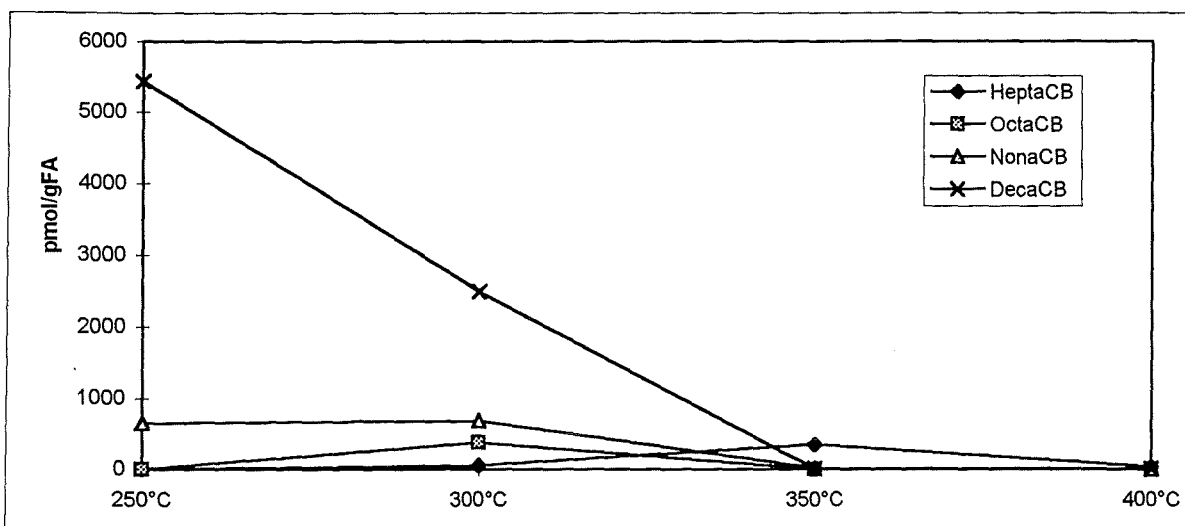


Abb. 4.2.1-2 Konzentrationsverlauf der Hepta- bis Decachlorbiphenyle mit der Temperatur

Die Kurve für Decachlorbiphenyl zeigt den bereits erwähnten steilen Abfall. Interessant sind nun die Verläufe für die nächstniedriger chlorierten Verbindungen: Nonachlorbiphenyl ist bei 250°C und bei 300°C die nächsthäufigste Biphenylspecies. Mit höherer Temperatur verschwindet diese nahezu vollständig. Octachlorbiphenyl kommt nur bei 300°C vor.

Heptachlorbiphenyl findet sich in geringen Konzentrationen bei 300°C, hat ein Maximum bei 350°C, um dann bei höherer Temperatur wieder abzunehmen. Di- bis Hexachlorbiphenyl haben ihr Maximum ebenfalls bei 350°C. Dieser Verlauf zeigt eine sukzessive Dechlorierung des Edukts mit zunehmender Temperatur. Die folgende Tabelle stellt die relative Verteilung der einzelnen Chlorierungsstufen dar:

%-Verteilung der Chlorierungsstufen	250°C	300°C	350°C	400°C
MonoCB	0	7,7	0	0
DiCB	0,2	7,2	23,5	36,4
TriCB	1,5	3,7	15,2	11,8
TetraCB	5,1	7,8	33	26,8
PentaCB	3,5	3,2	12,8	14,4
HexaCB	2,9	2,6	8,3	8
HeptaCB	0	1,1	6,5	2,1
OctaCB	0	7,1	0,02	0
NonaCB	9,2	12,7	0,3	0
DecaCB	77,7	46,9	0,2	0,4

Tab. 4.2-2: Prozentuale Verteilung der Gesamtkonzentration an PCB auf die einzelnen Chlorierungsstufen

Auch hier erkennt man den Wechsel von höher zu niedriger chlorierten Verbindungen mit wachsender Temperatur. Mit zusammen 56,5% bei 350°C, bzw. 63,2% bei 400°C bilden Di- und Tetrachlorbiphenyle als geradzahlig substituierte Biphenyle den Hauptteil. Erklärbar wird dies durch die mit wachsender Temperatur beschleunigte Dechlorierung, und die leichter erfolgende Verdampfung der niedriger chlorierten Biphenyle. Sie werden bei höheren Temperaturen dadurch schneller dem System entzogen, und somit nicht zerstört. Auch bei den relativen Verteilungen ist ein Vergleich mit den Werten aus Versuchen mit nicht dotierter Flugasche interessant: Hier sind deutlich die unterschiedlichen Ausgangsbedingungen zu erkennen. Während bei 250°C und 300°C bei Dotierung die hochchlorierten Species stark dominieren, liegen die höchsten Konzentrationen bei nicht dotierter Flugasche bei den mittleren Chlorierungsstufen, mit Tendenz zu niedriger chlorierten bei 300°C. Bei 350°C und 400°C gleichen sich die Verteilungen sehr stark an, die hohe Temperatur und die damit erhöhten Reaktionsgeschwindigkeiten egalieren die unterschiedlichen Ausgangsbedingungen.

Durch Vergleich der Chromatogramme der dotierten Flugaschen und ihrer zugehörigen XAD-Filter mit Messungen von nicht dotierter Flugasche, bei der PCB nur durch Neubildung enthalten sein können, wurde versucht, über Unterschiede im Isomerenmuster der einzelnen Chlorierungsstufen Rückschlüsse auf die Abbauprodukte des Decachlorbiphenyl zu ziehen.

Bei stark unterschiedlichen Intensitäten der Peaks einzelner Kongenere wurden diese einzeln quantifiziert und identifiziert, und zwar getrennt für Flugaschenextrakt und XAD-Extrakt. Bei 350°C ergab sich bei den Flugaschenextrakten kein Unterschied. Die Intensitäten der Peaks, sowie das Isomerenmuster waren bei Blindwert und dotierter Probe nahezu gleich. Für die XAD-Extrakte ergab sich ein ganz anderes Bild: In der dotierten Probe lag ein anderes Isomerenmuster vor, mit höheren Intensitäten für einzelne Peaks. Im folgenden werden die diesen Peaks zuzuordnenden einzelnen Kongenere aufgeführt (Ballschmitterzahl in Klammern):

Kongenere mit Faktor >10 höherer Peakintensität:	Konzentration in ng/g FA
2,2',3,4',6,6'-HexaCB (150)	19
2,2',3,4,4',6,6'-HeptaCB (184)	17
2,2',3,4',5,6,6'-HeptaCB (188)	18
2,2',3,3',4,5',6,6'-OctaCB (200) und 2,2',3,4,4',5,6,6'-OctaCB (204) (gemeinsamer Peak)	25
2,2',3,3',5,5',6,6'-OctaCB (202)	12
Kongenere mit Faktor 2-10 höherer Peakintensität:	
2,2',3',4,6- (98) / 2,3,4,4',5- (114) / 2,2',4,5,6'- (102) / 2,2',3,5',6- (95) / 2,2',3,5,6-PentaCB (93)	14
2,3,3',4,4'-PentaCB (105)	8
2,2',3,3',6,6'- (136) / 2,2',4,4',5,6'-HexaCB (154)	11
2,2',3,4,4',6- (139) / 2,2',3,4',5',6-HexaCB (149)	18
2,3',4,4',5',6- (168) / 2,2',4,4',5,5'-HexaCB (153)	21
2,3,3',4,5,6- (160) / 2,2',3,4,4',5'- (138) / 2,3,3',4',5,6- (163) / 2,3,3',4',5',6-HexaCB (164)	13
2,3,3',4,4',5'-HexaCB (157)	8
2,2',3,3',5,6,6'- (179) / 2,2',3,3',4,6,6'- (176) / 2,2',3,4,5,6,6'-HeptaCB (186)	2
2,2',3,3',5,5',6-HeptaCB (178)	6
2,2',3,4,4',5,6'- (182) / 2,2',3,4',5,5',6- (187) / 2,2',3,3',4,5',6- HeptaCB (175)	4

Tab. 4.2-3: Kongenere mit erhöhter Peakintensität in der dotierten Probe im Vergleich zur Blindprobe

Bei Peaks, die von mehreren Kongeneren gebildet werden, wurden diese aufgelistet. Die Konzentrationen der einzelnen Substanzen liegen alle relativ niedrig, so daß ein entsprechend hoher Fehler berücksichtigt werden muß. Dennoch ist auffällig, daß bei den Isomeren mit Faktor >10 höherer Intensität gegenüber dem Blindwert alle ortho-Chloratome erhalten sind. Bei den restlichen Substanzen kann das Isomer teilweise nicht exakt zugeordnet werden, dennoch sind hier überwiegend die ortho-Cl erhalten.

Bei 400°C ergibt sich für die Flugaschenextrakte das gleiche Bild wie bei 350°C: Auch hier ist zwischen den beiden Chromatogrammen kein Unterschied festzustellen. Bei den XAD-Extrakten ist der Unterschied ebenfalls wesentlich geringer. Lediglich drei Peaks zeigen eine merkliche Intensitätsdifferenz:

Kongenere	Konzentration in ng/g FA
2,2',4,6,6'-PentaCB (104)	7
2,2',3,6,6'- (96) / 2,2',4,5',6-PentaCB (103)	4
2,2'3,4',6,6'-HexaCB (150)	8

Tab. 4.2-4: Kongenere mit erhöhter Peakintensität in der dotierten Probe im Vergleich zur Blindprobe

Auch hier erhält man - unter Berücksichtigung der geringen Konzentration - wieder Abbauprodukte unter Erhalt der ortho-Cl-Positionen. Insgesamt ist der Unterschied zwischen Blindwert und dotierter FA sehr gering, was darauf hindeutet, daß bei 400°C der Totalabbau des Decachlorbiphenyl und seiner Dechlorierungsprodukte wesentlich schneller vonstatten geht, und nach 2 h Versuchsdauer bereits nahezu vollständig erfolgt ist.

Erstaunlich ist dennoch, daß es scheint, daß - auch in Anbetracht der geringen Konzentrationen und des entsprechend großen Fehlers bei den einzelnen Kongeneren - die ortho-Chloratome nicht als erste abgespalten werden, was immerhin zu einer planaren und damit mesomeriestabilisierten Struktur führen würde.

4.2.1.1A Reaktionen anderer chlororganischer Verbindungen auf decachlorbiphenyldotierter Flugasche

Es wurde das Verhalten von PCDD, PCDF, Polychlorbenzolen und -phenolen untersucht. Insbesondere die Auswirkung der Gegenwart des Decachlorbiphenyl im Vergleich zu den Versuchen ohne Dotierung war hier interessant.

Bei 250°C wurden keine PCDD gefunden. Das Bildungsmaximum befindet sich bei 300°C mit 3701 pmol/gFA. Bei 350°C liegen mit 496 pmol/gFA nur noch 13,4% dieser Konzentration vor. 314 pmol/gFA und damit 63,3% der Konzentration bei 350°C finden sich bei 400°C. Die Abb. 4.2.1-3 zeigt den Verlauf der einzelnen Chlorierungsstufen. Alle haben ihr Maximum bei 300°C. Der Abbau ist zwischen 300°C und 350°C am stärksten. Die relative Verteilung der Konzentrationen auf die Chlorierungsstufen zeigt die folgende Tabelle:

%-Verteilung der Chlorierungsstufen	250°C	300°C	350°C	400°C
TetraCDD	0	22	39,9	42
PentaCDD	0	35,2	36,3	33,8
HexaCDD	0	30,2	12,9	16,2
HeptaCDD	0	9,9	8,5	6,1
OctaCDD	0	2,6	2,4	1,9

Tab. 4.2-5: Prozentuale Verteilung der Gesamtkonzentration an PCDD auf die einzelnen Chlorierungsstufen

Aus ihr wird ein Trend zu den niedriger chlorierten Spezies mit zunehmender Temperatur erkennbar - eine Folge der zunehmenden Dechlorierung.

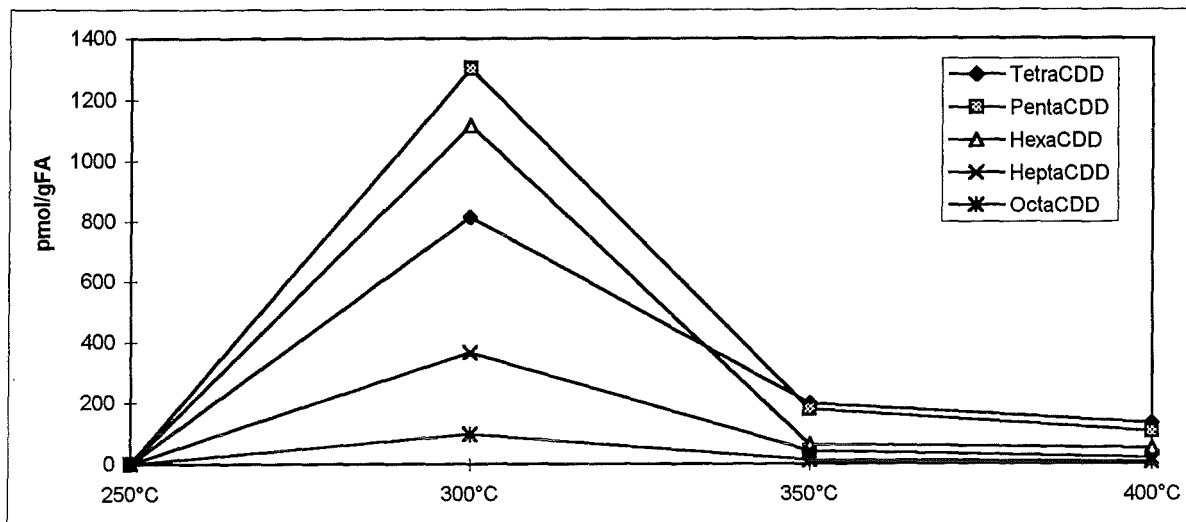


Abb. 4.2.1-3 Gehalt an PCDD bei Versuchen mit decachlorbiphenyldotierter Flugasche

Verglichen mit den Dioxingehalten aus Versuchen mit nicht dotierter Flugasche zeigt sich, daß die hier gefundenen Werte erheblich niedriger liegen (Kap. 4.1.1.). Dies zeigt klar, daß das Decachlorbiphenyl nicht als Vorläufer für die PCDD fungiert. Vielmehr scheint die Dotierung auf die PCDD-Synthese inhibierend zu wirken; vorstellbar wäre eine Belegung der reaktiven Zentren durch das Decachlorbiphenyl. Die folgende Tabelle stellt die Werte für dotierte und nicht dotierte Flugasche gegenüber:

Temperatur	PCDD Konzentration bei Decachlorbiphenyl-dotierter Flugasche (pmol/gFA)	PCDD Konzentration bei nicht dotierter Flugasche (pmol/gFA)
250°C	0	61
300°C	3701	4329
350°C	496	1710
400°C	314	486

Tab. 4.2-6: Vergleich der Konzentrationen an PCDD in mit Decachlorbiphenyl dotierter und nicht dotierter Flugasche

PCDF entstehen in erheblich größerer Konzentration als Dioxine. Bei 250°C finden sich mit 26 pmol/gFA vernachlässigbare Konzentrationen. Dies zeigt einmal mehr, daß eine nennenswerte

Bildung chlororganischer Substanzen erst bei Temperaturen über 300°C einsetzt. Bei 300°C, dem Bildungsmaximum wie bei den PCDD, liegen 11975 pmol/gFA (mehr als dreimal soviel wie PCDD) vor. Bei 350°C wurden 5289 pmol/gFA, das sind 44,2% der Konzentration im Maximum, und bei 400°C 4636 pmol/gFA, 87,7% der Konzentration bei 350 °C, gefunden. Bei den letzten beiden Temperaturen liegen weit mehr als zehnmals so viele PCDF wie PCDD vor. Abb. 4.2.1-4 zeigt den Verlauf der einzelnen Chlorierungsstufen. Auch hier haben alle ihr Maximum bei 300°C, die Abnahme bei 350°C ist jedoch wesentlich geringer als bei den Dioxinen. Eine Beobachtung, wie sie bereits bei den Versuchen zur Neubildung gemacht wurde, und welche auf die größere Stabilität unter diesen Bedingungen hindeutet.

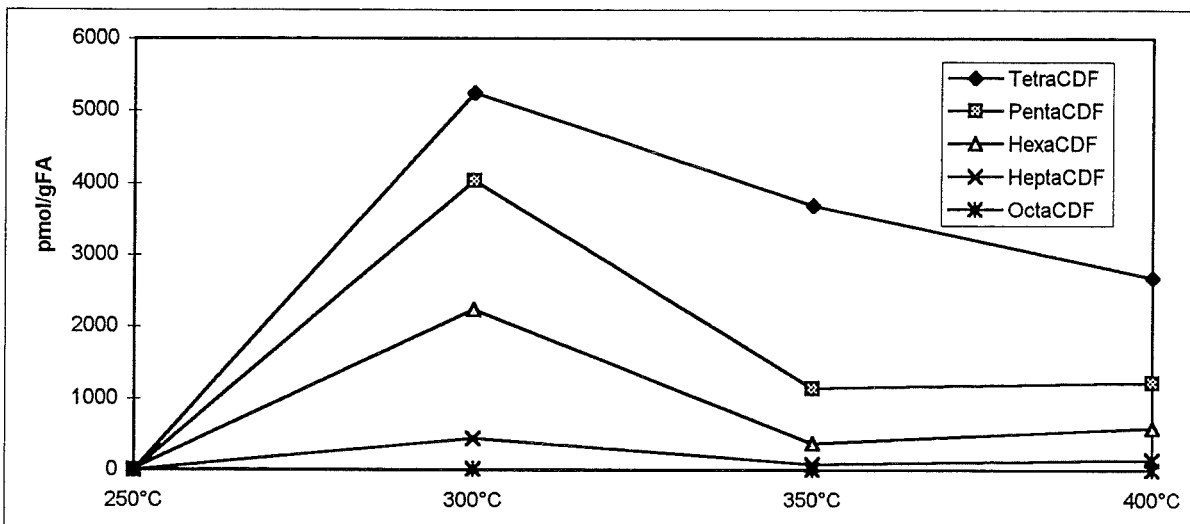


Abb. 4.2.1-4 Gehalt an PCDF bei Versuchen mit decachlorbiphenyldotierter Flugasche

Der relative Anteil der einzelnen Chlorierungsstufen an der Gesamtkonzentration nimmt mit wachsender Chlorzahl ab, die Verteilung bei 250°C bleibt hier unberücksichtigt, da die Konzentrationen unerheblich sind. Die Tabelle zeigt die Werte im einzelnen.

%-Verteilung der Chlorierungsstufen	250°C	300°C	350°C	400°C
TetraCDF	0	43,8	69,7	57,8
PentaCDF	0	33,7	21,6	26,4
HexaCDF	61,5	18,6	7,1	12,7
HeptaCDF	0	3,7	1,6	3
OctaCDF	38,5	0,2	0,1	0,09

Tab. 4.2-7: Prozentuale Verteilung der Gesamtkonzentration an PCDF auf die einzelnen Chlorierungsstufen

Aufgrund des Vergleichs der PCDF-Konzentrationen bei Decachlorbiphenyl-dotierter und nicht dotierter Flugasche lässt sich keine erhöhte Bildungsrate aufgrund des Vorhandenseins des Biphenyls erkennen. Vielmehr findet sich auch hier - wie bei den PCDD - eine gegenüber der nicht dotierten Flugasche verringerte Konzentration, die auf inhibierende Effekte hindeutet. Eine Precursorfunktion des Decachlorbiphenyl für PCDF scheint somit nicht, bzw. nur in unerheblichem Umfang gegeben. Die Tabelle zeigt die unterschiedlichen Ergebnisse:

Temperatur	PCDF-Konzentration bei Decachlorbiphenyl-dotierter Flugasche (pmol/gFA)	PCDF-Konzentration bei nicht dotierter Flugasche (pmol/gFA)
250°C	26	156
300°C	11975	13275
350°C	5289	8719
400°C	4636	6856

Tab. 4.2-8: Vergleich der Konzentrationen an PCDF in mit Decachlorbiphenyl dotierter und nicht dotierter Flugasche

Auch in diesen Experimenten entstehen die Polychlorbenzole in sehr großen Konzentrationen. Mit 3319 pmol/gFA ist die Konzentration bei 250°C nahezu vernachlässigbar, in Anbetracht von 362 nmol/gFA bei 300°C, 308 nmol/gFA bei 350°C, sowie 235 nmol/gFA bei 400°C. Die Konzentration bei 350°C beträgt 85% derer bei 300°C, die bei 400°C 76,5% derer bei 350°C. Die Abnahme der polychlorierten Benzole mit der Temperatur erfolgt also sehr langsam. Wie Abb. 4.2.1-5 zeigt, bilden die Di- bis Tetrachlorbenzole den Hauptanteil. Während Trichlorbenzole ihr Maximum bei 300°C haben, liegt es für Di- und Tetrachlorbenzole bei 350°C. Dieses ist jedoch nicht sehr ausgeprägt.

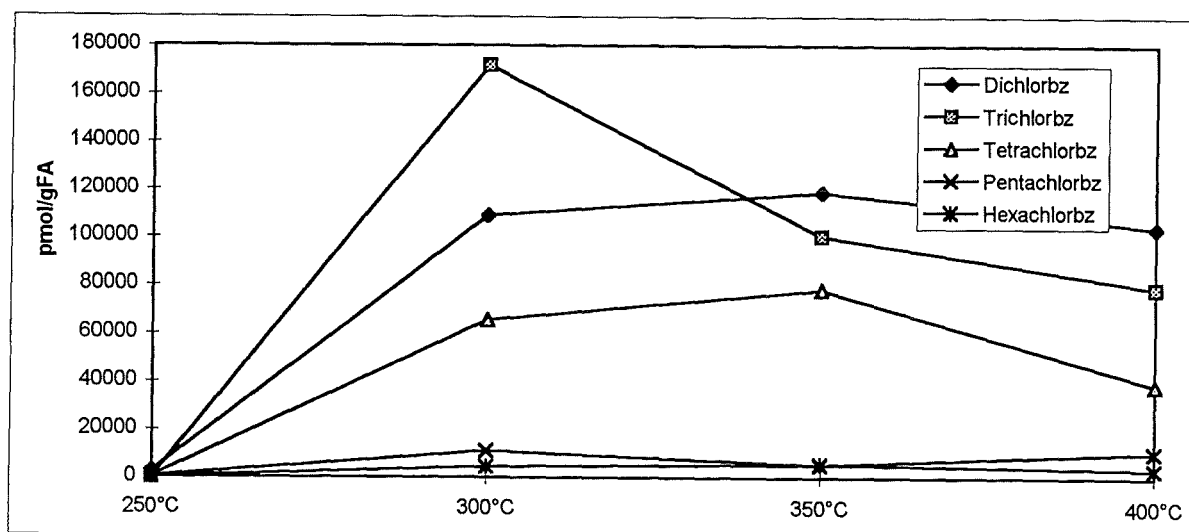


Abb. 4.2.1-5 Gehalt an polychlorierten Benzolen bei Versuchen mit decachlorbiphenyldotierter Flugasche

%-Verteilung der Chlorierungsstufen	250°C	300°C	350°C	400°C
Dichlorbz	83,5	30	38,5	44,1
Trichlorbz	0,6	47,5	32,6	33,5
Tetrachlorbz	4,5	18,1	25,4	16,4
Pentachlorbz	9,4	3,1	1,7	4,5
Hexachlorbz	2	1,3	1,8	1,5

Tab. 4.2-9: Prozentuale Verteilung der Gesamtkonzentration an chlorierten Benzolen auf die einzelnen Chlorierungsstufen

Wie aus der Tabelle ersichtlich, prägt sich mit zunehmender Temperatur immer deutlicher eine Zunahme des Anteils der niedriger chlorierten Verbindungen aus. Ein immer wieder zu beobachtender Trend.

Verglichen mit den Polychlorbenzolgehalten nicht dotierter Flugaschen findet sich eine sehr große Übereinstimmung, und zwar sowohl hinsichtlich der Konzentrationen bei den verschiedenen Temperaturen, als auch hinsichtlich der relativen Verteilungen auf die Chlorierungsstufen (s. Kap. 4.1.1). Da jedoch selbst bei vollständiger Umwandlung der zudotierten 7520 pmol/gFA Decachlorbiphenyl lediglich 15040 pmol/gFA chlorierte Benzole zu erwarten wären - ein Wert, der im Fehlerbereich der hier gefundenen Polychlorbenzol-Konzentrationen liegt - lassen sich hier keine Aussagen über einen solchen Reaktionsweg treffen.

Die Polychlorphenole haben ihr Bildungsmaximum bei 350°C. Die Gesamtkonzentrationen sind wesentlich geringer als die der chlorierten Benzole. Bei 250°C finden sich allerdings auch hier nur sehr geringe Konzentrationen: 534 pmol/gFA. Dem stehen 10333 pmol/gFA bei 300°C, und 14319 pmol/gFA bei 350°C gegenüber. Bei 400°C liegen davon nur noch 53,6% vor, nämlich 7668 pmol/gFA.

In Abb. 4.2.1-6 erkennt man, daß die Hauptmenge aus Di- und Trichlorphenolen besteht. Bei 300°C und 350°C liegen auch mehr Tri- als Dichlorphenole vor.

