

Forschungszentrum Karlsruhe
Technik und Umwelt

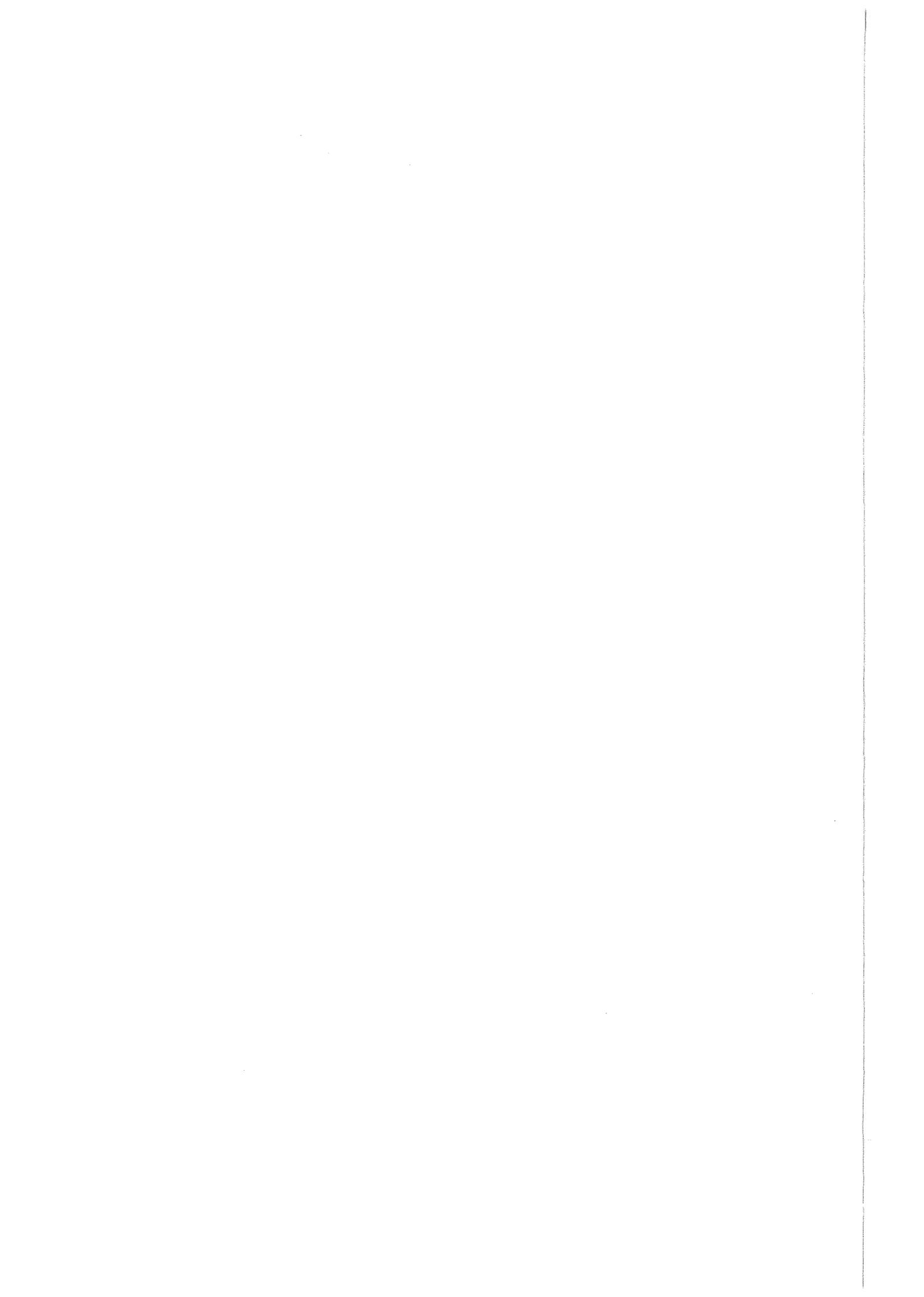
Wissenschaftliche Berichte
FZKA 6159

**Umsetzung von
Kohlenwasserstoffen an
Flugaschen unter besonderer
Berücksichtigung der
Bildung von aromatischen
Chlorverbindungen**