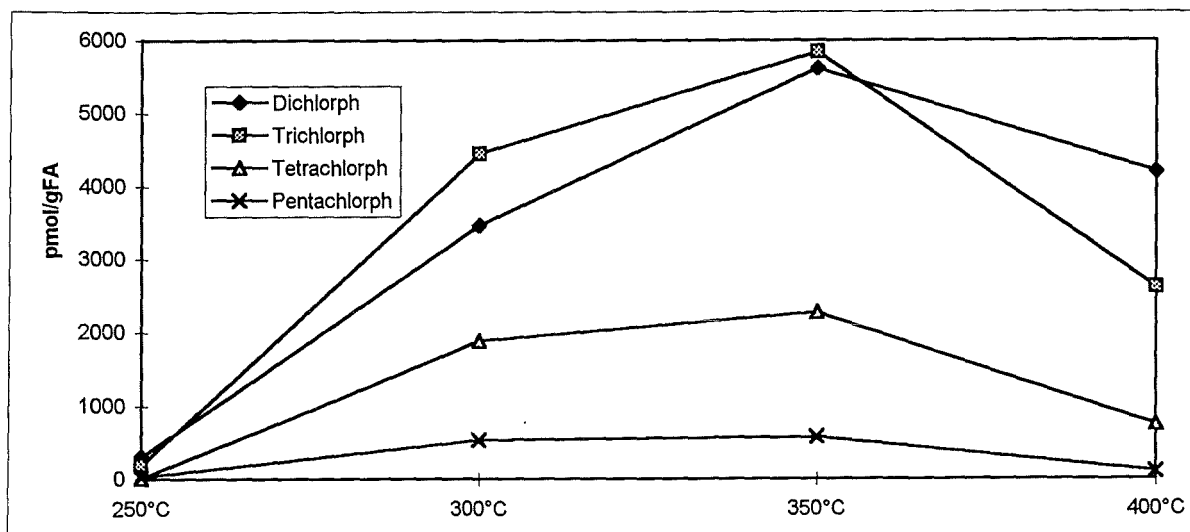


Abb. 4.2.1-6 Gehalt an polychlorierten Phenolen bei Versuchen mit decachlorbiphenyldotierter Flugasche

%-Verteilung der Chlorierungsstufen	250°C	300°C	350°C	400°C
Dichloroph	56,9	33,5	39,2	54,8
Trichloroph	36,5	43	40,8	34,1
Tetrachloroph	1,3	18,3	15,9	9,8
Pentachloroph	5,2	5,2	4,1	1,3

Tab. 4.2-10: Prozentuale Verteilung der Gesamtkonzentration an chlorierten Phenolen auf die einzelnen Chlorierungsstufen

Oben Gesagtes wird auch an den relativen Verteilungen erkennbar: Bei 300°C und 350°C überwiegen die Trichlorphenole, bei 400°C ergibt sich eine gleichmäßige Abstufung mit der Chlorzahl. Ein Zusammenhang mit dem Abbau des Decachlorbiphenyl ist auch hier nicht offensichtlich.

4.2.1.2 Decachlorbiphenyl auf Flugasche unter Stickstoffatmosphäre

Decachlorbiphenyl, also ein vollständig ortho-chloriertes Biphenyl, wurde auch thermischen Experimenten unter Inertatmosphäre unterzogen. Hier erhält man jedoch ein überraschendes Ergebnis: Schon bei 300°C findet man nach 2 h nur noch 20 pmol/gFA; bei einer Ausgangsmenge von 7520 pmol/gFA würde das einen 99,7%igen Abbau des Edukts bedeuten. Bei höheren Temperaturen wurde gar kein Decachlorbiphenyl mehr gefunden, und eine bloße Verdampfung kommt nicht infrage, da die obigen Werte die auf dem XAD-Harz gefundenen Anteile bereits enthält (welche allerdings im Falle des Decachlorbiphenyl ohnehin unerheblich sind). Die Gesamtkonzentrationen an PCB liegen mit 1655 pmol/gFA bei 300°C, 1687 pmol/gFA bei 350°C, sowie 1958 pmol/gFA bei 400°C nicht nur relativ niedrig in Bezug auf die eingesetzte Eduktmenge, sie sind auch bei allen Temperaturen im Rahmen der Fehlergrenzen sehr ähnlich. Legt man die bisherige Beobachtung zugrunde, daß unter Inertatmosphäre Dechlorierungsreaktionen dominieren, so müßten mehr PCB gefunden werden, vorausgesetzt, die Bindung zwischen den beiden aromatischen Ringen bleibt erhalten. Ist dies der Fall, so liegt die Vermutung nahe, daß das Decachlorbiphenyl nur zu einem sehr geringen Teil abgebaut wird. Wahrscheinlicher erscheint hier eine Reaktion mit dem Kohlenstoffgitter der Flugasche während der thermischen Behandlung, die eine spätere Extraktion verhindert. Eine weitere Theorie wäre die Bildung von Polymeren, wie sie für PCDD und PCDF bereits postuliert wurde (Keil B., Die experimentelle Untersuchung und Modellierung der Zersetzung von polychlorierten Dibenzodioxinen und -Furanen, Dissertation, Universität Heidelberg). Die Abbildungen (4.2.1-7, 4.2.1-8) zeigen den Verlauf für die einzelnen Chlorierungsstufen.

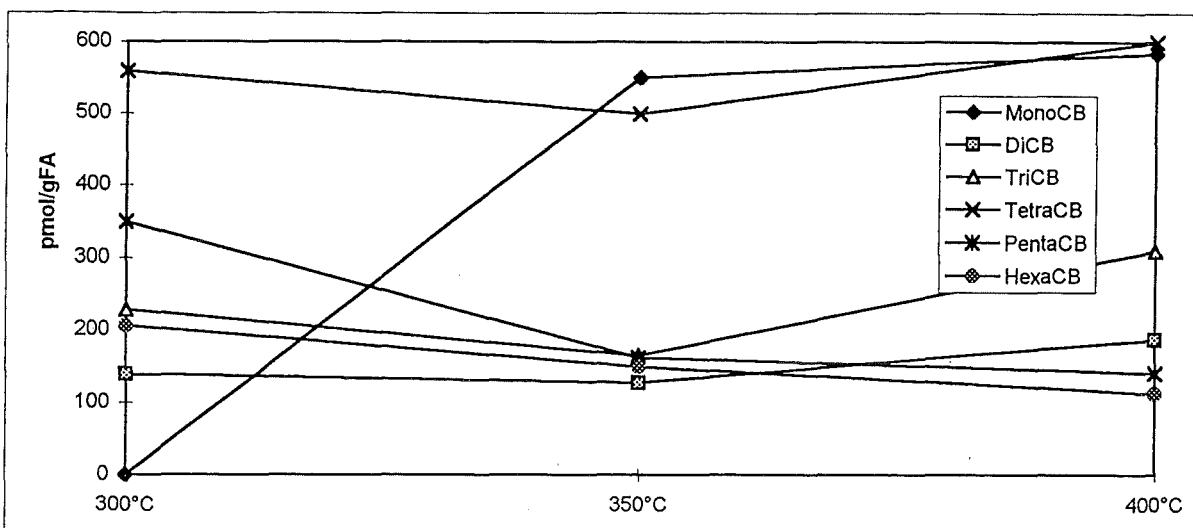


Abb. 4.2.1-7 Konzentrationsverlauf der Mono- bis Hexachlorbiphenyle mit der Temperatur unter Stickstoff

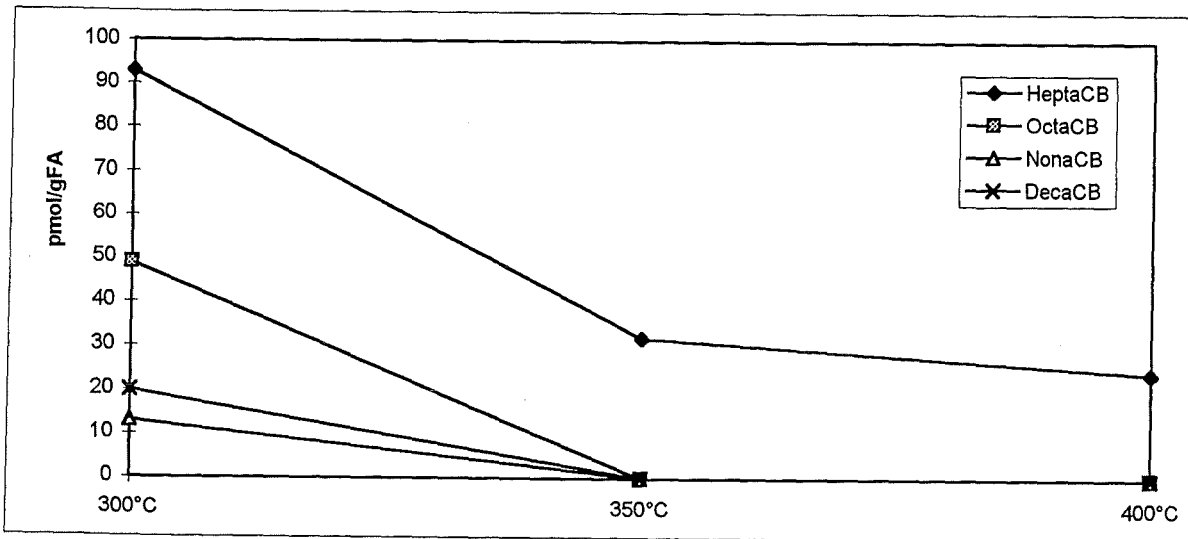


Abb. 4.2.1-8 Konzentrationsverlauf der Hepta- bis Decachlorbiphenyle mit der Temperatur unter Stickstoff

Hepta- bis Decachlorbiphenyle nehmen deutlich mit der Temperatur ab, liegen allerdings in geringen Konzentrationen vor. Bei Penta- und Hexachlorbiphenylen läßt sich der gleiche Trend beobachten, allerdings finden sich hier etwas größere Konzentrationen. Di- bis Tetrachlorbiphenyle verhalten sich uneinheitlich, nehmen von 300°C auf 350°C ab, zu 400°C hin jedoch wieder zu. Dies kann durch eine zunehmende Dechlorierung der höherchlorierten Biphenyle, verbunden mit einer beschleunigten Verdampfung und einem daraus resultierenden Entzug aus dem Reaktionssystem erklärt werden. Monochlorbiphenyl steigt mit der Temperatur stark an, vor allem im Bereich 300°C bis 350°C. Als Erklärung hierfür mag das vorher Gesagte gelten.

%-Verteilung der Chlorierungsstufen	300°C	350°C	400°C
MonoCB	0	32,6	29,8
DiCB	8,4	7,5	9,6
TriCB	13,8	9,9	15,8
TetraCB	33,8	29,6	30,6
PentaCB	21,1	9,6	7,2
HexaCB	12,4	8,9	5,7
HeptaCB	5,6	1,9	1,2
OctaCB	3	0	0
NonaCB	0,8	0	0
DecaCB	1,2	0	0

Tab. 4.2-11: Prozentuale Verteilung der Gesamtkonzentration an PCB auf die einzelnen Chlorierungsstufen

Die Prozentverteilung der Gesamt-PCB-Konzentration auf die einzelnen Chlorierungsstufen spiegelt den Verlauf der Konzentrationen wider. Der Anteil der höherchlorierten Species nimmt ab, der der Di- bis Tetrachlorbiphenyle bleibt annähernd konstant, und Monochlorbiphenyl nimmt stark zu.

Der Vergleich obiger Ergebnisse mit denen der Experimente mit nicht dotierter Flugasche unter Stickstoff kann als weiterer Hinweis für die Richtigkeit der genannten Überlegungen betrachtet werden. Die Tabelle veranschaulicht den Vergleich:

Temperatur	PCB-Konzentration bei Decachlorbiphenyl-dotierter Flugasche (pmol/gFA)	PCB-Konzentration bei nicht dotierter Flugasche (pmol/gFA)
300°C	1655	821
350°C	1687	1591
400°C	1958	467

Tab. 4.2-12: Vergleich der Konzentrationen an PCB in mit Decachlorbiphenyl dotierter und nicht dotierter Flugasche

Während bei nicht dotierter Flugasche ein Maximum der PCB-Konzentration bei 350°C zu verzeichnen ist, bleibt die Konzentration bei dotierter Flugasche relativ konstant. Die gegenüber nicht dotierter Flugasche erhöhte Konzentration zeigt, daß durchaus ein Einfluß der Dotierung vorhanden ist; der Trend zu größeren Konzentrationen mit Zunahme der Temperatur kann als eine durch die erhöhte Energiezufuhr bedingte verstärkte Herauslösung von Biphenylen entweder aus einem Polymer oder aus der Chemisorption verstanden werden, der den bereits einsetzenden Abbau überkompensiert. Weiterhin ist die relative Verteilung auf die Chlorierungsstufen bei 350°C sehr ähnlich, bei 400°C jedoch ergeben sich große Unterschiede, was auf andere Bildungswege und Herkunft der chlorierten Biphenyle hindeutet.

Daß die gefundene Gesamtkonzentration an PCB bei den Experimenten mit decachlorbiphenyldotierter Flugasche erheblich größer ist als unter Stickstoff, liegt bei 250°C und 300°C daran, daß die Wiederfindungsrate des Decachlorbiphenyl hier noch hoch ist. Ab 350°C ist es zwar vollständig verschwunden, jedoch sind die Konzentrationen hier schon mit denen der Neubildung unter synthetischer Luft vergleichbar. Das Decachlorbiphenyl unter synthetischer Luft unterliegt offensichtlich anderen Reaktionen.

4.2.1.2A Reaktionen anderer chlororganischer Verbindungen auf decachlorbiphenyldotierter Flugasche unter Stickstoff

Auch hier sollen wieder die polychlorierten Dibenzodioxine und -furane, sowie die chlorierten Benzole und Phenole näher betrachtet werden.

Die PCDD liegen in sehr geringen Konzentrationen vor, so daß eine Neubildung unter Inertatmosphäre oder eine Bildung aus Decachlorbiphenyl auch unter diesen Bedingungen ausgeschlossen werden kann, bzw. nur in vernachlässigbarem Umfang vonstatten geht. Die Gesamtkonzentrationen betragen bei 300°C 26 pmol/gFA, bei 350°C 43 pmol/gFA, und bei 400°C 28 pmol/gFA. Die Schwankungen sowohl der Gesamtkonzentrationen als auch der Konzentrationen der einzelnen Chlorierungsstufen liegen im Fehlerbereich. Abb. 4.2.1-9 zeigt die Ergebnisse für diese Stoffgruppe.

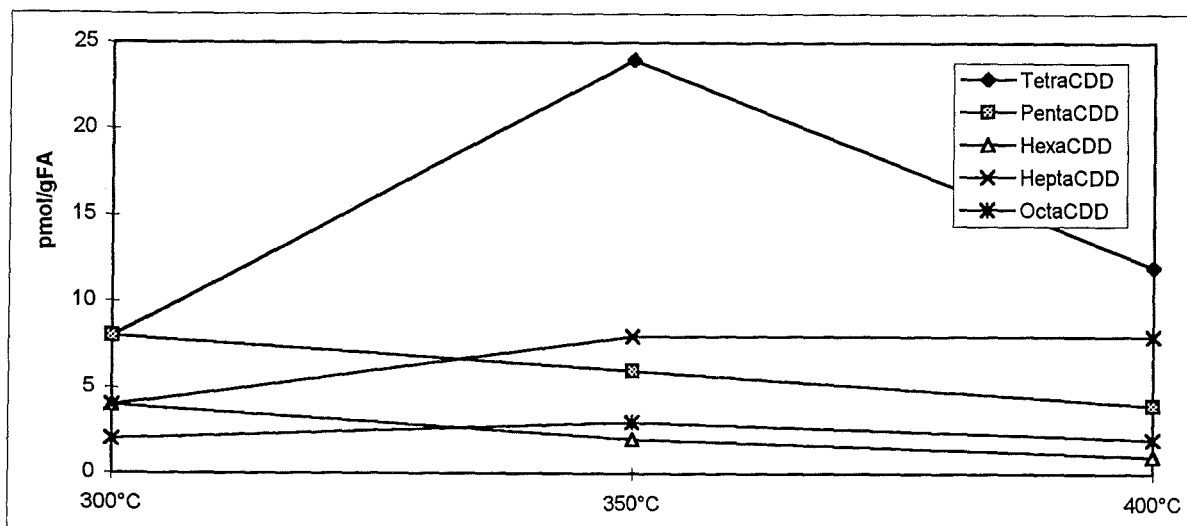


Abb. 4.2.1-9 Gehalt an PCDD bei Versuchen mit decachlorbiphenyldotierter Flugasche unter Stickstoff

Die PCDF liegen bei 300°C mit 271 pmol/gFA in zehnfach höherer Konzentration vor als die Dioxine. Bei 350°C ist es mit 186 pmol/gFA die vierfache Konzentration gegenüber den PCDD, und stellt nur noch 68,6% der PCDF-Konzentration bei 300°C dar. Mit 90 pmol/gFA bei 400°C sind es schließlich noch 48,4% der Konzentration bei 350°C. Hier ist also eine deutliche Abnahme mit der Temperatur zu verzeichnen. Abb. 4.2.1-10 stellt den Verlauf der PCDF mit der Temperatur vor. Tetra- und Pentachlordibenzofuran nehmen mit der Temperatur ab, zwischen 300°C und 350°C ist dies für TetraCDF besonders drastisch: Der Wert sinkt auf 23,7% des vorigen ab. HexaCDF hat ein Maximum bei 350°C. Hepta- und OctaCDF

schließlich steigen mit der Temperatur leicht an, in Anbetracht der Konzentrationen muß man hier von Fehlerschwankungen ausgehen.

Während die Werte für die PCDD denen bei Experimenten mit nicht dotierter Flugasche genau entsprechen, was zeigt, daß die Bildung oder Freisetzung dieser Substanzen nicht vom Vorhandensein des Decachlorbiphenyl beeinflusst wird, sind die PCDF-Werte durch die Dotierung erhöht. Die Tabelle veranschaulicht dies:

Temperatur	PCDF-Konzentration bei Decachlorbiphenyl-dotierter Flugasche (pmol/gFA)	PCDF-Konzentration bei nicht dotierter Flugasche (pmol/gFA)
300°C	271	28
350°C	186	21
400°C	90	52

Tab. 4.2-13: Vergleich der Konzentrationen an PCDF in mit Decachlorbiphenyl dotierter und nicht dotierter Flugasche

Diese deutliche Erhöhung der PCDF-Konzentration kann nur in ursächlichem Zusammenhang mit dem Vorhandensein des Decachlorbiphenyl gesehen werden. Dieses muß hier als Vorläufer für die Furane fungieren. Die Ausbeute ist allerdings sehr gering, was zum einen daher rühren kann, daß dies kein bevorzugter Reaktionsweg des Biphenyls ist. Vor allem aber ist dies auf das Sauerstoffdefizit zurückzuführen, denn dieser ist essentiell bei einer Bildung von Dibenzodifuranstrukturen aus Biphenylen. Daß es dennoch - wenn auch in sehr geringem Umfang in Anbetracht der Dotierungsmenge an Decachlorbiphenyl - zur Furanbildung kommt, ist dadurch erklärbar, daß das System Flugasche nicht vollkommen sauerstoff-frei ist. Vielmehr liegt Sauerstoff auch unter diesen Bedingungen in geringem Maße adsorbiert, und vor allem chemisch gebunden vor (z.B. OH-Gruppen). So ist vorstellbar, daß eine Furanbildung in dem Umfang stattfindet, wie Sauerstoff verfügbar ist, gleichzeitig allerdings auch ein Abbau des PCDF erfolgt, und zwar vermehrt mit zunehmender Temperatur.

Daß es unter Inertatmosphäre zu einer - wenn auch sehr geringen - Bildung von Dibenzofuranen aus dem Biphenyl kommt, während unter sauerstoffhaltigen Bedingungen eine gegenüber Versuchen mit nicht dotierter Flugasche verminderte PCDF-Bildung zu beobachten ist, läßt sich erklären, indem man von einer Bedeckung der aktiven Positionen am Kohlenstoff durch das Decachlorbiphenyl ausgeht. Diese werden dadurch zunächst blockiert, so daß der PCDF-Abbau vermindert wird. Die erhaltenen Konzentrationen bei Sauerstoffbeteiligung sind um Größenordnungen größer, so daß es sich bei dem zur Erhöhung der Werte unter Stickstoff führenden Effekt lediglich um einen marginalen handelt.

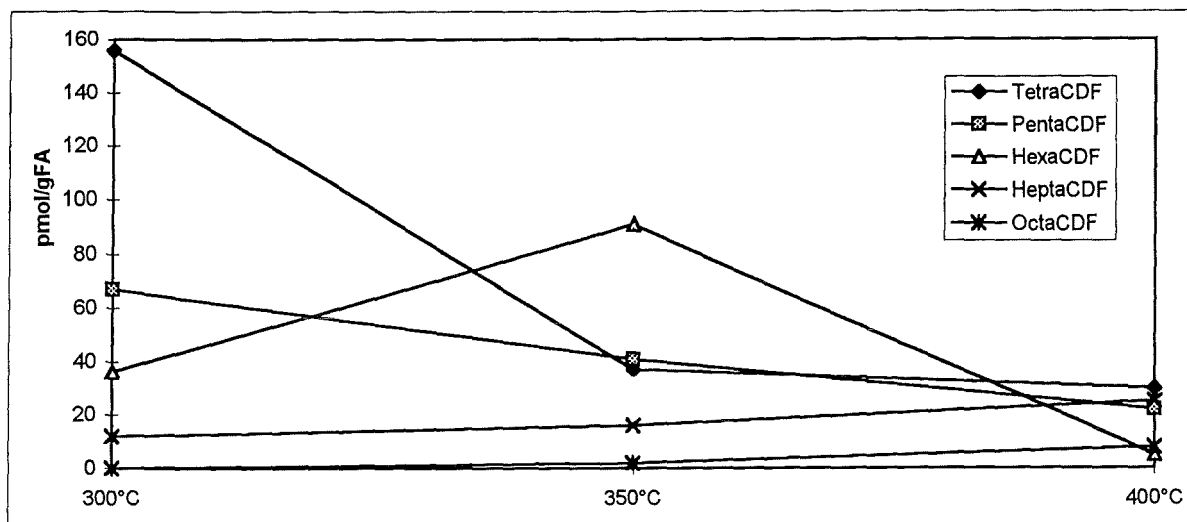


Abb. 4.2.1-10 Gehalt an PCDF bei Versuchen mit decachlorbiphenyldotierter Flugasche unter Stickstoff

Auch die Freisetzung von Polychlorbenzolen ist im Vergleich zu Ergebnissen unter sauerstoffhaltiger Atmosphäre gering. Die Gesamtkonzentration beträgt bei 300°C 11784 pmol/gFA, sinkt nur wenig ab bei 350°C auf 10634 pmol/gFA (90,2% des vorigen Wertes), und beträgt schließlich bei 400°C nur noch 1445 pmol/gFA, also 13,6% der Konzentration bei 350°C. Abb. 4.2.1-11 stellt die Ergebnisse für die einzelnen Chlorierungsstufen vor. Man erkennt eine stetige Abnahme mit der Temperatur bei allen Chlorierungsstufen außer den Dichlorbenzolen, die ein Maximum bei 350°C haben, zurückzuführen auf die Dechlorierung der anderen Species.

Die Verteilung der Polychlorbenzole auf die Chlorierungsstufen folgt in allen Temperaturen einer Abnahme des relativen Anteils mit wachsender Chlorsubstitution. Die Dichlorbenzole dominieren jedoch überproportional.

% - Verteilung der Chlorierungsstufen			
	300°C	350°C	400°C
Dichlorbz	62,8	83,1	87,5
Trichlorbz	23,6	14,8	9,6
Tetrachlorbz	12,7	1,8	1,9
Pentachlorbz	0,8	0,2	0,6
Hexachlorbz	0,1	0,1	0,4

Tab. 4.2-14: Prozentuale Verteilung der Gesamtkonzentration an chlorierten Benzolen auf die einzelnen Chlorierungsstufen bei decachlorbiphenyldotierter Flugasche unter Inertatmosphäre

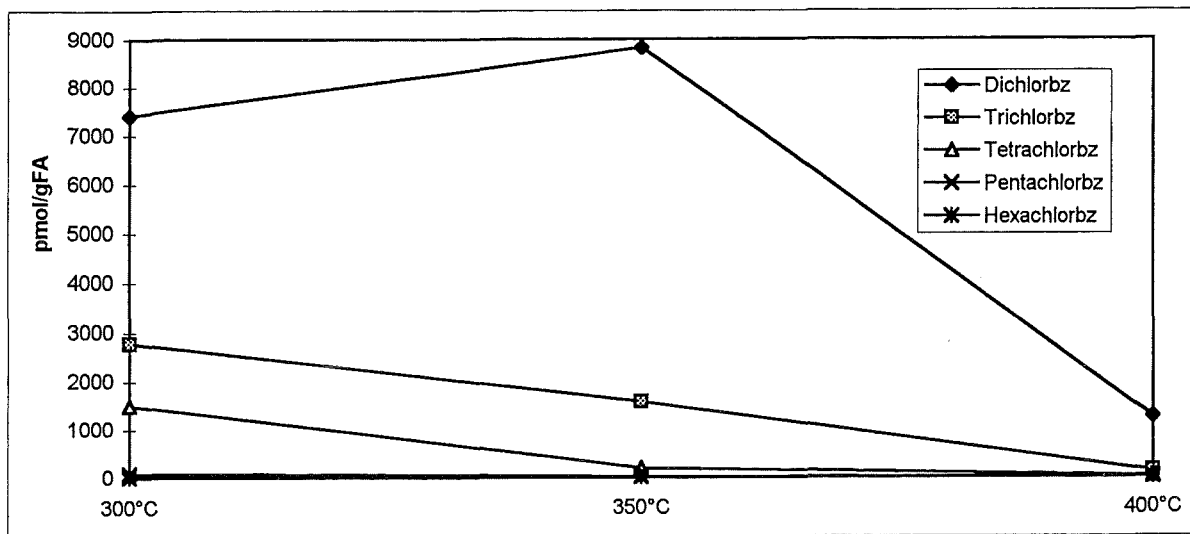


Abb. 4.2.1-11 Gehalt an polychlorierten Benzolen bei Versuchen mit decachlorbiphenyldotierter Flugasche unter Stickstoff

Die Tatsache, daß sich bei 350°C und 400°C sogar weniger Polychlorbenzole finden als bei nicht dotierter Flugasche (bei 300°C sind es geringfügig mehr), zeigt ebenfalls, daß diese kein bevorzugtes Abbauprodukt des Decachlorbiphenyl darstellen, bzw. daß dieses gar nicht abgebaut wird. Die relative Verteilung ist aber in beiden Experimenten sehr ähnlich, so daß auch hier vom gleichen Ursprung der chlorierten Benzole ausgegangen werden muß, ohne eine Beeinflussung durch das Edukt.

Die Konzentration der Polychlorphenole schließlich ist bei allen Temperaturen gering. Die größte Konzentration findet sich mit 3885 pmol/gFA bei 300°C, 48,5% davon bei 350°C (1886 pmol/gFA), und hiervon wiederum nur noch 6,3% bei 400°C, nämlich 119 pmol/gFA. Betrachtet man die einzelnen Chlorierungsstufen, wie in Abb. 4.2.1-12 dargestellt, so findet man einen interessanten Verlauf: Während alle zwei- bis vierfach chloresubstituierten Phenole bereits von 300°C auf 350°C drastisch abnehmen, zeigt Pentachlorphenol eine Zunahme zu einem Maximum. Wie die Tabelle der relativen Verteilung zeigt, liegt bei 350°C fast nur Pentachlorphenol vor. Bei den Versuchen unter synthetischer Luft sind im Gegensatz dazu die Di- und Trichlorphenole dominierend, weiterhin nimmt die Konzentration bei den Versuchen unter Inertatmosphäre mit zunehmender Temperatur weit drastischer ab.

%-Verteilung der Chlorierungsstufen	300°C	350°C	400°C
Dichlorph	32,5	7,4	12,6
Trichlorph	46,6	7,8	23,5
Tetrachlorph	18,1	0	0
Pentachlorph	2,8	84,7	63,9

Tab. 4.2-15: Prozentuale Verteilung der Gesamtkonzentration an chlorierten Phenolen auf die einzelnen Chlorierungsstufen

Das Maximum von Pentachlorphenol kann als Abbauprodukt des Decachlorbiphenyl infrage kommen, jedoch sprechen obige Konzentrationen eher gegen einen Abbau in größerem Ausmaß. Aufgrund der Verteilung der Chlorierungsstufen bei den PCB muß ohnehin von einer Bevorzugung der Dechlorierung (relative Zunahme der niedriger chlorierten Species mit der Temperatur) vor einer Spaltung der Kohlenstoff-Kohlenstoff-Bindung zwischen den beiden Ringen ausgegangen werden, wie sie unter Inertatmosphäre zu beobachten ist. Eine Spaltung ohne nachfolgende bzw. gleichzeitige Dechlorierung erscheint unwahrscheinlich. Eine mögliche Erklärung wäre die Abspaltung aus einem polymeren Gerüst. Die geringen Konzentrationen erklären sich aus dem Sauerstoffmangel.

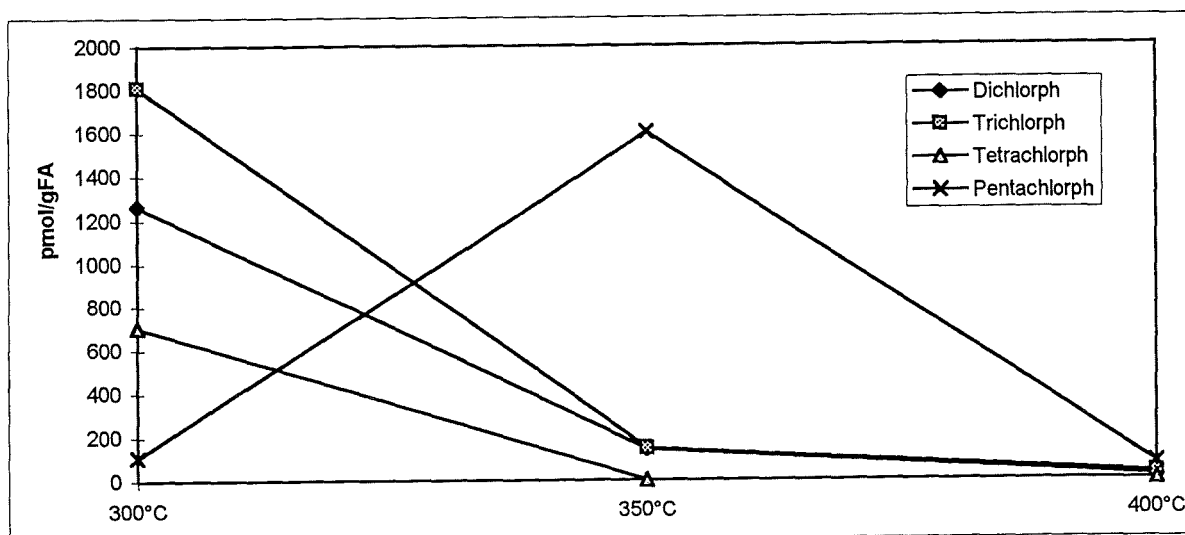


Abb. 4.2.1-12: Gehalt an polychlorierten Phenolen bei Versuchen mit decachlorbiphenyldotierter Flugasche unter Stickstoff

4.2.1.3 Hexachlorbiphenyle auf Flugasche mit synthetischer Luft

In erster Linie, um die Frage nach den PCB als Edukten für die polychlorierten Dibenzofurane zu klären, wurden weitere Biphenyle auf die Flugasche aufgebracht. Die Versuche wurden bei 300°C durchgeführt, da hier die Wahrscheinlichkeit für eine Dibenzofuranbildung am größten scheint. Da es sich bei Decachlorbiphenyl um ein vollständig ortho-chloriertes Biphenyl handelt, sollte die Frage geklärt werden, ob die Art der ortho-Substitution einen Einfluß auf das Ergebnis der thermischen Versuche hat, vor allem auf die Bildung der PCDF. Daher wurden zwei Substanzen ausgewählt, die kein bzw. ein ortho-Chlor besitzen. Da aber gleichzeitig darauf geachtet werden muß, die Flüchtigkeit möglichst niedrig zu halten, was durch Verwendung von Species mit möglichst hoher Verdampfungstemperatur erreicht wird, kamen Hexachlorbiphenyle zum Einsatz. Es handelt sich dabei um 2,3',4,4',5,5'-Hexachlorbiphenyl mit der Ballschmitter-Zahl 167, sowie um 3,3',4,4',5,5'-Hexachlorbiphenyl mit der Nummer 169. PCB 167 hat ein ortho-Chlor, PCB 169 ist nicht ortho-chloriert. Die Flüchtigkeit dieser Substanzen ist wesentlich höher als die des Decachlorbiphenyl, so daß mit einem wesentlich geringeren Umsatz gerechnet werden muß, weil ein größerer Anteil mit dem Gasstrom ausgetrieben wird, und sich im XAD-Filter absetzt. Aus diesen Erwägungen heraus sind daher auch kinetische Betrachtungen sehr schwierig.

Die gefundene Gesamtkonzentration an PCB beträgt bei Einsatz von PCB 167 10700 pmol/gFA. Davon sind 3863 pmol/gFA Hexachlorbiphenyle, wobei hier praktisch hundert Prozent auf das Edukt fallen (hier zeigt sich der oben erwähnte Einfluß der gegenüber Decachlorbiphenyl erhöhten Flüchtigkeit). Den Rest bilden größtenteils Dechlorierungsprodukte des Edukts. Bei PCB 169 ergibt sich mit 9866 pmol/gFA Gesamtkonzentration an PCB ein ähnlicher Wert wie bei PCB 167, die Konzentration an Hexachlorbiphenyl beträgt 3246 pmol/gFA. Die Abb. 4.2.1-13 stellt die Verteilung der Gesamtkonzentrationen an PCB bei beiden Versuchen gegenüber. Bedenkt man nun die unterschiedlichen Dotierungskonzentrationen von 19951 pmol/gFA an PCB 167, bzw. 13162 pmol/gFA an PCB 169, so ergeben folgende Umsetzungsraten: Das Hexachlorbiphenyl mit einer ortho-Substitution (167) hat zu 80,6% abreagiert, das ohne (169) zu 75,3%. Diese Werte sind im Rahmen der Fehlergrenzen sehr ähnlich. Ganz anders jedoch verhält es sich mit der entstandenen Konzentration an anderen PCB (ohne den Eduktrest): Bezüglich dem abreagierten Dotierungsanteil an Hexachlorbiphenyl machen diese PCB beim Kongener mit einem ortho-Chlor (167) nur 42,5% aus, beim Kongener ohne ortho-Substitution (169) sind es 66,8%. Daraus läßt sich schließen, daß unter den gegebenen Reaktionsbedingungen die Reaktivität beider Kongenere sehr ähnlich ist, jedoch andere Umsetzungsprodukte entstehen. Nimmt bei dem Kongener ohne ortho-Chlor die Dechlorierung einen breiteren Umfang ein, scheinen bei dem einfach ortho-chlorierten Hexachlorbiphenyl andere Stoffklassen als Produkte zu überwiegen.

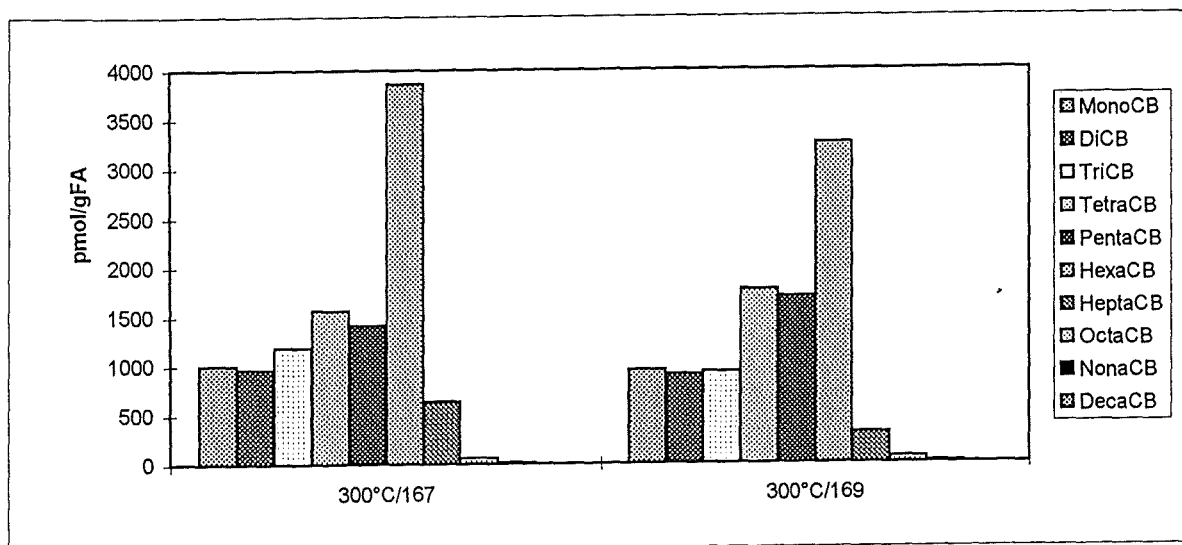


Abb. 4.2.1-13 Verteilung der PCB-Konzentration auf die einzelnen Chlorierungsstufen bei Experimenten mit PCB-167- und PCB-169-dotierter Flugasche

Sowohl in der Gesamtkonzentration als auch in der relativen Verteilung sind deutliche Unterschiede in den Ergebnissen der Experimente mit Hexachlorbiphenyl-dotierter und nicht dotierter Flugasche (s. Versuche zu Neubildung von PCB, Kap. 4.1.1.) feststellbar. Finden sich bei nicht dotierter Flugasche 6478 pmol/gFA PCB, so sind es bei Dotierung mit PCB 167 10700 pmol/gFA, bei PCB 169 9866 pmol/gFA. Die Differenz entspricht den wiedergefundenen Konzentrationen an zudotiertem Edukt. Dennoch kann hier nicht davon ausgegangen werden, daß auch in diesen Experimenten lediglich eine Neubildung von PCB stattfindet, und die Differenz durch das zudotierte Edukt zustande kommt. Wäre dies der Fall, dürfte es nicht zu dem oben beschriebenen Unterschied in der entstehenden PCB-Konzentration bezüglich dem abreagierten Edukt kommen. Es muß davon ausgegangen werden, daß sich die Neubildung von PCB und die Dechlorierung des Hexachlorbiphenyls in ihrem Ergebnis überlagern. Um dies auszuschalten, wurden Experimente mit einer neutralen Matrix unternommen, auf welche weiter unten eingegangen wird.

4.2.1.3A Reaktionen anderer chlororganischer Verbindungen auf Hexachlorbiphenyl-dotierter Flugasche

Für die PCDD ergibt sich folgendes Bild: Die Gesamtkonzentrationen betragen bei Dotierung mit PCB 167 4629 pmol/gFA, bei PCB 169 4346 pmol/gFA. Vergleicht man diese Werte mit denen aus Experimenten mit nicht dotierter Flugasche (hier liegt die Konzentration bei 4329 pmol/gFA), so zeigt sich eine sehr große Übereinstimmung. Da auch die relativen Verteilungen auf die Chlorierungsstufen nahezu identisch sind, muß davon ausgegangen werden, daß die

PCDD-Bildung ausschließlich aus der Flugasche de novo erfolgt, die zudotierten PCB keine Rolle in der eigentlichen Bildungsreaktion spielen, und diese außerdem auch nicht durch die Dotierung beeinflusst wird.

%-Verteilung der Chlorierungsstufen	PCB 167	PCB 169	nicht dotiert
TetraCDD	22,2	23,2	21,4
PentaCDD	38,8	36,6	37,9
HexaCDD	27,7	28,7	26,1
HeptaCDD	8,9	9,4	12,5
OctaCDD	2,3	2,1	2,2

Tab. 4.2-16: Prozentuale Verteilung der Gesamtkonzentration an PCDD der dotierten und nicht dotierten Flugaschen auf die einzelnen Chlorierungsstufen

Bei den PCDF liegen mit 15985 pmol/gFA bei Dotierung mit PCB 167, sowie 15365 pmol/gFA bei Dotierung mit PCB 169 zwischen 15-20% mehr polychlorierte Dibenzofurane vor als sich aus nicht dotierter Flugasche ergeben (13275 pmol/gFA). Dies ist ein starkes Indiz für eine Rolle der PCB als Vorläuferverbindungen für PCDF. Die relative Verteilung auf die einzelnen Chlorierungsstufen allerdings ist bei allen Experimenten sehr ähnlich.

%-Verteilung der Chlorierungsstufen	PCB 167	PCB 169	nicht dotiert
TetraCDF	44,4	45,9	42,6
PentaCDF	34,5	33,3	35,1
HexaCDF	17,8	17,2	17,2
HeptaCDF	3,1	3,5	5
OctaCDF	0,2	0,1	0,002

Tab. 4.2-17: Prozentuale Verteilung der Gesamtkonzentration an PCDF der dotierten und nicht dotierten Flugaschen auf die einzelnen Chlorierungsstufen

Wenn PCB an der Bildung von PCDF beteiligt sind, müßte die Zugabe von einem definierten Biphenyl mit definierter Chlorierungsstufe gemäß Le Chatelier eine Verschiebung in der Zusammensetzung der PCDF-Produkte zufolge haben. Daß dies nicht beobachtet wird, könnte daran liegen, daß das Hexachlorbiphenyl vor der Furanbildung Dechlorierungen unterworfen ist, ebenso wie die entstehenden PCDF. Lediglich die Gesamtkonzentration wäre dann von der Zugabe des Hexachlorbiphenyls beeinflusst.

Die Polychlorbenzole finden sich, wie bei allen bisherigen Versuchen unter sauerstoffhaltiger Atmosphäre, in sehr großen Konzentrationen: Bei Dotierung mit PCB 167 sind es 387 nmol/gFA, bei Dotierung mit PCB 169 sind es 478 nmol/gFA. Diese Ergebnisse sind mit denen

aus den Versuchen zur Neubildung von PCB und denen mit Decachlorbiphenyl-Dotierung vergleichbar. Lediglich der Wert aus dem PCB-169-Versuch übersteigt diese Werte um nochmals ca. 100 nmol/gFA. Ein Zusammenhang mit den zudotierten Substanzen ist aber nicht eindeutig ersichtlich, denn gerade bei diesem Versuch ist die Dotierungsmenge ja geringer als bei dem mit PCB 167. Und die Polychlorbenzolkonzentration bei diesem Versuch wiederum entspricht der aus den Versuchen mit Decachlorbiphenyl, obwohl hier die Dotierungsmenge mit 7520 pmol/gFA weniger als die Hälfte derer des PCB-167-Versuches betrug. Auch die relative Verteilung der Chlorierungsstufen ist in allen Versuchen sehr ähnlich. In erster Linie muß man hier davon ausgehen, daß die zudotierte Konzentration zu gering ist, als daß - selbst bei vollständiger Umwandlung in chlorierte Benzole - ein über den Fehlerbereich der gefundenen Konzentrationen hinausgehender Effekt detektierbar wäre. Selbst bei vollständiger Reaktion des zudotierten Hexachlorbiphenyl könnten maximal 39902 pmol/gFA aus PCB 167, bzw. 26324 pmol/gFA aus PCB 169 entstehen; also höchstens 10% der gefundenen Konzentrationen.

%-Verteilung der Chlorierungsstufen	PCB 167	PCB 169	nicht dotiert
Dichlorbz	28,8	29,4	30,7
Trichlorbz	48,8	44	47,6
Tetrachlorbz	18	22,3	17,1
Pentachlorbz	3,2	3,4	3,4
Hexachlorbz	1,2	1	1,3

Tab. 4.2-18: Prozentuale Verteilung der Gesamtkonzentration an chlorierten Benzolen der dotierten und nicht dotierten Flugaschen auf die einzelnen Chlorierungsstufen

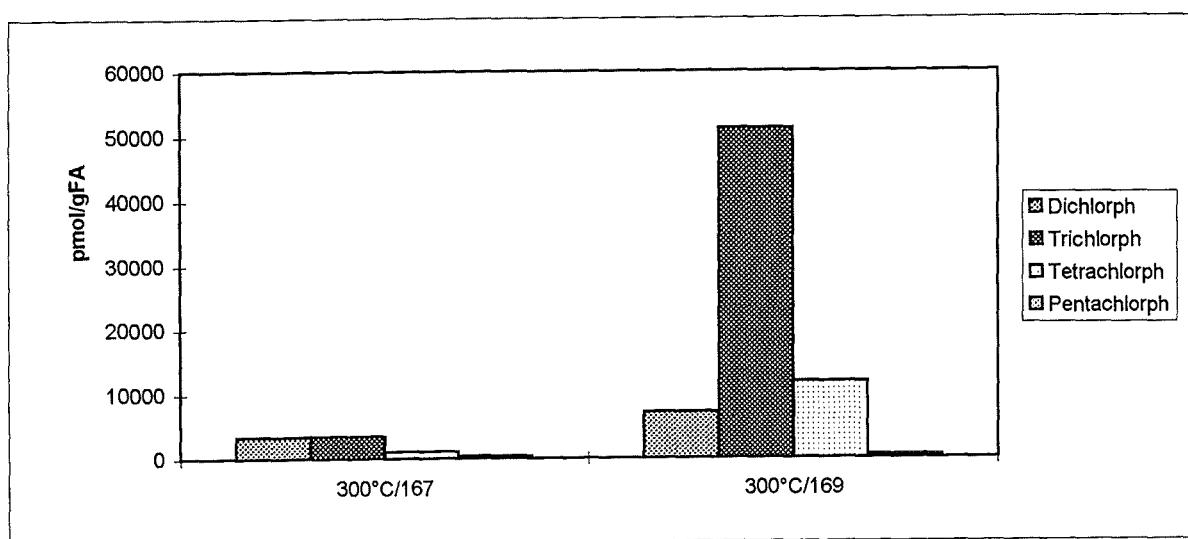


Abb. 4.2.1-14 Verteilung der Polychlorphenole auf die einzelnen Chlorierungsstufen bei Versuchen mit PCB-167- und PCB-169-dotierter Flugasche

Die Polychlorphenole verhalten sich sehr unterschiedlich. Mit 8339 pmol/gFA bei der PCB-167-dotierten Flugasche wird nur etwas mehr als ein Zehntel des Wertes aus der PCB-169-dotierten Flugasche (70661 pmol/gFA) erreicht. Wie aus Abb. 4.2.1-14 hervorgeht, bilden die Trichlorphenole hier mit 51114 pmol/gFA den Hauptteil.

Die relative prozentuale Verteilung der einzelnen Chlorierungsstufen macht noch einmal den Unterschied der Versuchsergebnisse deutlich:

%-Verteilung der Chlorierungsstufen	PCB 167	PCB 169
Dichlorph	40,7	10,1
Trichlorph	41,3	72,3
Tetrachlorph	13	16,8
Pentachlorph	5	0,7

Tab. 4.2-19: Prozentuale Verteilung der Gesamtkonzentration an chlorierten Phenolen auf die einzelnen Chlorierungsstufen bei thermischen Experimenten mit Hexachlorbiphenyl-dotierter Flugasche

Die Peakmuster der einzelnen Chlorierungsstufen sind aber in diesen Experimenten die gleichen, weiterhin decken sie sich mit den „typischen“ Pattern bei Flugaschenproben, so daß eher davon ausgegangen werden muß, daß die hier gefundenen Polychlorphenole des gleichen Ursprungs sind, und folglich nicht auf die Hexachlorbiphenyle zurückgehen. Lediglich ein Peak bei den Dichlorphenolen war - allerdings bei beiden Edukten - deutlich erhöht relativ zu den übrigen. Dieser wird gebildet von 2,4- und 2,5-Dichlorphenol. Beide Isomere wären bei einer Spaltung der C-C-Bindung bei PCB 167 und einer Dechlorierung erwartete Produkte, bei PCB 169 allerdings wären beide nur über weitere Umlagerungen möglich, gerade hier aber ist die Konzentration am größten. Ein Zusammenhang mit den PCB ist nicht eindeutig. Die für PCB 167 zu erwartenden Trichlorphenole 2,4,5 und 3,4,5, sowie 3,4,5 für PCB 169 sind in keiner Weise signifikant. Es muß hier also festgestellt werden, daß die Polychlorphenole keinen eindeutigen ursächlichen Zusammenhang mit den zudotierten Edukten erkennen lassen.

4.2.1.4 Vergleich der Ergebnisse bei Flugaschen mit verschiedenen PCB-Dotierungen

Trotz der höheren Flüchtigkeit der Hexachlorbiphenyle findet man bei einer Behandlung der dotierten Flugaschen bei 300°C hier eine größere Umsatzrate als bei Decachlorbiphenyl. Während PCB 167 zu 80,6%, PCB 169 zu 75,3% umgesetzt wurden, sind es bei Decachlorbiphenyl lediglich 66,7%. Dies läßt sich mit einer größeren Stabilität des hochabgeschirmten, weil vollständig Chlor-substituierten, Biphenylsystems erklären. Im Gegensatz hierzu steht die entstandene PCB-Konzentration (ohne Eduktreste) bzgl. der umgesetzten Konzentration an zudotiertem Edukt: Hier liegt der Wert für die Decachlorbiphenylexperimente mit 56,3% zwischen denen der beiden Hexachlorbiphenyle (PCB 167: 42,5%, PCB 169: 66,8%), und hierbei kann davon ausgegangen werden, daß die parallel stattfindende de-novo-Synthese von PCB in diesen Versuchen vergleichbar ist. Offensichtlich haben also Dechlorierungsprodukte bei den verschiedenen Edukten ganz unterschiedliche Bedeutung. Eine mögliche Erklärung wäre ein Wechselspiel zwischen Stabilität des Aromatensystems und Abschirmungseffekten durch die Chlorsubstituenten. Da PCB 169 keine ortho-Chloratome besitzt, ist hier eine planare Anordnung der beiden Benzolringe möglich, so daß ein delokalisiertes π -Elektronensystem entstehen kann. Hierdurch kann man von einer besonders stabilen C-C-Bindung zwischen den beiden Ringen ausgehen, d.h. die Wahrscheinlichkeit einer Spaltung des Ringsystems gegenüber einer Dechlorierung ist im Vergleich zu den anderen Edukten vermindert. Dechlorierungsprodukte werden also wahrscheinlicher. Bei Decachlorbiphenyl sind zwar die beiden Ringe durch die vierfache ortho-Chlorsubstitution am stärksten gegen die planare Anordnung verdreht, so daß hier die geringste Möglichkeit einer π -Delokalisation besteht; die C-C-Bindung wird aber durch eben diese Chloratome sehr stark abgeschirmt, womit wiederum die Dechlorierung gegenüber einer Ringspaltung bevorzugt ist. Und tatsächlich zeigte ja der Vergleich der Kongenere bei Versuchen mit und ohne Decachlorbiphenyl-Dotierung, daß die ortho-Chloratome meist erhalten bleiben. Bei PCB 167 schließlich ist aufgrund des einen ortho-Chlor keine planare Anordnung möglich, die C-C-Bindung zwischen den Ringen ist aber auch nicht so stark abgeschirmt, so daß hier eine Spaltung des Ringsystems weit wahrscheinlicher ist als bei den beiden anderen Edukten. Die Konzentration an Dechlorierungsprodukten ist hier also am geringsten.