P. Jiménez Leal

Institut für Technische Chemie
Projekt Schadstoff- und Abfallarme Verfahren

August 1998



Forschungszentrum Karlsruhe

Technik und Umwelt

Wissenschaftliche Berichte

FZKA 6159

**Umsetzung von Kohlenwasserstoffen an Flugaschen
unter besonderer Berücksichtigung
der Bildung von aromatischen Chlorverbindungen**

Patricia Jiménez Leal

**Institut für Technische Chemie
Projekt Schadstoff- und Abfallarme Verfahren**

**Von der Fakultät für Chemie der Universität Heidelberg
genehmigte Dissertation**

**Forschungszentrum Karlsruhe GmbH, Karlsruhe
1998**

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

Kurzfassung

Umsetzung von Kohlenwasserstoffen an Flugaschen unter besonderer Berücksichtigung der Bildung von aromatischen Chlorverbindungen

Die vorliegende Arbeit beschäftigt sich mit der Bildung chlorierter organischer Verbindungen, insbesondere polychlorierter Dibenzodioxine (PCDD) und Dibenzofurane (PCDF) bei katalytischen Reaktionen auf Flugaschen in Müllverbrennungsanlagen. Untersucht wurde die Bildung dieser Schadstoffe bei der *de-novo*-Synthese (Neubildung aus Restkohlenstoff, anorganischem Chlorid und Sauerstoff), sowie aus verschiedenen Vorläuferverbindungen (n-Hexan, Naphthalin, Benzol, Toluol, Benzaldehyd, 2-Chlorphenol und Fluoren) auf Flugaschen und Modellflugaschen.

Die Ergebnisse haben gezeigt, daß in Müllverbrennungsanlagen PCDD/F sowohl aus dem Restkohlenstoff als auch aus Vorläuferverbindungen gebildet werden können. Unter den untersuchten Vorläuferverbindungen zeigten Benzaldehyd und 2-Chlorphenol die höchste Umsetzung in PCDD. Bezüglich der Bildung von PCDF wurden bei Fluoren die höchste Ausbeute gefunden.

Es konnte gezeigt werden, daß die Bildungswege von PCDD und PCDF sich deutlich voneinander unterscheiden. Polychlorierte Dibenzodioxine entstehen teilweise bei Reaktionen zwischen C_6 -Vorläuferverbindungen, insbesondere bei Kondensationsreaktionen zwischen Chlorphenolen. Solche Reaktionen zwischen C_6 -Vorläuferverbindungen spielen bei der Bildung von PCDF hingegen keine bedeutende Rolle. Diese Substanzen entstehen aus Teilen der Makrostruktur des Restkohlenstoffs der Flugasche bzw. aus Vorläuferverbindungen, bei denen zwei C-C verknüpfte Phenylringe vorhanden sind.

Abstract

Reaction of Hydrocarbons on Fly Ash with Special Consideration of the Formation of Aromatic Chlorinated Compounds

This paper deals with the formation of chlorinated organic compounds, especially of polychlorinated dibenzodioxins (PCDD) and dibenzofurans (PCDF), in catalytic reactions on fly ash in incineration plants. The formation of these toxic compounds via *de-novo*-synthesis (formation from residual carbon, inorganic chloride and oxygen) and from several precursors (n-hexan, naphthaline, benzene, toluene, benzaldehyde, 2-chlorophenol and fluorene) on fly ash and model fly ash was investigated.

The results show that in incineration plants PCDD/F can be formed *de-novo* as well as from precursors. The most efficient precursors of PCDD were benzaldehyde and 2-chlorophenol. The highest yield of PCDF were found for fluorene.

The pathways of the formation of PCDD and PCDF are different. Polychlorinated dibenzodioxins are partly formed by reactions between C₆-precursors, especially by condensation of chlorophenols. Such reactions between C₆-precursors do not play an important role in the formation of PCDF. This compounds are formed from structures of the residual carbon of the fly ash or from precursors which have two benzene rings bounded.