Für die PCDD ergab sich in keinem der obigen Experimente ein Hinweis auf eine Precursor-Funktion der PCB bei der Dioxinbildung. Die detektierten Konzentrationen bei den Hexachlorbiphenyl-dotierten Flugaschen entsprechen sehr genau denen der nicht dotierten Flugaschen, auch bzgl. der relativen Verteilung der Chlorierungsstufen. Und bei Decachlorbiphenyl liegen die gefundenen PCDD-Werte sogar darunter, wobei die relativen Verteilungen wiederum mit denen der anderen Versuche vergleichbar sind. Die PCDD können aus diesem Zusammenhang kein Produkt einer Reaktion von PCB sein.

Die hier beschriebenen Experimenten lassen den Schluß zu, daß PCDF auch aus PCB entstehen können. Die deutlich erhöhte Konzentration an polychlorierten Dibenzofuranen bei den mit

Hexachlorbiphenylen dotierten Flugaschen von 15-20% gegenüber nicht dotierter zeigt dies. Die Furankonzentrationen sind bei beiden Isomeren sehr ähnlich (der Wert bei PCB 167 ist nur leicht höher), obwohl PCB 167 mit 19951 pmol/gFA eine um fast 52% höhere Dotierungsmenge aufweist als PCB 169 (13162 pmol/gFA). Zwar kann hier die de-novo-Synthese von PCDF nicht eliminiert werden, aber dennoch läßt sich eine größere Furanbildungstendenz des Hexachlorbiphenyl ohne ortho-Chlor (PCB 169) erkennen. Wenn man nun das Ergebnis für Decachlorbiphenyl mit in Betracht zieht, bei dem es zu keiner erhöhten PCDF-Bildung kam, müssen auch hier die Lage der Benzolringe zueinander, sowie der Abschirmungseffekt der ortho-Chloratome als Kriterien angenommen werden: Ohne ortho-Chlor liegt das Biphenylgerüst planar vor, dies scheint eine Furanbildung zu begünstigen. Weiterhin scheinen die ortho-Chloratome die Furanbildung eher zu behindern, zumindest sind sie nicht für die Bildung der Sauerstoffbrücke zwischen den beiden Kohlenstoffatomen in ortho-Stellung zu der C-C-Bindung zwischen den Ringen notwendig.

Die polychlorierten Benzole kommen grundsätzlich als Abbauprodukte der PCB infrage, in Anbetracht der in den oben beschriebenen Experimenten gefundenen Gesamtkonzentrationen jedoch fallen etwaige zusätzlich gebildete Konzentrationen in den Fehlerbereich. Hier können nur Experimente, in denen nur die zudotierten PCB als Kohlenstoffquelle enthalten sind, weiteren Aufschluß geben.

Das uneinheitliche Ergebnis für die Polychlorphenole schließlich läßt kaum eine Interpretation zu. Während die detektierten Konzentrationen bei PCB 167 und Decachlorbiphenyl ähnlich sind, fallen die bei PCB 169 gefundenen aus diesem Rahmen, jedoch ohne daß eine Zurückführung auf dieses Biphenylisomer als Edukt möglich wäre. Auch hier sollten Experimente unter Ausschluß weiterer Kohlenstoffquellen weiterhelfen.

4.2.2 Reaktionen von PCB auf einer Modellmischung

Um die Reaktionen von PCB ohne Beeinflussung durch die Flugaschenmatrix untersuchen zu können, wurde ein chloriertes Biphenyl auf eine Modellmischung (MM) aufgebracht, die die für die Bildung chlororganischer Verbindungen notwendigen Voraussetzungen, wie sie bereits aus früheren Studien bekannt sind, erfüllt. Diese sind in erster Linie das Vorhandensein von Kupfer und anorganischem Chlor. Bei dem PCB handelt es sich um das bereits verwendete 2,3',4,4',5,5'-Hexachlorbiphenyl (PCB 167) mit einem ortho-Chlor. Bei diesem ergab sich in den Flugaschenversuchen ein PCDF-Bildungspotential. Es wurde in einer Konzentration von 39900 pmol/gMM zugesetzt.

4.2.2.1 Untersuchung der Temperaturabhängigkeit

Es wurden auch hier wieder die aus den vorhergehenden thermischen Experimenten bekannten chlororganischen Verbindungen PCB, PCDD, PCDF, Polychlorbenzole und -phenole untersucht. Die Versuchsbedingungen waren analog denen mit Flugasche unter synthetischer Luft.

Die Konzentration an PCB zeigt eine zunächst unerwartete Entwicklung: Die Gesamtkonzentration nimmt mit der Temperatur stark zu. Findet man bei 250°C 13218 pmol/gMM, sind es bei 300°C 18991 pmol/gMM, bei 350°C 21211 pmol/gMM, und bei 400°C 35331 pmol/gMM. Erwartet wird eine Abnahme infolge eines verstärkten Abbaus des Edukts, das in einer Konzentration von 39900 pmol/gMM zudosiert wurde. Betrachtet man nun aber die Restkonzentrationen an PCB 167, so ergeben sich auch hier mit der Temperatur zunehmende Werte: 12211 pmol/gMM bei 250°C, 16633 pmol/gMM bei 300°C, 16044 pmol/gMM bei 350°C und 26605 pmol/gMM bei 400°C. Dieser Effekt ist eindeutig auf die verstärkte Verdampfung zurückzuführen. Erkennbar wird dies, wenn man die Konzentrationen auf der Modellmischung und auf dem XAD-Filter getrennt betrachtet. Abb. 4.2.2-1 zeigt die gefundenen PCB-Gesamtkonzentrationen, Abb. 4.2.2-2 und 4.2.2-3 stellen die Ergebnisse für die Modellmischung und den XAD-Filter getrennt dar.

Während bei den Gesamtkonzentrationendarstellungen eine stetige Zunahme der Tri- bis Heptachlorbiphenyle erkennbar ist (die anderer Chlorierungsstufen liegen nur in sehr geringen Konzentrationen vor), zeigen die Einzeldarstellungen der Konzentrationen die Abnahme des Edukts mit der Temperatur auf der Modellmischung einerseits, und die Zunahme desselben auf dem XAD-Filter andererseits. Diese Verteilung schlägt sich auch in der Umsatzrate nieder: Bei 250°C sind es 69,4%, bei 300°C 58,3%, bei 350°C 59,8% und bei 400°C 33,3%.

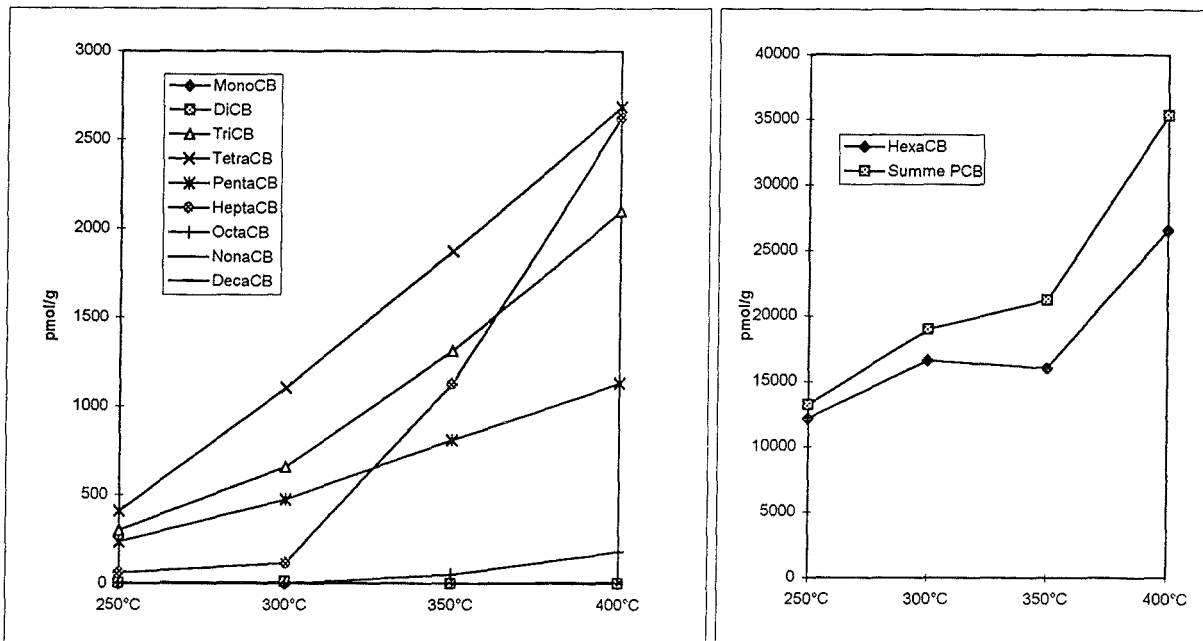


Abb. 4.2.2-1 Konzentrationsverlauf der PCB mit der Temperatur (Gesamtkonzentration)

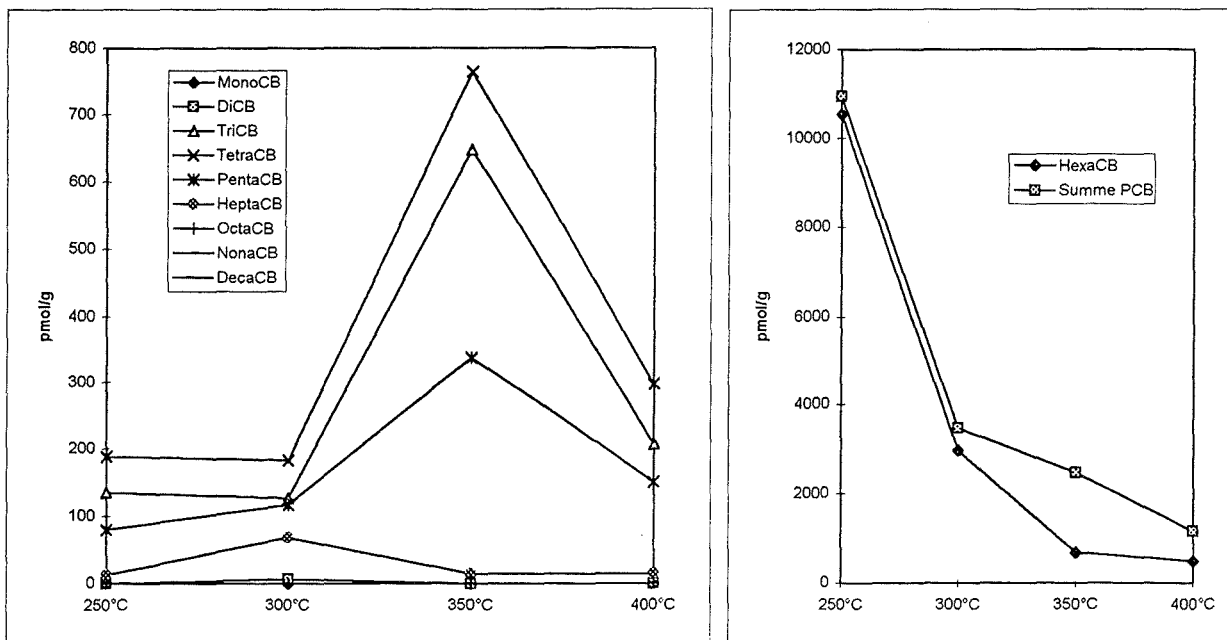


Abb. 4.2.2-2 Konzentrationsverlauf der PCB mit der Temperatur auf der Modellmischung

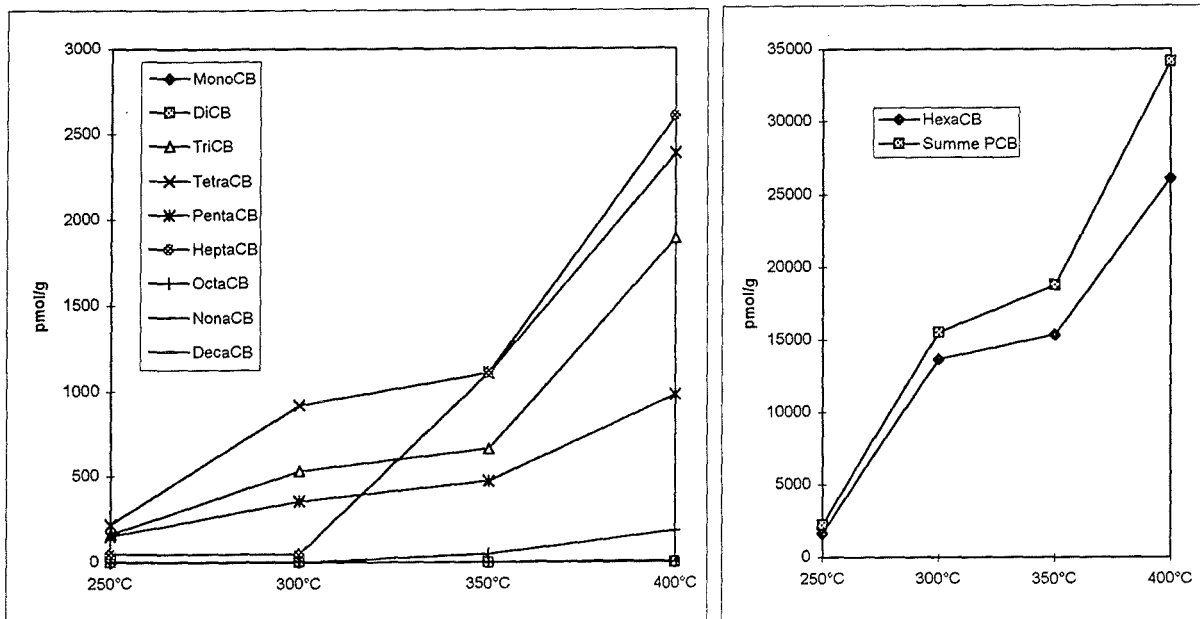


Abb. 4.2.2-3 Konzentrationsverlauf der PCB mit der Temperatur auf dem XAD-Filter

Die nachfolgende Tabelle zeigt den relativen Anteil der verschiedenen Chlorierungsstufen bzgl. des abreagierten Edukts.

%-Verteilung der Chlorierungsstufen	250°C	300°C	350°C	400°C
MonoCB	0	0	0	0
DiCB	0,01	0,04	0	0
TriCB	1,1	2,8	5,5	15,8
TetraCB	1,5	4,7	7,9	20,2
PentaCB	0,9	2	3,4	8,5
HeptaCB	0,2	0,5	4,7	19,7
OctaCB	0	0	0,2	1,4
NonaCB	0	0	0	0,1
DecaCB	0	0	0	0

Tab. 4.2-20: Prozentuale Verteilung der Gesamtkonzentration an PCB auf die einzelnen Chlorierungsstufen in Versuchen mit einer Modellmischung, bezogen auf das abreagierte Edukt.

Die absoluten Konzentrationen, wie auch die relativen Verteilungen zeigen, daß die Dechlorierungsprodukte mit der Temperatur zunehmen, obwohl absolut betrachtet weniger Edukt abreagiert. D.h., daß bei niedrigeren Temperaturen entweder andere Substanzen

entstehen, oder daß ein großer Teil des Edukts an die Modellmischung adsorbiert wird und bei der Extraktion nicht herausgelöst werden kann. Sowohl absolut wie auch relativ ragen die Tetrachlorbiphenyle heraus. Dies deutet auf eine Bevorzugung von Dechlorierungsprodukten hin, bei denen zwei Chloratome abgespalten wurden. Weiterhin bemerkenswert ist die Entwicklung der Heptachlorbiphenyle: Sie nehmen bei Temperaturen über 300°C überproportional zu. Hier ist zu vermuten, daß die zur Chlorierung nötige Energie erst unter diesen Bedingungen vorhanden ist, oder daß chlorierende Substanzen in größeren Konzentrationen freigesetzt werden (HCl, Cl₂).

Polychlorierte Dibenzodioxine konnten in diesen Versuchen nicht gefunden werden. Dies zeigt deutlich, daß diese nicht aus Biphenylen gebildet werden. Es bestätigen sich also bereits weiter oben angeführte Ergebnisse.

Das Resultat bei den PCDF ist sehr eindeutig: Es entstehen Furane aus dem Edukt PCB 167 in beträchtlichen Konzentrationen. Finden sich bei 250°C lediglich 160 pmol/gMM, sind es bei 300°C bereits 2405 pmol/gMM, bei 350°C liegt das Bildungsmaximum mit 13432 pmol/gMM. Bei 400°C macht sich der Abbau sehr stark bemerkbar: Hier liegen noch 789 pmol/gMM an PCDF vor. Abb. 4.2.2-4 zeigt die Konzentrationsverläufe der unterschiedlich chlorierten Furane mit der Temperatur. Das Maximum liegt für alle bei 350°C. Die bei weitem größte Konzentration liefern die Hexachlordibenzofurane, interessanterweise gefolgt - allerdings mit großem Abstand - von den HeptaCDF; offensichtlich überwiegt bei Temperaturen über 300°C die Chlorierung über die Dechlorierung. Allerdings läßt sich nicht sagen, ob - in Anbetracht der obigen Ergebnisse für die PCB - hier HexaCDF chloriert werden, oder ob ein aus einer Chlorierung hervorgegangenes Heptachlorbiphenyl zum HeptaCDF reagiert. Tetra- und PentaCDF liegen in vergleichbaren Konzentrationen vor, OctaCDF bildet die geringsten Konzentrationen.

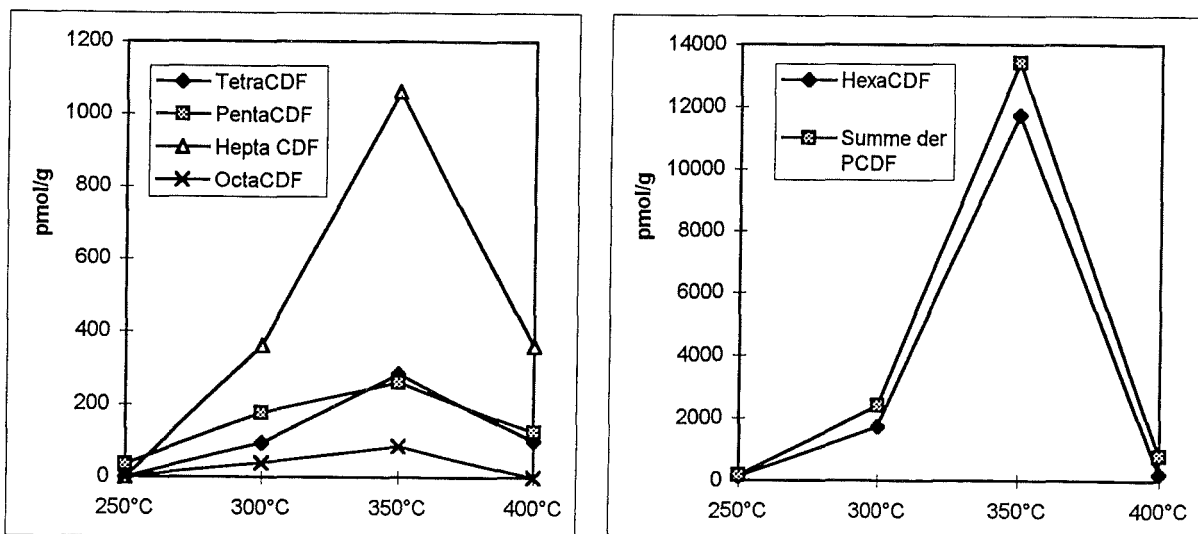


Abb. 4.2.2-4 Konzentrationsverlauf der PCDF mit der Temperatur

Die Tabelle mit den relativen Verteilungen der PCDF-Konzentrationen auf die einzelnen Chlorierungsstufen macht eines besonders klar: Die Hexachlordibenzofurane dominieren sehr deutlich. Das heißt, daß bei der Furanbildung aus dem Edukt-Biphenyl das ortho-Chlor nicht benötigt wird, vielmehr eine Oxidation an nicht substituierten ortho-Positionen begünstigt ist.

%-Verteilung der Chlorierungsstufen	250°C	300°C	350°C	400°C
TetraCDF	0	3,9	2,1	12,7
PentaCDF	22	7,4	1,9	15,9
HexaCDF	77,8	72	87,4	25,7
HeptaCDF	0	15	7,9	45,6
OctaCDF	0	1,6	0,6	0

Tab. 4.2-21: Prozentuale Verteilung der Gesamtkonzentration an PCDF auf die einzelnen Chlorierungsstufen in Versuchen mit einer Modellmischung

Während bei 250°C neben dem Hauptprodukt HexaCDF mit PentaCDF noch das Dechlorierungsprodukt relativ stark vertreten ist, rücken schon bei 300°C die HeptaCDF an die zweite Position. Bei 400°C dominieren diese sogar. Es ist mit wachsender Temperatur ein deutlicher Trend zu höher chlorierten Species feststellbar, da aber über 350°C die Konzentrationen infolge der Abbaureaktionen bereits wieder abnehmen, scheinen diese höher chlorierten lediglich stabiler zu sein. Denkbar ist jedoch immer auch ein Reaktionsweg über chlorierte oder dechlorierte Biphenylspecies aus dem Edukt, die zu Furanen reagieren.

Betrachtet man die Konzentration an PCDF bzgl. derer an abgereagtem Edukt PCB 167, so ergeben sich folgende Werte: Bei 250°C sind es lediglich 0,4% des zudotierten Biphenyls, die zu Furanen reagieren, bei 300°C sind es 10,3%, bei 350°C 56,3%. Bei 400°C beträgt die Ausbeute noch 5,9%, jedoch muß man hier berücksichtigen, daß ein Großteil bereits abgebaut wurde. Mit einer so großen Ausbeute im Bildungsmaximum stellt die Furanbildung aus PCB allerdings einen bedeutenden Reaktionsweg dar, der in Erwägung gezogen werden muß, wenn es um die thermische Behandlung von PCB geht. Umgekehrt können PCB eine große Rolle in der PCDF-Bildung auf Flugasche spielen.

Die genauere Untersuchung der einzelnen Isomere der PCDF bekräftigt obige Ergebnisse. Die Identifizierung der größten Peaks ergab folgende Furanisomere (die Werte in Klammern geben den relativen Anteil der angeführten Isomere an der Konzentration dieser Chlorierungsstufe an):

	250°C	300°C	350°C	400°C
TetraCDF	-	2378/2348, 2347 (30%)	2378/2348, 2347, 2467, 1346, 1367, 2468/1467, 1678 (55,5%)	2378/2348, 1346, 1478 (26,5%)
PentaCDF	23478 (100%)	23478 (60%)	23478 (36%)	23478 (40,2%)
HexaCDF	134678 (100%)	134678, 234678 (96,1%, 234678 überwiegt)	134678, 234678 (89,5%, 234678 überwiegt)	134678, 234678 (84,3%)
HeptaCDF	-	1234678 (95,6%)	1234678 (100%)	1234678 (95,5%)
OctaCDF	-	12346789	12346789	-

Tab. 4.2-22: Auflistung der Furanisomere, die nach thermischen Experimenten mit Hexachlorbiphenyl-dotierter Modellmischung gefunden wurden

Aufgrund dieser Beobachtungen kann ein Bildungsweg der PCDF aus dem PCB 167 erstellt werden. Aus 23'44'55'-Hexachlorbiphenyl entsteht das 134678-HexaCDF. Durch Chlorierung in der 2-Position erhält man das gefundene HeptaCDF. Abspaltung zweier Chloratome am obigen HexaCDF ergibt die TetraCDF 1478, 1346, 1467, 1367, 1678. Das zweite wichtige HexaCDF ist 234678. Hieraus entsteht durch einfache Dechlorierung das 23478-PentaCDF. Wahrscheinlicher allerdings ist hier die Bildung des Furans unter Abspaltung des ortho-Chloratoms am PCB 167. Aus 234678-HexaCDF können die TetraCDF 2378, 2348, 2347, 2468, 2467 durch Abspaltung zweier Chloratome entstehen. Weiterhin können die TetraCDF 2378, 2348, 2347 auch durch einfache Dechlorierung des 23478-PentaCDF gebildet werden. PentaCDF dürften generell Zwischenstufen bei der Bildung von TetraCDF aus HexaCDF darstellen. Das Reaktionsschema veranschaulicht diese Ausführungen (Abb. 4.2.2-5).

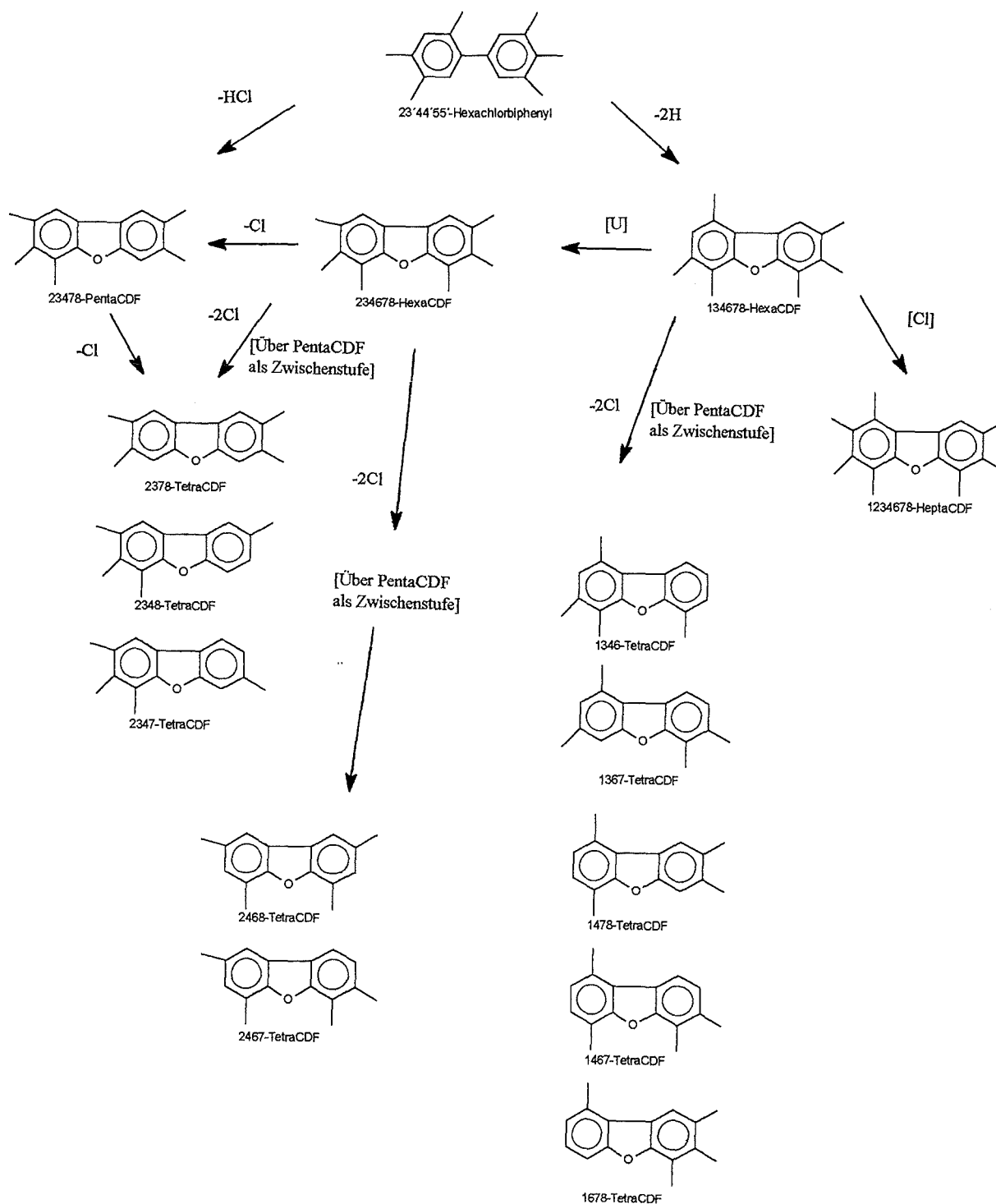


Abb. 4.2.2-5 Reaktionsschema der PCDF-Bildung aus Hexachlorbiphenyl und Folgereaktionen

Aus den relativen Verteilungen wird auch erkennbar, daß bei den höher chlorierten Species (Hexa-, HeptaCDF) einzelne Isomere sehr stark dominieren, während bei den Tetra- und PentaCDF die Isomerenbildung sehr temperaturabhängig ist. Bei den PentaCDF ist eine wachsende Diversifizierung mit steigender Temperatur feststellbar. Bei den TetraCDF dominieren die obigen Isomere am deutlichsten bei 350°C, also im Maximum der Absolutwerte.

Die Polychlorbenzole, die bei diesen Experimenten gefunden wurden, stammen aus dem PCB 167, auch wenn sie nicht direkt daraus entstanden sein müssen, sondern z.B. aus PCDF hervorgegangen sein können. Dies schlägt sich deutlich in den Absolutkonzentrationen nieder. Diese liegen bei diesen Versuchen um Größenordnungen unter denen auf Flugasche. Bei 250°C liegen 1246 pmol/gMM vor, bei 300°C 5241 pmol/gMM, bei 350°C 22525 pmol/gMM und bei 400°C 41067 pmol/gMM. Diese Steigerung läßt sich mit dem zunehmenden Abbau der höhermolekularen Substanzen mit steigender Temperatur, aber auch mit der gleichzeitig gesteigerten Verdampfungsrate - wodurch die Benzole weiterem Abbau entzogen werden - erklären. Abb. 4.2.2-6 zeigt den Verlauf der Konzentrationen mit der Temperatur. Alle Chlorierungsstufen steigen mit der Temperatur an. Die größten Konzentrationen werden von den Tri- und Tetrachlorbenzolen gebildet. Dichlorbenzol steigt zwischen 350°C und 400°C nochmals besonders stark an, eine Folge der verstärkten Dechlorierung der höher chlorierten Benzole.

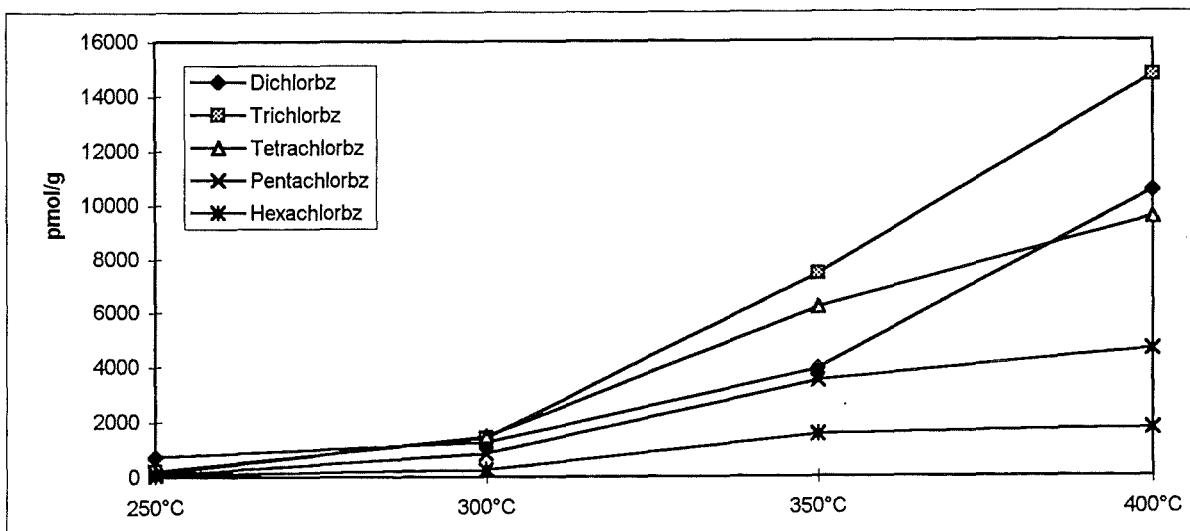


Abb. 4.2.2-6 Konzentrationsverlauf der Polychlorbenzole mit der Temperatur bei Versuchen auf einer Modellmischung

%-Verteilung der Chlorierungsstufen	250°C	300°C	350°C	400°C
Dichlorbz	59,2	24	17,3	25,5
Trichlorbz	17,5	26,8	33	35,8
Tetrachlorbz	11,6	28,1	27,4	23,1
Pentachlorbz	6,6	16,1	15,5	11,2
Hexachlorbz	5,1	5	6,8	4,3

Tab. 4.2-23: Prozentuale Verteilung der Gesamtkonzentration an chlorierten Benzolen auf die einzelnen Chlorierungsstufen

Die Bedeutung der Tri- und Tetrachlorbenzole schlägt sich auch in deren relativem Anteil nieder. Dennoch nehmen die Trichlorbenzole nicht die herausragende Stellung ein, die man annehmen könnte. Offensichtlich unterliegen sie stark den Chlorierungs- und Dechlorierungsreaktionen. Allerdings können diese auch schon an den Vorläufersubstanzen stattfinden.

Die polychlorierten Phenole weisen keinen signifikanten Trend mit der Temperatur auf. Die Konzentrationen liegen im gleichen Bereich wie in Versuchen auf Flugasche. Hier allerdings kommt wie bei den Polychlorbenzolen nur PCB 167 als Ursprung infrage. Daher können die gefundenen Konzentrationen hier direkt mit dem Edukt korreliert werden. Die Gesamtkonzentrationen betragen im einzelnen: 7783 pmol/gMM bei 250°C, 5730 pmol/gMM bei 300°C, 7217 pmol/gMM bei 350°C und 3858 pmol/gMM bei 400°C. Di- und Trichlorphenole bilden die größte Konzentration. Abb. 4.2.2-7 zeigt den Verlauf.

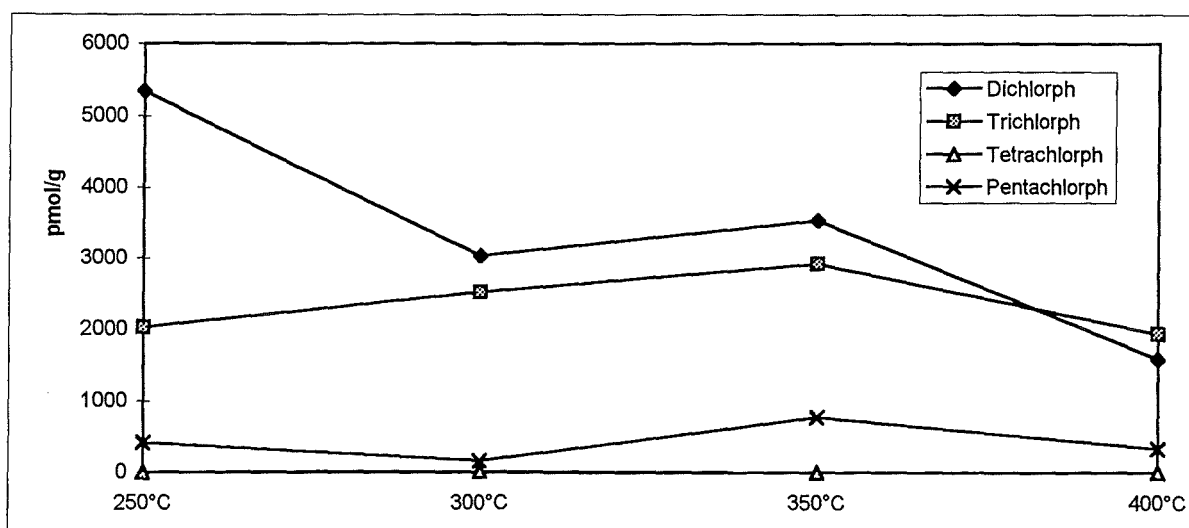


Abb. 4.2.2-7 Konzentrationsverlauf der Polychlorphenole mit der Temperatur

%-Verteilung der Chlorierungsstufen	250°C	300°C	350°C	400°C
Dichlorph	68,6	52,9	48,9	41,1
Trichlorph	26	44	40,4	50,2
Tetrachlorph	0	0,3	0	0
Pentachlorph	5,3	2,7	10,7	8,7

Tab. 4.2-24: Prozentuale Verteilung der Gesamtkonzentration an chlorierten Phenolen auf die einzelnen Chlorierungsstufen

Auch in der relativen Verteilung dominieren die Di- und Trichlorphenole. Der wachsende Anteil der Pentachlorphenole ist ein weiterer Hinweis, daß bei höheren Temperaturen Chlorierungen zunehmen. Dennoch muß vor allem bei den Polychlorbenzolen und -phenolen in Erwägung gezogen werden, daß deren Werte auch durch die Aufarbeitung der Proben beeinflußt werden können, z.B. durch Reaktionen bei der Extraktion mit Toluol.

4.2.2.2 Untersuchung der Zeitabhängigkeit

Kinetische Betrachtungen von Reaktionen auf einer dotierten Matrix sind schwierig, da die Umsetzungsraten durch Verdampfung und Austreiben des Eduktes mit dem Gasstrom verfälscht werden. Man erhält also nie die bei einer konkreten Temperatur real ablaufende Umsetzung. Daher kann hier höchstens eine halbquantitative Betrachtung erfolgen. Auch hier wurde die mit dem PCB 167 (mit einem ortho-Chlor) dotierte Modellmischung (39900 pmol/gMM), die Kupfer und anorganisches Chlor enthält, eingesetzt. Bei einer Temperatur von 300°C wurden Experimente bei einer halben, einer, zwei und vier Stunden durchgeführt.

Die Abbildungen 4.2.2-8 bis 4.2.2-10 zeigen den zeitlichen Verlauf der gefundenen PCB-Konzentrationen, einmal als Gesamtkonzentration, sowie aufgetrennt nach Konzentrationen auf der Modellmischung und dem XAD-Harz.

Unter den gefundenen PCB stellt auch hier das Edukt den größten Anteil. Von den zudotierten 39900 pmol/gMM haben nach 0,5 h 23161 pmol (58%) abreagiert, nach 1 h 24010 pmol (60,2%), nach 2 h 23267 pmol (58,3%), und nach 4 h 18726 pmol (47%). Der abreagierte Anteil ist also annähernd konstant. Betrachtet man den Anteil, der mit dem Gasstrom ausgetrieben wird und sich im XAD-Harz findet, so erkennt man eine kontinuierlich zunehmende Eduktmenge: Bei 0,5 h sind es 22,4%, bei 1 h 27,8%, bei 2 h 34,3%, und bei 4 h 48,3%. Offensichtlich kann nur eine bestimmte Konzentration an eingesetztem PCB 167 abreagieren, der Rest verbleibt unverändert, und wird im zeitlichen Verlauf aus dem Reaktionsraum ausgetrieben. Dies ist ein Hinweis darauf, daß nur der Teil der Substanz, der sich in der Nähe eines reaktiven Zentrums befindet, zur Reaktion kommt.

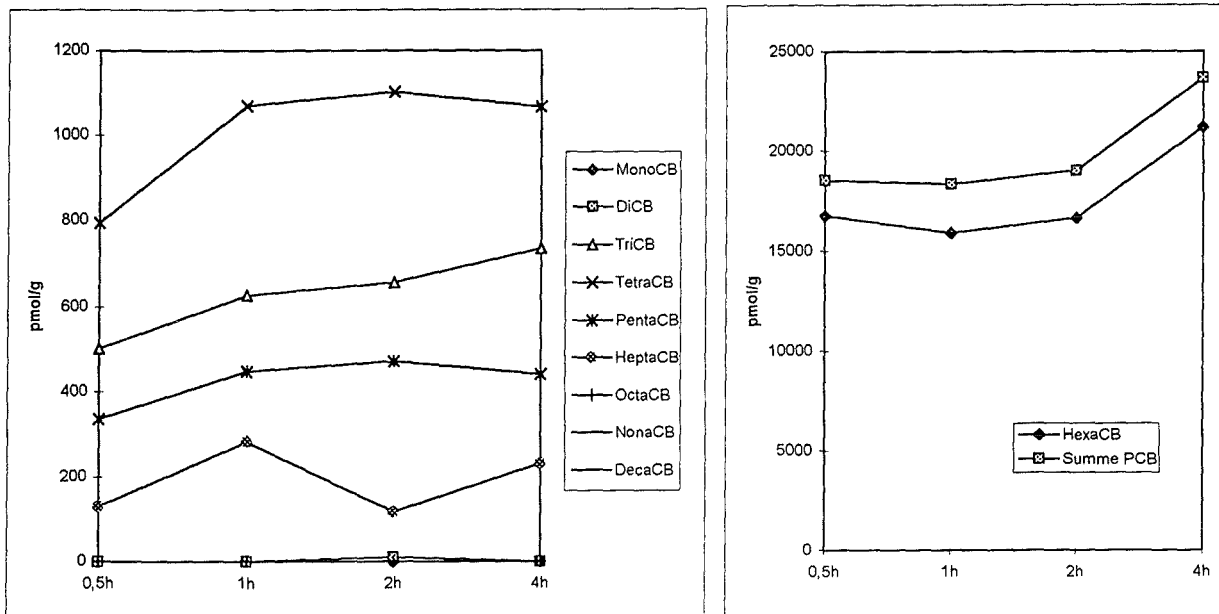


Abb. 4.2.2-8 Konzentrationsverlauf der PCB mit der Zeit (Gesamtkonzentration)

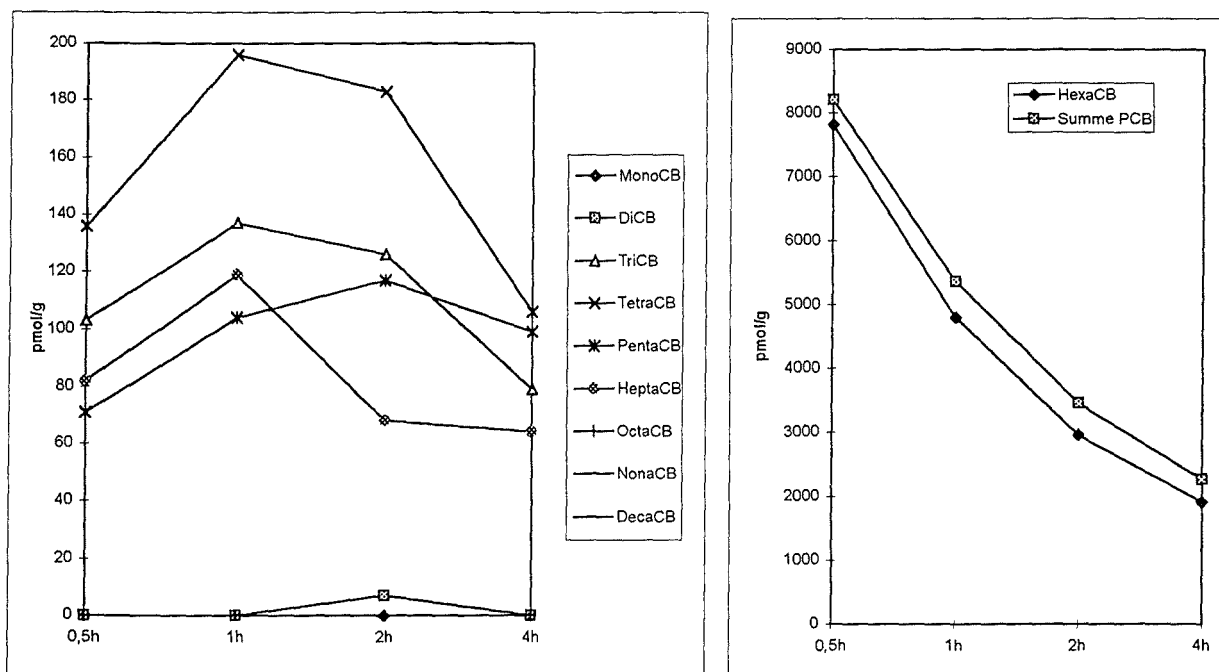


Abb. 4.2.2-9 Konzentrationsverlauf der PCB mit der Zeit auf der Modellmischung

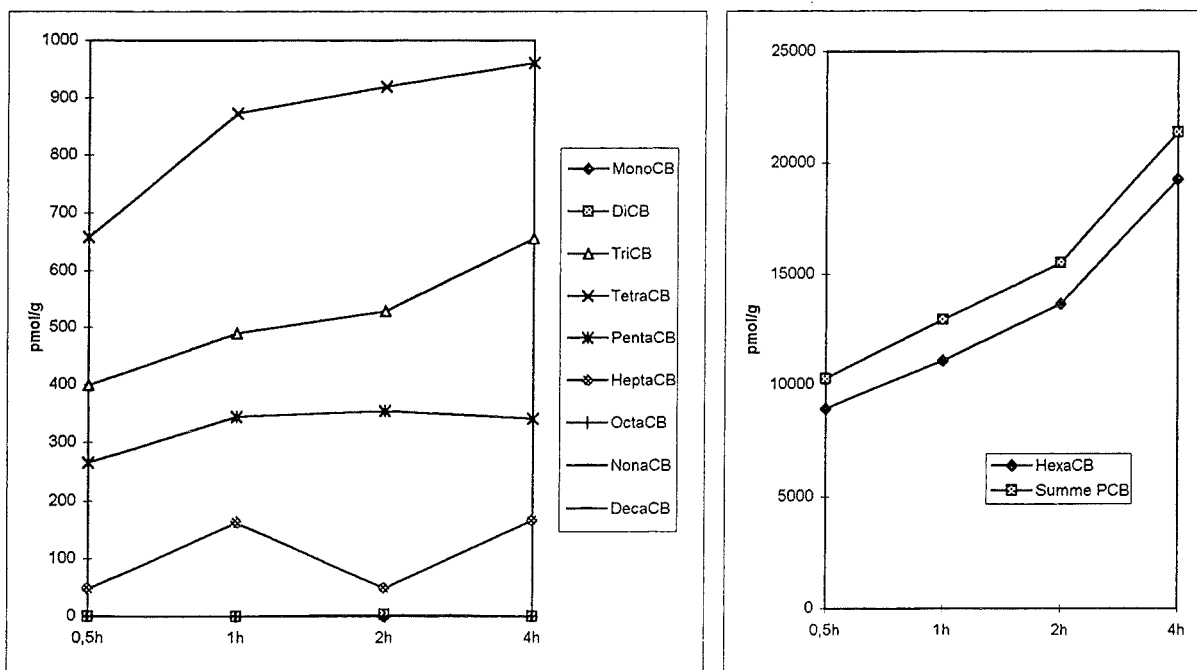


Abb. 4.2.2-10 Konzentrationsverlauf der PCB mit der Zeit auf dem XAD-Filter

Betrachtet man den Anteil der anderen Chlorierungsstufen, so zeigt sich, daß diese einen sehr geringen Anteil an Produkten ausmachen, und daß die Verteilung über die Zeit relativ konstant bleibt:

%-Verteilung der Chlorierungsstufen	0,5h	1h	2h	4h
MonoCB	0	0	0	0
DiCB	0	0	0,04	0
TriCB	2,2	2,6	2,8	3,9
TetraCB	3,4	4,5	4,7	5,7
PentaCB	1,5	1,9	2	2,4
HeptaCB	0,6	1,2	0,5	1,2
OctaCB	0	0	0	0
NonaCB	0	0	0	0
DecaCB	0	0	0	0

Tab. 4.2-25: Prozentuale Verteilung der Gesamtkonzentration an PCB auf die einzelnen Chlorierungsstufen in Experimenten mit unterschiedlicher Reaktionsdauer

Den größten Anteil haben hier die Tetrachlorbiphenyle, also die Produkte aus dem Verlust von zwei Chloratomen, gefolgt von Tri- und Pentachlorbiphenylen. Der Anteil an

Heptachlorbiphenyl ist sehr gering, da die Chlorierung erst bei höheren Temperaturen verstärkt auftritt.

Wie schon in vorangegangenen Versuchsreihen, konnten auch hier keine PCDD gefunden werden.

Entsprechend den Erwartungen - gemäß den Ergebnissen aus den vorhergehenden Versuchen - entstehen PCDF aus dem Edukt. Die Gesamtkonzentrationen betragen nach 0,5 h 462 pmol/gMM, nach 1 h 5602 pmol/gMM, nach 2 h 2405 pmol/gMM, und nach 4 h 1235 pmol/gMM. Die Abbildung 4.2.2-11 zeigt den Konzentrationsverlauf mit der Zeit.

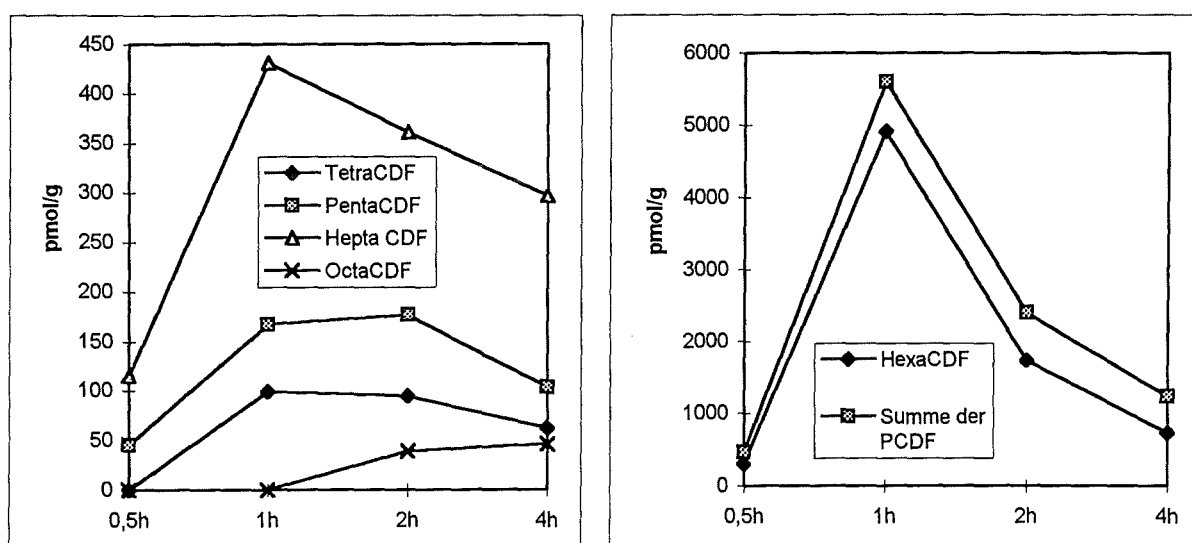


Abb. 4.2.2-11 Bildung von PCDF aus Hexachlorbiphenyl bei unterschiedlicher Reaktionsdauer

Für die Tetra-, Hexa- und HeptaCDF liegt das Bildungsmaximum bei einer Stunde Reaktionszeit, für PentaCDF bei zwei Stunden, wobei die Maxima für Tetra- und PentaCDF sehr schwach ausgeprägt sind. OctaCDF nimmt auf sehr niedrigem Konzentrationsniveau kontinuierlich mit der Zeit zu. Die folgende Tabelle zeigt den Anteil der einzelnen Chlorierungsstufen an der Gesamtkonzentration an PCDF:

%-Verteilung der Chlorierungsstufen	0,5h	1h	2h	4h
TetraCDF	0	1,8	3,9	5
PentaCDF	9,8	3	7,4	8,4
HexaCDF	65,4	87,6	72	58,8
HeptaCDF	24,9	7,7	15	24,1
OctaCDF	0	0	1,6	3,7

Tab. 4.2-26: Prozentuale Verteilung der Gesamtkonzentration an PCDF auf die einzelnen Chlorierungsstufen in Experimenten mit unterschiedlicher Reaktionsdauer

Den mit Abstand größten Anteil haben die HexaCDF, mit einigem Abstand gefolgt von Hepta- und PentaCDF. Auch hier bestätigt sich, daß eine Furanbildung aus dem Hexachlorbiphenyl ohne ortho-Chlor-Verlust stark bevorzugt ist. Interessant ist hier aber, daß die HeptaCDF die zweithäufigste Species darstellen, ganz im Gegensatz zu den aus dem Edukt gebildeten anderen PCB. Eine Chlorierung bei 300°C scheint am Furan leichter als am Biphenyl vonstatten zu gehen.

Betrachtet man die relative Ausbeute an PCDF bezüglich der Konzentration an abreagiertem Edukt PCB 167, so ergeben sich nach einer halben Stunde 2%, nach einer Stunde 23,3%, nach zwei Stunden 10,3%, und nach vier Stunden 6,6%. Da die abreagierte Konzentration an Edukt relativ konstant ist, lassen die Werte einen gegenüber den PCB beschleunigten Abbau vermuten.

Bei der genaueren Untersuchung der einzelnen Furanisomere finden sich die gleichen Species wie in den vorangegangenen Experimenten. Die folgende Tabelle führt diese auf. Die Prozentzahlen geben den Anteil der jeweiligen Isomere an der Gesamtkonzentration in der Chlorierungsstufe wieder:

	0,5 h	1 h	2 h	4 h
TetraCDF	-	2347, 2378/2348, 2468/1467, 1678, 1469/1249, 2467 (52,5%)	2347, 2378/2348, 1346, 1478 (30%)	2347, 2378/2348, 2468/1467, 1678 (37,3%)
PentaCDF	23478 (100%)	23478 (61%)	23478 (60,1%)	23478 (45,3%)
HexaCDF	134678 (100%)	134678, 234678 (100%, 234678 überwiegt)	134678, 234678 (96,1%, 234678 überwiegt)	134678, 234678 (93,7%, 234678 überwiegt)
HeptaCDF	1234678 (100%)	1234678 (100%)	1234678 (95,5%)	1234678 (94,6%)
OctaCDF	-	-	12346789	12346789

Tab. 4.2-27: Auflistung der einzelnen Furanisomere, die nach thermischen Experimenten mit Hexachlorbiphenyl-dotierter Modellmischung bei unterschiedlicher Reaktionsdauer gefunden wurden

Die relativen Anteile der jeweiligen Isomere an der zugehörigen Chlorierungsstufe zeigen vor allem bei den Tetra- und PentaCDF eine mit fortlaufender Reaktionszeit zunehmende Vielfalt. Für die Entstehung und weitere Reaktion der Isomere gilt das weiter oben Gesagte.

Auch die Polychlorbenzole liegen bezüglich der Gesamtkonzentrationen in der für diese Temperatur erwarteten Größenordnung. Nach einer halben Stunde Reaktionsdauer liegen 2408 pmol/gMM vor, nach einer Stunde 5179 pmol/gMM, nach zwei Stunden 5241 pmol/gMM, und nach vier Stunden 11846 pmol/gMM. Die Konzentrationen aller Chlorierungsstufen nehmen im Rahmen der Fehlergrenzen mit fortlaufender Reaktionsdauer zu. Dies ist das Resultat des Abbaus der höhermolekularen Substanzen. Abb. 4.2.2-12 stellt den Konzentrationsverlauf der Polychlorbenzole vor.

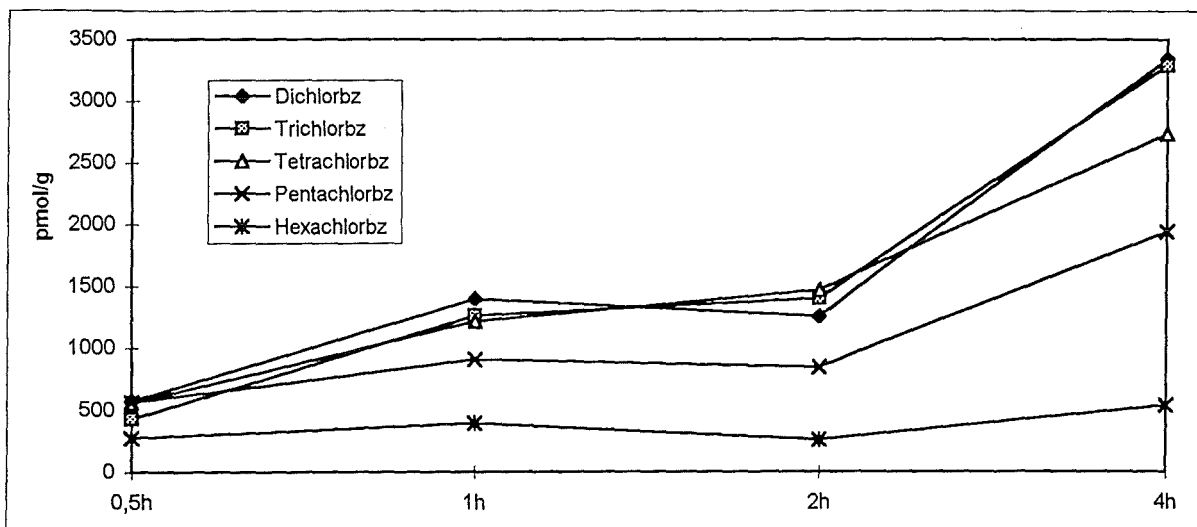


Abb. 4.2.2-12 Konzentrationsverlauf der Polychlorbenzole mit der Zeit

%-Verteilung der Chlorierungsstufen	0,5h	1h	2h	4h
Dichlorobz	23,9	26,9	24	28,2
Trichlorobz	17,8	24,4	26,8	27,8
Tetrachlorobz	23,3	23,5	28,1	23,1
Pentachlorobz	23,4	17,6	16,1	16,4
Hexachlorobz	11,5	7,7	5	4,5

Tab. 4.2-28: Prozentuale Verteilung der Gesamtkonzentration an chlorierten Benzolen auf die einzelnen Chlorierungsstufen in Experimenten mit unterschiedlicher Reaktionsdauer

Die relative Verteilung der Gesamtkonzentration auf die einzelnen Chlorierungsstufen läßt keine herausragende Stellung der Trichlorbenzole als mögliche Abbauprodukte von Hexachlorbiphenyl und -furan erkennen. Die höherchlorierten Benzole nehmen tendentiell mit fortlaufender Dauer der Reaktion ab, die niedriger chlorierten zu. Jedoch sind diese Tendenzen

nur schwach ausgebildet. Eine eindeutige Zuweisung auf die Vorläuferverbindungen ist so nicht möglich.

Auch bei dieser Versuchsreihe verhalten sich die Polychlorphenole uneinheitlich. Nach einer halben Stunde Reaktionsdauer beträgt die Gesamtkonzentration 12067 pmol/gMM, nach einer Stunde 6960 pmol/gMM, nach zwei Stunden 5730 pmol/gMM, und nach vier Stunden 10304 pmol/gMM. Abb. 4.2.2-13 veranschaulicht den Verlauf der Konzentrationen der einzelnen Chlorierungsstufen.

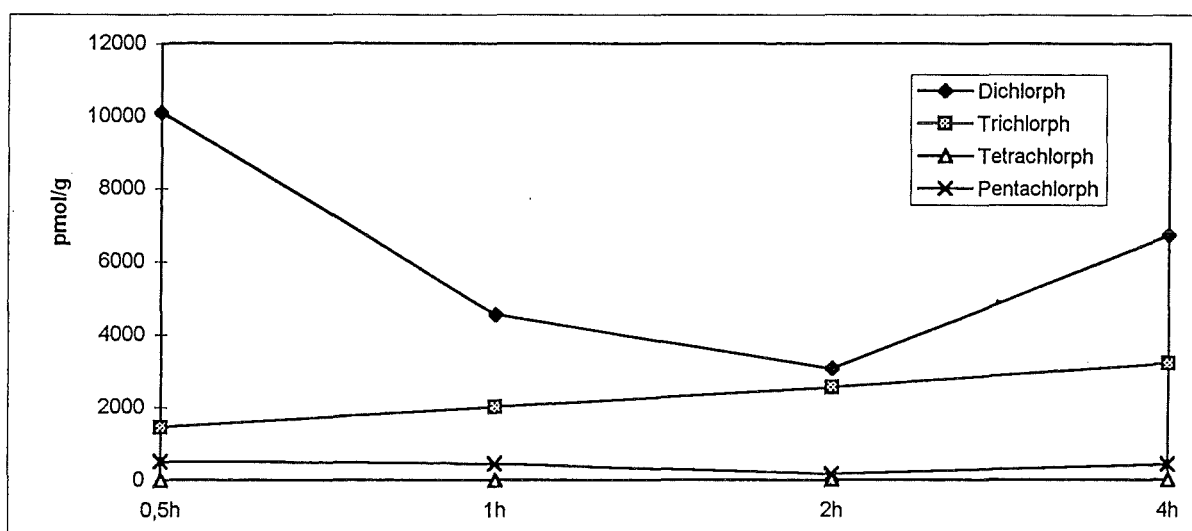


Abb. 4.2.2-13 Konzentrationsverlauf der Polychlorphenole mit der Zeit

Der Verlauf der Dichlorphenole schwankt sehr stark. Ein Trend ist hier nicht feststellbar. In Anbetracht der leichten Flüchtigkeit muß von einer großen Fehlerbreite ausgegangen werden. Die Trichlorphenole nehmen langsam und stetig mit der Reaktionszeit zu; ein in einer Funktion als Abbauprodukte der höhermolekularen Hexachlorverbindungen (Furane, Biphenyle) gut erklärbarer Umstand. Pentachlorphenol bleibt im Rahmen der Fehlergrenzen auf niedriger Konzentration relativ konstant. Wie bereits in den Versuchsreihen mit verschiedenen Temperaturen finden sich auch hier keine Tetrachlorphenole.

%-Verteilung der Chlorierungsstufen	0,5h	1h	2h	4h
Dichlorph	8,4	65,2	52,9	65
Trichlorph	12,1	28,6	44	30,9
Tetrachlorph	0	0	0,3	0
Pentachlorph	4,2	6,3	2,7	4,1

Tab. 4.2-29: Prozentuale Verteilung der Gesamtkonzentration an chlorierten Phenolen auf die einzelnen Chlorierungsstufen in Experimenten mit unterschiedlicher Reaktionsdauer

Die Prozentverteilung der Gesamtkonzentration auf die einzelnen Chlorierungsstufen veranschaulicht nochmals die dominierende Stellung der Di- und Trichlorphenole.

4.3 Versuche mit ^{13}C -markierten Verbindungen

4.3.1 Reaktionen von ^{13}C -Kohlenstoff auf einer Modellmischung

Einer der zentralen Fragen, nämlich der nach der genaueren Herkunft der auf der Flugasche gebildeten PCB, sollte mithilfe des Kohlenstoffisotops ^{13}C nachgegangen werden. Hierzu wurde auf eine kohlenstoff-freie Flugasche amorpher ^{13}C -Kohlenstoff aufgebracht (Mischung A). Dieser diente als alleinige Kohlenstoffquelle. Des weiteren wurden analoge Proben hergestellt, die ausschließlich ^{12}C -Kohlenstoff enthielten (Mischung B), sowie solche mit einer 1:1- $^{12}\text{C}/^{13}\text{C}$ -Mischung (C). Der Anteil des Kohlenstoffs an der Flugasche betrug 4 Massen-%, und lag damit im Bereich des üblichen Kohlenstoffanteils der in dieser Arbeit verwendeten Flugasche⁴. Mit diesen Flugasche-Kohlenstoffmischungen wurden die thermischen Experimente durchgeführt (300°C, 2 h). Die Analyse der chlororganischen Verbindungen erfolgte mittels hochauflösender Massenspektrometrie; zur Quantifizierung wurde ^{13}C -Decachlorbiphenyl als Standard eingesetzt (s. auch Kap. 3.10).

Für die PCB ergibt sich folgendes Bild: In allen Experimenten wurden PCB gefunden. In den Mischungen A und B mit jeweils nur einem Kohlenstoff-Isotop wurden erwartungsgemäß auch nur die jeweiligen Species gefunden. Die folgende Tabelle zeigt die erhaltenen Konzentrationen in pmol/gFA für die einzelnen Experimente auf. „C₁₂“ bedeutet, daß Kohlenstoffatome nur eines Isotops das Biphenylgerüst bilden.

	Mischung A	Mischung B	Mischung C	
	^{12}C : 40 mg/g FA	^{13}C : 43,4 mg/g FA	^{12}C : 20 mg/g FA, ^{13}C : 21,7 mg/g FA, (1:1)	
Species	$^{12}\text{C}_{12}$	$^{13}\text{C}_{12}$	$^{12}\text{C}_{12}$	$^{13}\text{C}_{12}$
MonoCB	0	0	0	0
DiCB	8	3	9	2
TriCB	44	0	128	0
TetraCB	32	6	103	5
PentaCB	56	7	178	7
HexaCB	41	5	132	7
HeptaCB	16	10	32	5
OctaCB	4	14	3	6
NonaCB	1	28	0,2	13
DecaCB	0,1	-	0,2	-
PCB gesamt	202	73	585	45

Tab. 4.3-1: Aus thermischen Experimenten mit Kohlenstoffisotopen erhaltene Konzentrationen an gebildeten PCB, aufgetrennt nach den im Biphenylgerüst enthaltenen Kohlenstoffisotopen

Betrachtet man die beiden Systeme mit jeweils reinen Isotopensorten, so erkennt man einen Unterschied in der Reaktivität der Kohlenstoffe: Mit ^{12}C -Kohlenstoff ergeben sich 2,7 mal mehr PCB als mit ^{13}C -Kohlenstoff. Während bei ^{12}C die Chlorierungsstufen mit mittlerer Chlorzahl dominieren (Tri- bis HexaCB), sind es bei ^{13}C die höher chlorierten (Hepta- bis NonaCB). Diese Tendenz existiert auch im gemischten System, hier liegen allerdings die ^{12}C -Verbindungen sogar in 13 mal höherer Konzentration als die ^{13}C -Verbindungen vor. Die folgende Tabelle gibt die Ausbeute an PCB bezogen auf die eingesetzte Kohlenstoffmenge wieder (PCB in pmol/mmol C).

Species	Mischung A (^{12}C)	Mischung B (^{13}C)	Mischung C ($^{12}\text{C}/^{13}\text{C}$)	
	$^{12}\text{C}_{12}$	$^{13}\text{C}_{12}$	$^{12}\text{C}_{12}$	$^{13}\text{C}_{12}$
MonoCB	0	0	0	0
DiCB	2,3	0,9	5,1	1
TriCB	13,2	0	76,6	0
TetraCB	9,7	1,9	61,5	3,1
PentaCB	16,9	2,2	106,7	4,7
HexaCB	12,2	1,7	79,1	4,9
HeptaCB	4,7	3,4	19,1	3,3
OctaCB	1,3	4,6	1,7	3,9
NonaCB	0,3	8,9	0,1	8,2
DecaCB	0,04	-	0,1	-

Tab. 4.3-2: Ausbeute an PCB bezogen auf die eingesetzte Kohlenstoffmenge (in pmol PCB/mmol C)

Hier werden die Reaktivitätsunterschiede nochmals besonders deutlich: Im reinen ^{12}C -System entstehen 60,64 pmol PCB pro mmol Kohlenstoff, im ^{13}C -System 23,6 pmol PCB pro mmol Kohlenstoff. Im gemischten System ergeben sich 350 pmol/mmol C an ^{12}C -PCB, und 29,1 pmol/mmol C an ^{13}C -PCB.

Das entscheidende Ergebnis ist jedoch, daß keinerlei gemischte PCB der Form $^{12}\text{C}_6^{13}\text{C}_6$ entstehen, also Verbindungen mit einem Phenylring aus ^{12}C und einem aus ^{13}C . Es muß also davon ausgegangen werden, daß das Biphenylgerüst nicht aus kleineren Ein-Ring-Einheiten wie Benzolringen aufgebaut wird, diese also nicht als Vorläufer fungieren, daß vielmehr das Biphenylgerüst als Ganzes aus der jeweiligen Kohlenstoffmatrix herausgelöst wird. Unter den gegebenen Reaktionsbedingungen scheint die Knüpfung einer C-C-Bindung zwischen zwei einzelnen Ringen nicht möglich.

In den Mischungen A und B finden sich nur reine $^{12}\text{C}_{12}$ - bzw. $^{13}\text{C}_{12}$ - PCDD und PCDF. Auch hier ergeben sich die erwähnten Unterschiede in der Reaktivität der verschiedenen Kohlenstoffisotope. Die nachfolgende Tabelle stellt die gefundenen Konzentrationen in pmol/gFA dar.

	Mischung A	Mischung B	Mischung C			
	^{12}C : 40 mg/g FA	^{13}C : 43,4 mg/g FA	^{12}C : 20 mg/g FA, ^{13}C : 21,7 mg/g FA, (1:1)			
Species	$^{12}\text{C}_{12}$	$^{13}\text{C}_{12}$	$^{12}\text{C}_{12}$	$^{13}\text{C}_{12}$	$^{12}\text{C}_6\text{ }^{13}\text{C}_6$	Summe der Isotope
TetraCDD	407	79	83	75	20	178
PentaCDD	417	98	76	80	20	176
HexaCDD	168	42	29	28	16	73
HeptaCDD	44	15	11	10	5	26
OctaCDD	6	1	12	10	0	22
PCDD gesamt	1042	235	211	203	61	475
TetraCDF	4009	579	900	750	13	1663
PentaCDF	5209	739	846	779	12	1637
HexaCDF	1571	319	299	269	7	575
HeptaCDF	265	67	53	44	1	98
OctaCDF	20	7	9	3	0	12
PCDF gesamt	11074	1711	2107	1845	33	3985

Tab. 4.3-3: Konzentrationen an PCDD und PCDF in pmol/gFA in Experimenten mit Kohlenstoffisotopen

Auch mit zugesetztem Kohlenstoff ist also ein Potential zur Dioxin- und Furanbildung vorhanden. Das von originärer Flugasche bekannte Verhältnis von PCDD- zu PCDF-Konzentrationen von ca. 1:10 findet sich auch hier. Dies kann auch als Argument für die Vergleichbarkeit von Daten, die aus Flugasche, und solchen, die aus Modellmischungen gewonnen wurden, gewertet werden. Hauptprodukte sind die niedriger chlorierten Species (Tetra- bis HexaCDD/F).

Im gemischten System mit ^{12}C - und ^{13}C -Kohlenstoff werden die reinen $^{12}\text{C}_{12}$ - und $^{13}\text{C}_{12}$ -Verbindungen in vergleichbarer Konzentration gebildet: Bezogen auf die Gesamtkonzentration haben die $^{12}\text{C}_{12}$ -PCDD einen relativen Anteil von 44,4%, die $^{13}\text{C}_{12}$ -PCDD 42,7%. Bei den PCDF sind es 52,9% an $^{12}\text{C}_{12}$ und 46,3% an $^{13}\text{C}_{12}$ bezogen auf die Gesamtkonzentration. Auch hier liegen die PCDF in ca. zehnfach höherer Konzentration vor als die PCDD. Hier läßt sich kein Reaktivitätsunterschied zwischen den Kohlenstoffisotopen finden.

Der entscheidende Unterschied zwischen der PCDD- und PCDF-Bildung liegt auch hier bei den gemischten Species $^{12}\text{C}_6^{13}\text{C}_6$: Diese werden bei den PCDD zu 12,8% bezüglich der Gesamtkonzentration gebildet, bei den PCDF lediglich zu 0,8%. Die Bildung von $^{12}\text{C}_6^{13}\text{C}_6$ -Furanen findet somit nicht - jedenfalls nicht in nennenswertem Umfange - statt. Für die PCDF gilt also das gleiche wie für die PCB: Sie werden nicht aus kleineren Ein-Ring-Einheiten aufgebaut, sondern als bereits vorgebildetes Gerüst aus der Kohlenstoffmatrix herausgelöst. Prinzipiell kann es sich dabei um eine Dibenzofuranstruktur oder um eine Biphenylstruktur handeln, die dann zu ersteren oxidiert wird. Die PCDF-Bildung aus PCB wurde bereits in früheren Kapiteln diskutiert. Für die PCDD ergeben sich mit diesem Ergebnis zwei Bildungswege, da die gemischten Species einen Beweis für die unterschiedliche Herkunft der beiden aromatischen Ringe darstellen. Zum einen über eine Dibenzodioxinstruktur, die aus der Kohlenstoffmatrix als Ganzes herausgelöst wird, zum anderen über die Kondensation zweier Ein-Ring-Komponenten, wie Benzole oder Phenole.

5. Zusammenfassende Diskussion und Schlußbetrachtung

Wie bereits in den einleitenden Kapiteln dargelegt wurde, bilden sich chlororganische Spurenstoffe in einer de-novo-Synthese aus den Kohlenstoffpartikeln der Flugasche unter Einwirkung von Sauerstoff. Essentiell ist hierbei das Vorhandensein von Metallionen in der Flugasche, vor allem Cu-Ionen. Diese katalysieren in einem Ligandentransfer-Oxidations-Mechanismus (s.Kap. 2.2.1, S.8) die Bildung von Chlor-Kohlenstoff-Bindungen aus anorganischem Chlorid und dem Kohlenstoffgerüst der Flugasche. Die Bildung von PCDD und PCDF wurde in diesem Zusammenhang bereits intensiv untersucht. In der vorliegenden Arbeit wurde nun auch das Verhalten von PCB im System Flugasche näher untersucht. Die drei wesentlichen Aspekte waren dabei: Die Bildung von PCB aus organischem Restkohlenstoff, der thermischen Abbau der PCB auf der Flugasche und die Weiterreaktion von PCB zu polychlorierten Dibenzodioxinen und -furanen.

Bildung von PCB aus Restkohlenstoff der Flugasche

Die vorliegende Arbeit belegt die Bildung aus dem Kohlenstoffgerüst der Flugasche auch für die polychlorierten Biphenyle. Die gefundenen Konzentrationen bei thermischer Behandlung der Flugasche unter Sauerstoff-haltiger Atmosphäre liegen dabei mit 6500 pmol PCB/gFA im Bildungsmaximum zwischen denen der PCDD (4300 pmol/gFA) und der PCDF (13300 pmol/gFA). Der Verlauf mit der Temperatur ist sehr ähnlich: Die Konzentrationen steigen bis 300°C an, bei weiterer Temperaturerhöhung erfolgt eine Abnahme der Konzentrationen. Somit muß auch für die PCB von einer Konkurrenz zwischen Bildungs- und Abbaureaktion ausgegangen werden. Zusätzlich beeinflussen Dechlorierungsreaktionen der höher chlorierten Species die Ergebnisse. So erstaunt es nicht, daß eine nähere Betrachtung der gefundenen PCB ein statistisch verteiltes Gemisch sehr vieler Chlorierungsstufen und Isomere erbringt.

Auch unter Inertatmosphäre werden PCB gefunden (1600 pmol/gFA bei 350°C), während PCDD und PCDF kaum nachweisbar sind. Die gegenüber den Werten der Versuche mit Sauerstoff-haltiger Atmosphäre erheblich geringeren Konzentrationen zeigen, daß auch für die PCB-Bildung Sauerstoff nötig ist, einerseits für die Bildung der Chlor-Kohlenstoff-Bindungen, zum anderen für das Herauslösen der Biphenylstruktur aus der makromolekularen Kohlenstoffmatrix. Die dennoch vorhandenen Konzentrationen an PCB unter Stickstoff können durch adsorbierten Sauerstoff oder andere oxidierend wirkende Substanzen entstanden sein.

Thermischer Abbau von PCB auf der Flugasche

Bei der Dotierung der Flugasche mit einzelnen PCB zur Untersuchung des Abbauverhaltens bei thermischer Behandlung ergaben sich unterschiedliche Ergebnisse. Die Umsetzungsraten der niedriger chlorierten Hexachlorbiphenyle PCB-167 und PCB-169 waren mit 80,6% bzw. 75,3% höher als die des Decachlorbiphenyl mit 66,7%, und dies trotz erheblich höherer Flüchtigkeit - und damit geringerer Verweildauer im Reaktionsraum - wie die Konzentrationen

der Edukte im Adsorberharz beweisen. Decachlorbiphenyl verfügt aufgrund seiner hochabgeschirmten, weil vollständig Chlor-substituierten Struktur über eine hohe Stabilität. Bei diesen Versuchen kann davon ausgegangen werden, daß die ebenfalls stattfindende de-novo-Synthese von PCB aus der Flugasche trotz der Dotierung mit unterschiedlichen chlorierten Biphenylen in vergleichbarem Umfang und mit gleichen Produkten abläuft. Die gefundenen PCB-Konzentrationen ohne den Rest des zudotierten Edukts sind dennoch sehr unterschiedlich. Hier liegt der Anteil bezüglich der umgesetzten Konzentration an zudotiertem Edukt für PCB-169 mit 66,8% am höchsten, vor Decachlorbiphenyl mit 56,3% und PCB-167 mit 42,5%. Zur Erklärung wurde neben der abschirmenden Wirkung der Chlorsubstituenten auch die Möglichkeit zur Planarität der beiden Ringe des Biphenylgerüsts herangezogen. Ist Planarität möglich - und damit die Ausbildung eines sehr stabilen delokalisierten π -Elektronensystems - so ist die Tendenz zur Spaltung der Biphenylstruktur in zwei Ringe am geringsten. Dies ist bei PCB-169 ohne orthoständiges Chlor möglich. Die Kohlenstoffbindung zwischen den beiden Ringen ist hier am stabilsten. Damit gewinnen Dechlorierungsprodukte an Bedeutung, womit sich die höchste Konzentration an gefundenen PCB bezüglich des abreagierten PCB-169 erklären läßt. Bei Decachlorbiphenyl ist die Möglichkeit zu einer planaren Stellung der beiden Ringe am geringsten, die Kohlenstoffbindung dazwischen wird aber durch die vier orthoständigen Chlorsubstituenten stark abgeschirmt, so daß auch hier relativ viele Dechlorierungsprodukte gefunden werden. Bei PCB-167 ist durch das eine orthoständige Chlor keine Planarität möglich, die Abschirmung der Kohlenstoffbindung zwischen den Ringen ist mit einem Chlor in ortho-Position nicht gewährleistet, und so ist hier die Tendenz zur Spaltung relativ am größten. Daher finden sich hier die geringsten Konzentrationen an PCB als Dechlorierungsprodukte bezogen auf die abreagierten Mengen an PCB-167.

Reaktion von PCB zu PCDD und PCDF

Die Experimente mit zudotierten PCB zeigten auch, daß PCB nicht als Vorläuferverbindungen für PCDD infrage kommen. Die gefundenen Konzentrationen entsprachen sehr genau denen aus Experimenten ohne zudotierte PCB.

Anders verhält es sich bei den PCDF: Zwar finden sich bei der Dotierung mit Decachlorbiphenyl keine erhöhten Konzentrationen verglichen mit Experimenten ohne Dotierung, bei den Versuchen mit den beiden Hexachlorbiphenylen sind die gefundenen Konzentrationen jedoch um 15-20% erhöht. Dies zeigt deutlich, daß die PCB an der Bildung der PCDF beteiligt sind. Interessant ist zusätzlich die unterschiedliche Tendenz zur Furanbildung der beiden Hexachlorbiphenyle: Die erhaltenen Konzentrationen an PCDF sind bei beiden gleich, obwohl die Dotierungsmenge an PCB-167 um die Hälfte größer ist als die von PCB-169. Die Tendenz zur Bildung der Furanstruktur ist also bei dem Biphenyl ohne orthoständige Chloratome am größten. Die Chlorierung in ortho-Position behindert die Furanbildung, und zwar umso stärker, je mehr Chloratome sich in dieser Position befinden: Bei PCB-167 mit einem orthoständigen Chlor finden sich noch erhöhte PCDF-Konzentrationen gegenüber Experimenten ohne Dotierung, bei Decachlorbiphenyl mit vierfacher

Chlorsubstitution in ortho-Position ist dies nicht mehr der Fall. Bemerkenswert ist dabei, daß ein vorhandenes ortho-Chlor nicht bevorzugt bei der Ausbildung der Sauerstoffbrücke beteiligt ist.

In Experimenten, in denen die Flugasche durch eine Modellmischung auf Mg-Silikatbasis ersetzt war, stellte das zudotierte PCB-167 (23'44'55'-Hexachlorbiphenyl) die einzige Kohlenstoffquelle dar. Diese Versuche bestätigten die Ergebnisse der Flugaschenversuche. Auch hier konnten keine PCDD gefunden werden. Dafür lagen nach der thermischen Behandlung andere PCB als Dechlorierungsprodukte vor. Die hohen Konzentrationen an PCDF (13400 pmol/gMM bei 350°C) zeigen sogar wesentlich deutlicher die Bedeutung der polychlorierten Biphenyle als Vorläuferverbindungen für die PCDF: 56% des abreagierten PCB-167 wurden in PCDF umgebildet. Möglicherweise läuft die Furanbildung auf der Flugasche größtenteils über PCB als Zwischenstufe. Auch in einem weiteren Punkt wurden die Ergebnisse der Experimente mit Flugasche mit den Modellmischungsversuchen bestätigt: Die orthoständigen Chloratome werden nicht bevorzugt in die Sauerstoffbrückenbildung einbezogen. Die Hauptprodukte sind mit großem Vorsprung zwei Hexachlordibenzofurane: 134678-HexaCDF und 234678-HexaCDF. Ersteres ist aus dem Edukt PCB-167 gut erklärbar (s. Abb. 4.2.2-5). Die Sauerstoffbrücke bildet sich unter Verlust zweier ortho-Wasserstoffatome. Dies ist ein Reaktionsweg, wie er bereits bei Pyrolyse-Experimenten gefunden wurde (s. Kap. 2.3, S.12). Das Produkt 234678-HexaCDF läßt sich mit keinem der Pyrolyse-Reaktionswege erklären. Es entsteht unter Verlust zweier orthoständiger Wasserstoffatome bei zusätzlicher 2,3-Chlorverschiebung (bezogen auf die Biphenylsubstitution) oder nachträglicher 1,2-Chlorverschiebung nach der Furanbildung. Dieses Produkt überwiegt immer leicht gegenüber dem 134678-HexaCDF. Möglicherweise stellt die 234678-Chlorsubstitution die sterisch günstigere Variante dar. Die gefundenen PCDF-Isomere sind die gleichen, wie sie auch bei den Flugaschenversuchen gefunden wurden. Die Ergebnisse sind also übertragbar. Die Reaktionswege bei Pyrolyseversuchen und thermischen Experimenten bei niedrigeren Temperaturen mit Sauerstoffangebot sind nur teilweise die gleichen. Zumindest ein zusätzlicher Mechanismus muß bei den im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Experimente in Betracht gezogen werden.

In den thermischen Experimenten mit dem Kohlenstoffisotop ^{13}C , sowie Mischungen aus ^{12}C und ^{13}C konnte nachgewiesen werden, daß die de-novo-Synthese von polychlorierten Biphenylen nicht aus der Kopplung zweier aromatischer Ringe erfolgt, sondern die Biphenylstruktur als Ganzes aus der Kohlenstoffmatrix herausgelöst wird. Das ausschließliche Auftreten isotopisch reiner Species ($^{13}\text{C}_{12}$ -Biphenyl) ist dafür der Beweis. Damit gilt für die PCB das gleiche wie für die PCDF, die ebenfalls nur isotopisch rein gefunden werden, während bei den PCDD sowohl reine als auch $^{12}\text{C}_6$ - $^{13}\text{C}_6$ - gemischte Strukturen auftreten. Diese Gemeinsamkeit zwischen PCB und PCDF läßt sich als ein weiteres starkes Indiz dafür ansehen, daß die PCDF-Bildung größtenteils über Biphenyle erfolgt.

Als Fazit bleibt festzustellen, daß unter entsprechenden Bedingungen (Vorhandensein von Kohlenstoff, Chloriden und Metallionen, vor allem Kupfer und Eisen) bei thermischen

Prozessen PCB de novo entstehen können, die selbst wiederum als Zwischenprodukte bei der Bildung von polychlorierten Dibenzofuranen fungieren können. Aufgrund der toxikologischen Gefährlichkeit der PCB und der Möglichkeit der Anreicherung in der Umwelt ist es erforderlich, industrielle Prozesse auf eine mögliche PCB-Bildung hin zu untersuchen. Bei den Müllverbrennungsanlagen in Deutschland wurde durch eine Verbesserung der Feuerungstechnik, der Abgasführung und durch den Einsatz von Filtern eine starke Abnahme der Emissionswerte erreicht. Als Hauptemittenten kommen heute Anlagen der Metallgewinnung, sowie solche zur Behandlung von Sekundärrohstoffen (z.B. Kabelverschmelzung) infrage.

6. Literaturverzeichnis

- [1] Addink, R.; Cnubben, P.A.; Olie, K.
Formation of PCDD/F from anthraquinone derivatives on fly ash
Organohalogen compounds, 1993 (11), 281-284
- [2] Addink, R.; Olie, K.
Role of oxygen in formation of polychlorinated dibenzo-p-dioxins/dibenzofurans from carbon on fly ash
Environ. Sci. Technol., 1995 (29), 1586-1590
- [3] Addink, R.; van Bavel, B.; Visser, R.; Wever, H.; Slot, P.; Olie, K.
Surface catalysed formation of PCDD/F during municipal waste incineration
Chemosphere, 1990 (20), 1929-1934
- [4] Analyse LIT, KfK (1988/1991)
- [5] Ballschmitter, K.; Braunmiller, I.; Niemczyk, R.; Swerev, M.
Reaction pathways for the formation of PCDD and PCDF in combustion processes: II chlorobenzenes and chlorophenols as precursors in the formation of PCDD and PCDF in flame chemistry
Chemosphere, 1988 (5), 995-1005
- [6] Ballschmitter, K.; Niemczyk, R.; Schäfer, W.; Zoller, W.
Isomer specific identification of polychlorinated benzenes (PCBz) and -biphenyls (PCB) in effluents of municipal waste incineration
Fresenius Z. Anal. Chem., 1987 (328), 583-587
- [7] Ballschmitter, K.; Zoller, W.; Buchert, H.; Class, Th.
Correlation between substitution pattern and reaction pathway in the formation of polychlorodibenzofurans
Fresenius Z. Anal. Chem., 1985 (322), 587-594
- [8] Bansal, S.R.; Nonhebel D.C.; Mancilla, J.M.
Reactions of copper(II)halides with aromatic compounds
IX. Tetrahedron, 1973 (29), 993-999
- [9] Beard, A.; Naikwadi, K.P.; Karasek, F.W.
Formation of polychlorinated dibenzofurans by chlorination and de novo reactions with FeCl₃ in petroleum refining processes
Environ. Sci. Technol., 1993 (27), 1505-1511
- [10] Benfenati, E.; Mariani, G.; Fanelli, R.; Zuccotti, S.
"De novo" synthesis of PCDD, PCDF, PCB, PCN and PAH in a pilot incinerator
Chemosphere, 1991 (22), 1045-1052
- [11] Betriebsanleitung AOX-Apparatur, LHG Karlsruhe
- [12] Böhm, V.; Schulte, E.; Thier, H.-P.
Carbon column HPLC and carborane-phase capillary GLC for the separation of polychlorinated biphenyl congeners
Fresenius J. Anal. Chem., 1994 (348), 297-300
- [13] Bolgar, M.; Cunningham, J.; et al.
Physical, spectral and chromatographic properties of all 209 individual PCB congeners
Chemosphere, 1995 (31), 2687-2705
- [14] Born, J.G.P.; Mulder, P.; Louw, R.
Fly ash mediated reactions of phenol and monochlorophenols: Oxychlorination, deep oxidation, and condensation
Environ. Sci. Technol., 1993 (27), 1849-1863
- [15] Bosveld, A.T.C.; van den Berg, M.
Biomarkers and bioassays as alternative screening methods for the presence and effects of PCDD, PCDF and PCB
Fresenius J. Anal. Chem., 1994 (348), 106-110
- [16] Bruce, K.R.; Beach, L.O.; Gullett, B.K.
The role of gas phase Cl₂ in the formation of PCDD/PCDF during waste combustion
Waste management & research, 1991 (11), 97-102
- [17] Buser, H.R.
Formation of polychlorinated dibenzofurans (PCDFs) and dibenzo-p-dioxins (PCDDs) from the pyrolysis

of chlorobenzenes

Chemosphere, 1979 (6), 415-424

- [18] Buser, H.R.; Bosshardt, H.-P.; Rappe, C.
Formation of polychlorinated dibenzofurans (PCDFs) from the pyrolysis of PCBs
Chemosphere, 1978 (1), 109-119
- [19] Buser, H.R.; Rappe, C.
Formation of polychlorinated dibenzofurans (PCDFs) from the pyrolysis of individual PCB isomers
Chemosphere, 1979 (3), 157-174
- [20] Chang, R.R.; Jarman, W.M.; Hennings, J.A.
Sample clean-up by solid-phase extraction for the ultratrace determination of polychlorinated dibenzo-p-dioxins and dibenzofurans in biological samples
Anal. Chem., 1993 (65), 2420-2427
- [21] Creaser, C.S.; Krokos, F.; Startin, J.R.
Analytical methods for the determination of non-ortho substituted chlorobiphenyls: A review
Chemosphere, 1992 (25), 1981-2008
- [22] Darskus, R.; Hagenmaier, H.; von Holst, C.; Beckmann, L.
Rapid determination of 2,3,7,8-tetrachlorodibenzo-p-dioxin in thermally treated soil
Fresenius J. Anal. Chem., 1994 (348), 148-149
- [23] De Graaf, E.J.; Van Bavel, B.; Rappe, C.; Louw, R.
Fly ash mediated oxychlorination of 2,3-dimethyl-1-butene: formation of polychlorinated dibenzo-p-dioxins and dibenzofurans
Organohalogen compounds, 1993 (11), 363-366
- [24] De Leer, E.W.B.; Lexmond, R.J.; De Zeeuw, M.A.
De-novo-synthesis of chlorinated biphenyls, dibenzofurans and dibenzo-p-dioxins in the fly ash catalyzed reaction of toluene with hydrochloric acid
Chemosphere, 1989 (19), 1141-1152
- [25] Dettmer, K.; Beck, J.; Will, R.; Stieglitz, L.
Automatic evaporation in PCDD/F- and chlorobenzene-routine analysis
Chemosphere, 1993 (27), 2111-2116
- [26] DFG-Deutsche Forschungsgemeinschaft
Polychlorierte Biphenyle: Bestandsaufnahme über Analytik, Vorkommen, Kinetik und Toxikologie
VCH Verlagsgesellschaft mbH, 1988
- [27] Eiceman, G.A.; Rghei, H.O.
Products from laboratory chlorination of fly ash from a municipal waste incinerator
Environ. Sci. Technol., 1982 (16), 53-56
- [28] Eichberger, M.
Thermoanalytische Untersuchungen der Kohlenstoffoxidation in Flugaschen und synthetischen Mischungen
Diplomarbeit 1992, Universität Heidelberg
- [29] Galceran, M.T.; Santos, F.J.; Barceló, D.; Sanchez, J.
Improvements in the separation of polychlorinated biphenyl congeners by high-resolution gas chromatography
Application to the analysis of two mineral oils and powdered milk
J. Chromatogr., 1993 (655 A), 375-284
- [30] Griffin, R.D.
A new theory of dioxin formation in municipal solid waste combustion
Chemosphere, 1986 (15), 1987-1990
- [31] Gullett, B.K.; Bruce, K.R.; Beach, L.O.
Effect of metal catalysts on the formation of polychlorinated dibenzo-p-dioxin and polychlorinated dibenzofuran precursors
Chemosphere, 1990 (20), 1945-1952
- [32] Gullett, B.K.; Bruce, K.R.; Beach, L.O.
Formation of chlorinated organics during solid waste combustion
Waste management & research, 1990 (8), 204-213
- [33] Gullett, B.K.; Bruce, K.R.; Beach, L.O.
Mechanistic steps in the formation of PCDD and PCDF during waste combustion
Chemosphere, 1992 (25), 1387-1392

-
- [34]Hagenmaier, H.; Brunner, H.; Haag, R.; Kraft, M.
Copper-catalyzed dechlorination/hydrogenation of polychlorinated dibenzo-p-dioxins, polychlorinated dibenzofurans, and other chlorinated aromatic compounds
Environ. Sci. Technol., **1987** (21), 1085-1088
- [35]Hill, S.J.; Bloxham, M.J.; Worsfold, P.J.
Chromatography coupled with inductively coupled plasma atomic emission spectrometry and inductively coupled plasma mass spectrometry: A review
J. Anal. At. Spectrom., **1993** (8), 499-515
- [36]Hoffmann, R.V.; Eiceman, G.A.; Yao-Ting Long; Collins, M.C.; Mao-Qin Lu
Mechanism of chlorination of aromatic compounds adsorbed on the surface of fly ash of municipal waste incinerators
Environ. Sci. Technol., **1990** (24), 1635-1637
- [37]Hogendoorn, E.A.; van der Hoff, G.R.; van Zoonen, P.
Automated sample clean-up and fractionation of organochlorine pesticides and polychlorinated biphenyls in human milk using NP-HPLC with column-switching
J. High Resolut. Chromatogr., **1989** (12), 784-789
- [38]Järnberg, U.; Asplund, L.; de Wit, C.; Grafström, A.-K.; Haglund, P.; Jansson, B.; Lexén, K.; Strandell, M.; Olsson, M.; Jonsson, B.
Polychlorinated biphenyls and polychlorinated naphthalenes in Swedish sediment and biota: Levels, patterns, and time trends
Environ. Sci. Technol., **1993** (27), 1364-1374
- [39]Jay, K.; Stieglitz, L.
On the mechanism of formation of polychlorinated aromatic compounds with copper(II)chloride
Chemosphere, **1991** (11), 987-996
- [40]Karasek, F.W.; Dickson, L.C.
Model studies of PCDD formation during municipal refuse incineration
Science, **1987** (237), 754-756
- [41]Kaune, A.; Lenoir, D.; Nikolai, U.; Kettrup, A.
Estimating concentrations of polychlorinated dibenzo-p-dioxins and dibenzofurans in the stack gas of a hazardous waste incinerator from concentrations of chlorinated benzenes and biphenyls
Chemosphere, **1994** (29), 9-11
- [42]Kuroki, H.; Haraguchi, K.; Masuda, Y.
Synthesis of polychlorinated dibenzofuran isomers and their gas chromatographic profiles
Chemosphere, **1984** (13), 561-573
- [43]Kwok, E.S.C.; Atkinson, R.; Arey, J.
Rate constants for the gas phase reactions of the OH radical with dichlorobiphenyls, 1-chlorodibenzo-p-dioxin, 1,2-dimethoxybenzene, and diphenyl ether: Estimation of OH radical reaction rate constants for PCBs, PCDDs, and PCDFs
Environ. Sci. Technol., **1995** (29), 1591-1598
- [44]Larsen B.; Facchetti, S.
Use of supercritical fluid extraction in the analysis of polychlorinated dibenzodioxins and dibenzofurans
Fresenius Z. Anal. Chem., **1994** (348), 159-162
- [45]Lépine, F.; Milot, S.; Vincent, N.
Formation of toxic PCB congeners and PCB-solvent adducts in a sunlight irradiated cyclohexane solution of Aroclor 1254
Bull. Environ. Contam. Toxicol., **1992** (48), 152-156
- [46]Liu, Y.; Schwartz, J.; Cavallaro, C.L.
Catalytic dechlorination of polychlorinated biphenyls
Environ. Sci. Technol., **1995** (29), 836-840
- [47]Luijk, R.; Akkerman, D.M.; Slot, P.; Olie, K.; Kapteijn, F.
Mechanism of formation of PCDD/F in the catalyzed combustion of carbon
Environ. Sci. Technol., **1994** (28), 312-321
- [48]Maier, E.A.; Griepink, B.; Hirschberger, J.; Rymen, T.
Certification of the contents of five polychlorodibenzo-p-dioxins (D48, D54, D67, D70), and six polychlorodibenzo-furans (F83, F94, F114, F121, F124, F130) in a fly ash extract (CRM 429)
Fresenius J. Anal. Chem., **1994** (348), 23-30

-
- [49] Milligan, M.S.; Altwicker, E.R.
Formation of dioxins: competing rates between chemically similar precursors and de-novo-reaction
Chemosphere, **1993** (27); 301-307
- [50] Milligan, M.S.; Altwicker, E.R.
Mechanistic aspects of the de-novo-synthesis PCDD/F in fly ash from experiments using isotopically labeled reagents
Environ. Sci. Technol., **1995** (29), 1353-1358
- [51] Milligan, M.S.; Altwicker, E.R.
The oxidation of carbon in municipal solid waste fly ash
Chem. Phys. Processes Combust., **1991** (48),
- [52] Milligan, M.S.; Altwicker, E.R.
The relationship between de-novo-synthesis of PCDD/F and the low-temperature carbon gasification in fly ash
Environ. Sci. Technol., **1993** (27), 1595-1601
- [53] Morita, M.; Nakagawa, J.; Rappe, C.
Polychlorinated dibenzofuran (PCDF) formation from PCB mixture by heat and oxygen
Bull. Environ. Contam. Toxicol., **1978** (19), 665-670
- [54] Murphy, T.J.; Sweet, C.W.
Technical note: Contamination of teflon surfaces by PCBs in the atmosphere
Atmos. Environ., **1994** (28), 361-364
- [55] Nestruck, T.J.; Lamparski, L.L.; Stahl, R.H.
Synthesis and identification of the 22 tetrachlorodibenzo-p-dioxin isomers by HPLC and GC
Anal. Chem., **1979** (51), 2273-2281
- [56] Nonhebel, D.C.
Copper-catalyzed single-electron oxidations and reductions
Chem. Soc. (London) Spec. Publ., **1970** (24), 409ff
- [57] Olie, K.; Vermeulen, P.L.; Hutzinger, O.
Chlorodibenzo-p-dioxins and chlorodibenzo-p-furans are trace components of fly ash and flue gas of some municipal waste incinerators in the Netherlands
Chemosphere, **1977** (8), 455-459
- [58] Paasivirta, J.; Herzsuh, R.; et al.
Pyrolysis products of PCBs
Environmental Health Perspectives, **1985** (60), 269-278
- [59] Pitea, D.; Bonati, L.; Collina, E.; Cosentino, U.; Lasagni, M.; Moro, G.; Todeschini, R.
Chemometric approaches in environmental problems concerning PCDD and PCDF. Data interpretation and source correlation. Mechanisms of the formation and destruction in MSW combustion process
Fresenius J. Anal. Chem., **1994** (348), 111-120
- [60] Pyell, U.; Garrigues, P.
Clean-up by high-performance liquid chromatography of polychlorodibenzo-p-dioxins and polychlorodibenzofurans on a pyrenylethylsilica gel column
J. Chromatogr., **1994** (A 660), 223-229
- [61] Rappe, C.
Dioxin, patterns and source identification
Fresenius Z. Anal. Chem., **1994** (348), 63-75
- [62] Reimann, D.O.
Grenzen und Möglichkeiten der Rauchgasreinigung
BWK/TÜ/UMWELT-SPECIAL, **1993**, L27-L39
- [63] Richner, P.; Wunderli, S.
Differentiation between organic and inorganic chlorine by electrothermal vaporization inductively coupled plasma mass spectrometry: Application to the determination of polychlorinated biphenyls in waste oils
J. Anal. At. Spectrom., **1993** (8), 45-49
- [64] Roerden, O.; Reisinger, K.; Leymann, W.; Frischkorn, C.B.G.
A simple clean-up procedure for the quantitative determination of PCBs in complex materials
Fresenius Z. Anal. Chem., **1989** (334), 413-417
- [65] Rubey, W.A.; Dellinger, B.; Hall, D.L.; Mazer, S.L.
High-temperature gas-phase formation and destruction of polychlorinated dibenzofurans
Chemosphere, **1985** (14), 1483-1494

-
- [66] Rymen, T.; Belliaro, J.J.; Griepink, B.; Maier, E.A.; Mal, N.; Lindsey, A.S.
Reference materials for PCDD and PCDF analysis: Production and verification of the contents of twelve congeners in iso-octane reference solutions
Fresenius J. Anal. Chem., **1994** (348), 31-36
- [67] Sakai, S.; Hiraoka, M.; et al.
Formation and emission of non-ortho CBs and mono-ortho CBs in municipal waste incineration
Chemosphere, **1994** (29), 1979-1986
- [68] Schonenboom, M.H.; Tromp, P.C.; Olie, K.
The formation of coplanar PCBs, PCDDs and PCDFs in a fly ash model system
Chemosphere, **1995** (30), 1341-1349
- [69] Schoonenboom, M.H.; Olie, K.
Formation of PCDDs and PCDFs from anthracene and chloroanthracene in a model fly ash system
Environ. Sci. Technol., **1995** (29), 2005-2009
- [70] Schwarz, G.
Bildung und Verhalten von organischen Spurenstoffen auf Flugaschen der Müllverbrennung
Dissertation 1991, Universität Heidelberg
- [71] Schwarz, G.; Stieglitz, L.
Formation of organohalogen compounds in fly ash by metal-catalyzed oxidation of residual carbon
Chemosphere, **1992** (3), 277-282
- [72] Smith, L.M.; Stalling, D.L.; Johnson, J.L.
Determination of part-per-trillion levels of polychlorinated dibenzofurans and dioxins in environmental samples
Anal. Chem., **1984** (56), 1830-1842
- [73] Sommeling, P.M.; Mulder, P.; Louw, R.
Formation of PCDFs during chlorination and oxidation of chlorobenzene in chlorine/oxygen mixtures around 340 °C
Chemosphere, **1994** (29), 2015-2018
- [74] Stieglitz, L.; Eichberger, M.; Schleihauf, J.; Beck, J.; Zwick, G.; Will, R.
The oxidative degradation of carbon and its role in the de-novo-synthesis of organohalogen compounds in fly ash
Chemosphere, **1993** (27), 343-350
- [75] Stieglitz, L.; Vogg, H.
On formation conditions of PCDD/PCDF in fly ash from municipal waste incinerators
Chemosphere, **1987** (16), 1917-1922
- [76] Stieglitz, L.; Vogg, H.; Zwick, G.; Beck, J.; Bautz, H.
On the formation of organohalogen compounds from particulate carbon on fly ash
Chemosphere, **1991** (23), 1255-1264
- [77] Stieglitz, L.; Zwick, G.; Beck, J.; Bautz, H.; Roth, W.
Carbonaceous particles in fly ash - a source for the de-novo-synthesis of organochloro compounds
Chemosphere, **1989** (19), 283-290
- [78] Stieglitz, L.; Zwick, G.; Beck, J.; Bautz, H.; Roth, W.
The role of the particulate carbon in the de-novo-synthesis of PCDD/F in fly ash
Chemosphere, **1990** (20), 1953-1958
- [79] Stieglitz, L.; Zwick, G.; Beck, J.; Roth, W.; Vogg, H.
On the de-novo-synthesis of PCDD/F on fly ash of municipal waste incinerators
Chemosphere, **1989** (18), 1219-1226
- [80] Stieglitz, L.; Zwick, G.; Roth, W.
Investigation of different treatment techniques for PCDD/PCDF in fly ash
Chemosphere, **1986** (15), 1135-1140
- [81] Stieglitz, L.; Bautz, H.; Roth, W.; Zwick, G.
Investigation of precursor reactions in the de-novo-synthesis of PCDD/PCDF on fly ash
Poster at Dioxin '96 at Edmonton; Canada
- [82] Takasuga, T.; Ohi, E.; Inoue, T.
Complete isolation and determination of mono-ortho and non-ortho substituted PCBs and PCDDs/PCDFs by HPLC porous graphitic carbon with HRGC/HRMS
vom Autor gefaxter Artikel, **1993**

-
- [83] Venant, A.; Borrel, S.; Mallet, J.; van Neste, E.
Gel permeation chromatography as a method for the simultaneous clean-up of organochlorine, organophosphate and polychlorinated biphenyl residues in fat extracts
Analisis, 1989 (17), 64-66
- [84] Vogg, H.; Metzger, M.; Stieglitz, L.
Recent findings on the formation of PCDD/PCDF in municipal solid waste incineration
Waste management & research, 1987 (5), 285-294
- [85] Vogg, H.; Stieglitz, L.
Thermal behaviour of PCDD/PCDF in fly ash from municipal incinerators
Chemosphere, 1986 (15), 1373-1378
- [86] Wienecke, J.; Kruse, H.; Huckfeldt, U.; Eickhoff, W.; Wassermann, O.
Organic compounds in the flue gas of a hazardous waste incinerator
Chemosphere; 1995 (30), 907-913
- [87] Wiesner, J.
Wie verbreiten sich Dioxine?
Umweltmagazin, 1992, 58-59
- [88] Zebühr, Y.; Näf, C.; Bandh, C.; Broman, D.; Ishaq, R.; Pettersen, H.
An automated HPLC separation method with two coupled columns for the analysis of PCDD/Fs, PCBs and PACs
Chemosphere, 1993 (27), 1211-1219
- [89] Zoller, W.; Ballschmiter, K.
Formation of polychlorinated dibenzodioxins and dibenzofurans by heating chlorophenols and chlorophenates at various temperatures
Fresenius Z. Anal. Chem., 1986 (323), 19-23

7. Anhang

7.1 Abkürzungen

EPA	Environmental Protection Agency (Umweltbehörde USA)
FA	Flugasche
H6CDD	Hexachlordibenzodioxin
H7CDD	Heptachlordibenzodioxin
HRGC-HRMS	High Resolution Gaschromatography - High Resolution Mass Spectroscopy
MM	Modellmischung
MSD	Massenselektiver Detektor
O8CDD	Octachlordibenzodioxin
P5CDD	Pentachlordibenzodioxin
PCB	Polychlorierte Biphenyle
PCBz	Polychlorierte Benzole
PCDD	Polychlorierte Dibenzodioxine
PCDF	Polychlorierte Dibenzofurane
PCPh	Polychlorierte Phenole
ROX	Residual Organic Halogen
SIM	Selective Ion Mode
T4CDD	Tetrachlordibenzodioxin
TOC	Total Organic Carbon
XAD	Bezeichnung für ein Adsorberharz auf Polystyrolbasis (Firma SERVA)

7.2 Tabellen

	250°C		300°C		350°C		400°C	
	ng/gFA	pmol/gFA	ng/gFA	pmol/gFA	ng/gFA	pmol/gFA	ng/gFA	pmol/gFA
MonoCB	2	8	205	1088	0	0	0	0
DiCB	6	27	245	1096	337	1509	113	505
TriCB	19	72	291	1131	202	783	73	285
TetraCB	22	77	381	1305	376	1288	174	594
PentaCB	12	36	378	1158	139	427	79	243
HexaCB	13	36	174	482	53	148	60	166
HeptaCB	3	7	60	152	22	56	12	31
OctaCB	5	12	21	48	2	4	0	0
NonaCB	0	0	6	12	5	10	0	0
DecaCB	1	3	2	5	10	20	5	10
Summe der PCB	83	278	1763	6478	1145	4244	516	1834
TetraCDD	2	6	298	925	182	565	49	151
PentaCDD	3	8	585	1641	251	704	63	176
HexaCDD	5	13	441	1128	115	295	45	114
HeptaCDD	6	14	230	540	47	111	14	33
OctaCDD	9	20	43	94	16	35	6	12
Summe der PCDD	25	61	1597	4329	611	1710	175	486
TetraCDF	9	29	1730	5653	1442	4711	1015	3318
PentaCDF	14	41	1586	4659	938	2755	712	2091
HexaCDF	11	29	854	2279	368	982	435	1159
HeptaCDF	11	27	270	660	100	244	111	272
OctaCDF	13	29	11	24	12	27	7	16
Summe der PCDF	58	156	4451	13275	2859	8719	2280	6856
	ng/gFA	nmol/gFA	ng/gFA	nmol/gFA	ng/gFA	nmol/gFA	ng/gFA	nmol/gFA
Dichlorbz	93	0,6	17492	119	18497	126	17025	116
Trichlorbz	48	0,3	33451	184	16195	89	17701	98
Tetrachlorbz	646	3	14301	66	15380	71	10028	46
Pentachlorbz	65	0,3	3230	13	1034	4	2791	11
Hexachlorbz	12	0	1420	5	962	3	1309	5
Summe der Chlorbenzole	865	4,2	69894	387	52068	294	48854	276

Tab. 7.1: Konzentrationen der untersuchten chlororganischen Verbindungen in thermischen Experimenten mit Flugasche mit synthetischer Luft bei verschiedenen Temperaturen. Die Werte sind Summen aus den Konzentrationen in der Flugasche und dem zugehörigen XAD-Harz.

	250°C		300°C		350°C		400°C	
	ng/gFA	pmol/gFA	ng/gFA	pmol/gFA	ng/gFA	pmol/gFA	ng/gFA	pmol/gFA
MonoCB	2	11	32	170	104	551	0	0
DiCB	5	22	23	104	26	116	3	15
TriCB	14	54	42	162	47	182	35	134
TetraCB	15	51	72	246	127	434	53	182
PentaCB	11	34	28	86	50	152	23	70
HexaCB	9	25	19	53	44	122	21	57
HeptaCB	3	8	0	0	11	27	3	9
OctaCB	3	7	0	0	0	0	0	0
NonaCB	0	0	0	0	0	0	0	0
DecaCB	1	2	0	0	3	7	0	0
Summe der PCB	63	214	216	821	411	1591	138	467
TetraCDD	4	12	2	6	3	9	5	15
PentaCDD	2	6	2	6	2	5	0	1
HexaCDD	2	5	2	5	2	4	0	1
HeptaCDD	2	5	1	2	2	5	4	9
OctaCDD	1	2	1	2	1	3	5	10
Summe der PCDD	11	30	8	21	10	26	14	35
TetraCDF	3	10	2	7	1	2	4	12
PentaCDF	1	3	1	3	1	3	3	9
HexaCDF	2	5	1	3	1	4	3	7
HeptaCDF	7	17	6	15	5	11	10	24
OctaCDF	0	0	0	0	0	0	0	0
Summe der PCDF	13	35	10	28	8	21	19	52
Dichlorbz	71	483	1328	9035	987	6713	825	5609
Trichlorbz	27	149	654	3604	165	908	140	773
Tetrachlorbz	336	1556	184	852	12	55	20	92
Pentachlorbz	34	136	16	64	5	21	15	61
Hexachlorbz	7	25	5	17	4	13	15	51
Summe der Chlorbenzole	475	2349	2187	13574	1172	7710	1015	6588

Tab. 7.2: Konzentrationen der untersuchten chlororganischen Verbindungen in thermischen Experimenten mit Flugasche unter Inertatmosphäre bei verschiedenen Temperaturen. Die Werte sind Summen aus den Konzentrationen in der Flugasche und dem zugehörigen XAD-Harz.

	250°C		300°C		350°C		400°C	
	ng/gFA	pmol/gFA	ng/gFA	pmol/gFA	ng/gFA	pmol/gFA	ng/gFA	pmol/gFA
MonoCB	0	0	77	408	0	0	0	0
DiCB	3	15	86	385	278	1246	155	696
TriCB	27	105	51	198	207	804	58	226
TetraCB	104	355	122	418	511	1751	150	513
PentaCB	79	242	55	168	222	680	90	276
HexaCB	73	202	50	139	160	442	55	153
HeptaCB	0	0	23	58	137	346	16	40
OctaCB	0	0	162	377	1	1	0	0
NonaCB	299	643	315	679	7	16	0	0
DecaCB	2711	5436	1245	2497	6	12	4	8
Summe der PCB	3295	6998	2186	5327	1529	5300	529	1913
TetraCDD	0	0	262	814	64	198	43	132
PentaCDD	0	0	465	1304	64	180	38	106
HexaCDD	0	0	437	1118	25	64	20	51
HeptaCDD	0	0	156	366	18	42	8	19
OctaCDD	0	0	45	98	6	12	3	6
Summe der PCDD	0	0	1365	3701	176	496	111	314
TetraCDF	0	0	1605	5245	1127	3685	820	2679
PentaCDF	0	0	1373	4034	389	1142	416	1223
HexaCDF	6	16	837	2232	140	374	221	589
HeptaCDF	0	0	182	445	33	82	58	141
OctaCDF	5	10	9	19	3	6	2	4
Summe der PCDF	11	26	4006	11975	1692	5289	1517	4636
Dichlorbz	407	2771	15978	108696	17422	118518	15235	103639
Trichlorbz	3	19	31160	171726	18170	100140	14276	78677
Tetrachlorbz	32	150	14173	65649	16875	78164	8340	38632
Pentachlorbz	78	311	2804	11201	1325	5295	2674	10680
Hexachlorbz	19	68	1313	4611	1575	5529	1021	3586
Summe der Chlorbenzole	539	3319	65428	361883	55367	307646	41546	235214
Dichlorph	50	304	564	3462	916	5617	685	4204
Trichlorph	39	195	878	4445	1154	5844	516	2612
Tetrachlorph	2	7	438	1889	528	2275	174	751
Pentachlorph	7	28	143	537	155	583	27	101
Summe der Chlorphenole	97	534	2023	10333	2752	14319	1402	7668

Tab. 7.3: Konzentrationen der untersuchten chlororganischen Verbindungen in thermischen Experimenten mit Flugasche, die mit Decachlorbiphenyl dotiert war, bei verschiedenen Temperaturen. Die Werte sind Summen aus den Konzentrationen in der Flugasche und dem zugehörigen XAD-Harz.

	300°C		350°C		400°C	
	ng/gFA	pmol/gFA	ng/gFA	pmol/gFA	ng/gFA	pmol/gFA
MonoCB	0	0	104	550	110	584
DiCB	31	139	28	127	42	187
TriCB	59	228	43	165	80	310
TetraCB	163	559	146	499	175	600
PentaCB	114	349	53	162	46	141
HexaCB	74	206	54	150	40	112
HeptaCB	37	93	13	32	10	24
OctaCB	21	49	0	0	0	0
NonaCB	6	13	0	0	0	0
DecaCB	10	20	0	0	0	0
Summe der PCB	515	1655	440	1687	503	1958
TetraCDD	2	8	8	24	4	12
PentaCDD	3	8	2	6	2	4
HexaCDD	2	4	1	2	0	1
HeptaCDD	2	4	4	8	3	8
OctaCDD	1	2	1	3	1	2
Summe der PCDD	9	26	15	43	10	28
TetraCDF	48	156	11	37	9	30
PentaCDF	23	67	14	41	7	22
HexaCDF	14	36	34	91	2	5
HeptaCDF	5	12	6	16	10	25
OctaCDF	0	0	1	2	3	8
Summe der PCDF	89	271	67	186	32	90
Dichlorbz	1088	7403	1298	8832	186	1265
Trichlorbz	504	2776	286	1576	25	138
Tetrachlorbz	323	1495	41	192	6	28
Pentachlorbz	24	98	5	20	2	8
Hexachlorbz	3	12	4	14	2	6
Summe der Chlorbenzole	1942	11784	1634	10634	221	1445
Dichlorph	206	1264	23	140	3	15
Trichlorph	357	1809	29	148	6	28
Tetrachlorph	163	704	0	0	0	0
Pentachlorph	29	108	426	1598	20	76
Summe der Chlorphenole	755	3885	478	1886	29	119

Tab. 7.4: Konzentrationen der untersuchten chlororganischen Verbindungen in thermischen Experimenten mit Flugasche, die mit Decachlorbiphenyl dotiert war, bei verschiedenen Temperaturen unter Inertatmosphäre. Die Werte sind Summen aus den Konzentrationen in der Flugasche und dem zugehörigen XAD-Harz.

	dotiert mit PCB 167		dotiert mit PCB 169	
	ng/gFA	pmol/gFA	ng/gFA	pmol/gFA
MonoCB	178	1002	179	947
DiCB	213	964	202	905
TriCB	305	1185	240	931
TetraCB	457	1564	515	1765
PentaCB	461	1412	553	1693
HexaCB	1394	3863	1171	3246
HeptaCB	251	635	122	309
OctaCB	26	61	25	58
NonaCB	5	11	5	10
DecaCB	1	3	1	2
Summe der PCB	3291	10700	3013	9866
TetraCDD	331	1029	325	1009
PentaCDD	641	1798	566	1589
HexaCDD	502	1283	488	1249
HeptaCDD	175	412	174	409
OctaCDD	49	107	41	90
Summe der PCDD	1698	4629	1594	4346
TetraCDF	2173	7100	2159	7055
PentaCDF	1878	5517	1740	5112
HexaCDF	1066	2842	990	2642
HeptaCDF	204	497	220	537
OctaCDF	13	29	9	19
Summe der PCDF	5334	15985	5118	15365
Dichlorbz	16182	110083	20652	140493
Trichlorbz	33817	186373	38141	210199
Tetrachlorbz	14821	68653	22966	106379
Pentachlorbz	3065	12242	4023	16069
Hexachlorbz	1345	4723	1294	4545
Summe der Chlorbenzole	69230	382074	87076	477685
Dichlorph	553	3392	1166	7154
Trichlorph	681	3448	10093	51114
Tetrachlorph	251	1082	2754	11876
Pentachlorph	111	417	138	517
Summe der Chlorphenole	1596	8339	14151	70661

Tab. 7.5: Konzentrationen der untersuchten chlororganischen Verbindungen aus Experimenten mit Flugascheprobe, die mit zwei verschiedenen Hexachlorbiphenylen dotiert waren. Die thermische Behandlung erfolgte 2 h bei 300°C. Die Werte stellen Summen aus den auf den Flugascheprobe und den auf den zugehörigen XAD-Harzen gefundenen Konzentrationen dar.

	250°C		300°C		350°C		400°C	
	ng/g	pmol/g	ng/g	pmol/g	ng/g	pmol/g	ng/g	pmol/g
MonoCB	0	0	0	0	0	0	0	0
DiCB	1	3	3	10	0	0	0	0
TriCB	77	299	169	656	213	1310	178	2098
TetraCB	119	409	322	1103	389	1873	291	2684
PentaCB	76	234	154	472	190	807	153	1131
HexaCB	4407	12211	6003	16633	5632	16044	3577	26605
HeptaCB	25	61	47	117	442	1126	413	2620
OctaCB	0	0	0	0	22	50	34	182
NonaCB	0	0	0	0	0	0	3	12
DecaCB	0	0	0	0	0	0	0	0
Summe PCB	4705	13218	6698	18991	6888	21211	4649	35331
TetraCDF	0	0	29	94	87	284	31	100
PentaCDF	12	35	60	177	89	261	43	126
HexaCDF	46	124	650	1733	4401	11739	76	203
HeptaCDF	0	0	148	361	435	1063	147	360
OctaCDF	0	0	17	39	37	84	0	0
Summe der PCDF	58	160	904	2405	5049	13432	297	789
Dichlorbz	108	738	185	1257	574	3902	1542	10489
Trichlorbz	40	218	255	1404	1349	7434	2671	14722
Tetrachlorbz	31	144	318	1471	1331	6167	2050	9496
Pentachlorbz	21	82	212	846	872	3483	1154	4609
Hexachlorbz	18	63	75	262	438	1539	499	1751
Summe der Chlorbenzole	218	1246	1045	5241	4564	22525	7916	41067
Dichlorph	871	5342	494	3032	575	3530	259	1587
Trichlorph	400	2026	498	2523	576	2915	382	1935
Tetrachlorph	0	0	4	18	0	0	0	0
Pentachlorph	111	415	42	157	206	772	89	336
Summe der Chlorphenole	1382	7783	1038	5730	1357	7217	730	3858

Tab. 7.6: Konzentrationen der untersuchten chlororganischen Verbindungen in Experimenten mit einer Modellmischung, die mit einem Hexachlorbiphenyl (PCB 167) dotiert war. Die Werte sind Summen aus den auf der Modellmischung und dem jeweiligen XAD-Harz gefundenen Anteilen. PCDD konnten in diesen Versuchen keine gefunden werden.

MM	250°C		300°C		350°C		400°C	
	ng/g	pmol/g	ng/g	pmol/g	ng/g	pmol/g	ng/g	pmol/g
MonoCB	0	0	0	0	0	0	0	0
DiCB	0	0	2	7	0	0	0	0
TriCB	35	135	32	126	43	648	53	207
TetraCB	55	189	53	183	65	765	87	297
PentaCB	26	80	38	117	36	337	49	150
HexaCB	3803	10538	1068	2959	89	685	176	489
HeptaCB	5	12	27	68	2	14	6	15
OctaCB	0	0	0	0	0	0	0	0
NonaCB	0	0	0	0	0	0	0	0
DecaCB	0	0	0	0	0	0	0	0
Summe PCB	3924	10952	1220	3460	235	2449	371	1158
XAD	250°C		300°C		350°C		400°C	
	ng/g	pmol/g	ng/g	pmol/g	ng/g	pmol/g	ng/g	pmol/g
MonoCB	0	0	0	0	0	0	0	0
DiCB	1	3	1	3	0	0	0	0
TriCB	42	164	137	530	170	661	125	1892
TetraCB	64	220	269	920	324	1109	204	2387
PentaCB	50	155	116	355	154	470	104	980
HexaCB	604	1674	4935	13674	5543	15359	3401	26116
HeptaCB	20	49	20	49	440	1112	407	2604
OctaCB	0	0	0	0	22	50	34	182
NonaCB	0	0	0	0	0	0	3	12
DecaCB	0	0	0	0	0	0	0	0
Summe PCB	781	2266	5478	15532	6653	18762	4278	34174

Tab. 7.7: Konzentrationen der PCB in Experimenten mit einer Modellmischung, die mit einem Hexachlorbiphenyl dotiert war (PCB 167). Der obere Teil der Tabelle zeigt die auf der Modellmischung (MM) gefundenen Konzentrationen, der untere Teil die auf dem zugehörigen XAD-Harz gefundenen.

	0,5h		1h		2h		4h	
	ng/g	pmol/g	ng/g	pmol/g	ng/g	pmol/g	ng/g	pmol/g
MonoCB	0	0	0	0	0	0	0	0
DiCB	0	0	0	0	2	10	0	0
TriCB	129	502	161	627	169	656	189	735
TetraCB	232	795	312	1069	322	1103	312	1067
PentaCB	110	336	146	448	154	472	144	440
HexaCB	6041	16739	5734	15890	6003	16633	7641	21174
HeptaCB	51	130	111	282	46	117	91	231
OctaCB	0	0	0	0	0	0	0	0
NonaCB	0	0	0	0	0	0	0	0
DecaCB	0	0	0	0	0	0	0	0
Summe PCB	6563	18503	6464	18316	6696	18991	8377	23648
TetraCDF	0	0	30	99	29	94	19	62
PentaCDF	15	45	57	167	60	177	35	103
HexaCDF	113	302	1839	4906	650	1733	272	726
Hepta CDF	47	115	176	431	148	361	122	297
OctaCDF	0	0	0	0	17	39	20	46
Summe der PCDF	175	462	2102	5602	904	2405	468	1235
Dichlorbz	85	576	205	1395	185	1257	492	3345
Trichlorbz	78	429	229	1262	255	1404	597	3292
Tetrachlorbz	121	562	263	1216	318	1471	590	2734
Pentachlorbz	141	564	228	910	212	846	485	1937
Hexachlorbz	79	277	113	397	75	262	153	538
Summe der Chlorbenzole	504	2408	1038	5179	1045	5241	2317	11846
Dichlorph	1647	10104	739	4535	494	3032	1092	6698
Trichlorph	287	1456	393	1990	498	2523	628	3182
Tetrachlorph	0	0	0	0	4	18	0	0
Pentachlorph	135	507	116	435	42	157	113	423
Summe der Chlorphenole	2069	12067	1248	6960	1038	5730	1833	10304

Tab. 7.8: Konzentrationen der untersuchten chlororganischen Verbindungen in Experimenten mit einer Modellmischung, die mit einem Hexachlorbiphenyl (PCB 167) dotiert war. Die Werte stellen Summen der aus den auf der Modellmischung und dem zugehörigen XAD-Harz gefundenen Anteilen dar. Die Reaktionstemperatur lag bei 300°C.

MM	0,5h		1h		2h		4h	
	ng/g	pmol/g	ng/g	pmol/g	ng/g	pmol/g	ng/g	pmol/g
MonoCB	0	0	0	0	0	0	0	0
DiCB	0	0	0	0	2	7	0	0
TriCB	27	103	35	137	32	126	20	79
TetraCB	40	136	57	196	53	183	31	106
PentaCB	23	71	34	104	38	117	32	99
HexaCB	2822	7819	1731	4797	1068	2959	692	1918
HeptaCB	32	82	47	119	27	68	25	64
OctaCB	0	0	0	0	0	0	0	0
NonaCB	0	0	0	0	0	0	0	0
DecaCB	0	0	0	0	0	0	0	0
Summe PCB	2944	8212	1904	5353	1220	3460	800	2266
XAD	0,5h		1h		2h		4h	
	ng/g	pmol/g	ng/g	pmol/g	ng/g	pmol/g	ng/g	pmol/g
MonoCB	0	0	0	0	0	0	0	0
DiCB	0	0	0	0	1	3	0	0
TriCB	103	399	126	490	137	530	169	657
TetraCB	192	659	255	873	269	920	281	961
PentaCB	87	265	112	344	116	355	111	341
HexaCB	3219	8920	4003	11093	4935	13674	6949	19256
HeptaCB	19	48	64	163	19	49	66	167
OctaCB	0	0	0	0	0	0	0	0
NonaCB	0	0	0	0	0	0	0	0
DecaCB	0	0	0	0	0	0	0	0
Summe PCB	3620	10291	4560	12962	5477	15532	7576	21382

Tab. 7.9: Konzentrationen der PCB in Experimenten mit einer Modellmischung, die mit einem Hexachlorbiphenyl dotiert war (PCB 167). Der obere Teil der Tabelle zeigt die auf der Modellmischung (MM) gefundenen Konzentrationen, der untere Teil die auf dem zugehörigen XAD-Harz gefundenen. Die Reaktionstemperatur betrug 300°C.