Inhaltsverzeichnis

1 Einleitung	1
2 Theoretischer Teil	3
2.1 Bildung aus Vorläuferverbindungen	4
2.1.1 Bildung von PCDD aus Chlorphenolen	5
2.1.2 Bildung von PCDF	6
2.2 Die <i>de novo</i> -Synthese	7
2.3 Die katalytische Oxidation des makromolekularen Kohlenstoffs	8
2.4 Chlorierungsreaktionen auf Flugaschen	9
2.5 Der Zusammenhang zwischen der <i>de-novo</i> -Synthese und der Bildung aus Vorläuferverbindungen	10
3 Experimentelles	11
3.1 Charakterisierung der Flugasche aus der MVA Göppingen	11
3.2 Vorbehandlung der Flugaschen und Herstellung der Modellflugaschen	12
3.2.1 Flugasche Göppingen	12
3.2.2 Modellflugasche A	12
3.2.3 Modellflugasche B	12
3.3 Apparatur für die thermischen Versuche	13
3.3.1 Apparatur mit Dosimat als Dosiereinheit	13
3.3.2 Apparatur mit Diffusionszelle als Dosiereinheit	14
3.4 Versuchsdurchführung	15
4 Analytik	17
4.1 Bestimmung der Konzentration organischer Verbindungen in der Gasphase	17
4.1.1 Bestimmung der Konzentration flüchtiger Verbindungen	17
4.1.2 Bestimmung der Konzentration schwerflüchtiger Verbindungen	18
4.1.3 Gaschromatographie	19
4.2 Quantifizierung der Produkte aus den thermischen Versuchen	19
4.2.1 Auswahl und Zugabe interner Standards	20
4.2.1.1 Proben aus Versuchen in Abwesenheit von ¹³ C-Kohlenstoff	20
4.2.1.2 Proben aus Versuchen mit ¹³ C-Kohlenstoff	21
4.2.2 Extraktion der festen Proben	21
4.2.3 Phenolabtrennung	21
4.2.4 Reinigung und Fraktionierung der Proben	22
4.2.4.1 Reinigung der Phenolproben	22
4.2.4.2 Reinigung der Benzol- und PCDD/F-Proben	22
4.2.4.3 Reinigung der Naphthalin-Proben	23

4.2.5 Aufkonzentrierung der Proben und Zugabe von Ausbeutestandards	23
4.2.5.1 Phenol- und Benzol-Proben	23
4.2.5.2 PCDD/F-Proben	24
4.2.5.3 Naphthalin-Proben	24
4.2.6 Identifizierung und Quantifizierung der Verbindungen mittels GC/MS	24
4.2.6.1 Säulen- und Geräteparameter	26
4.3 TIC-Messungen	27
5 Ergebnisse und Diskussion	28
5.1 Reaktion von Toluol mit der Flugasche Göppingen	28
5.1.1 Zusammenfassung	35
5.2 Reaktion von Toluol mit Modellflugaschen	37
5.2.1 Reaktion von Toluol mit einer Modellflugasche ohne Kohlenstoff	37
5.2.2 Reaktion von Toluol mit einer Modellflugasche mit ¹³ C-Kohlenstoff: Temperaturabhängigkeit	38
5.2.2.1 Chlorierungsgrade der Produkte	46
5.2.2.2 Isomerenmuster und Bildungswege der Produkte	47
5.2.3 Reaktion von Toluol mit einer Modellflugasche mit ¹³ C-Kohlenstoff: Abhängigkeit von der Toluolkonzentration	55
5.2.4 Zusammenfassung	56
5.3 Reaktion von Benzaldehyd mit Modellflugaschen	58
5.3.1 Reaktion von Benzaldehyd mit einer Modellflugasche ohne Kohlenstoff.....	59
5.3.1.1 Bildung chlorierter Benzole	60
5.3.1.2 Bildung chlorierter Phenole	60
5.3.1.3 Bildung von PCDD	61
5.3.2 Reaktion von Benzaldehyd mit einer Modellflugasche mit ¹³ C-Kohlenstoff...62	
5.3.2.1 Chlorierungsgrade der Produkte	64
5.3.2.2 Isomerenmuster der chlorierten Benzole	65
5.3.2.3 Isomerenmuster der chlorierten Phenole	66
5.3.2.4 Isomerenmuster der PCDD	67
5.3.2.5 Isomerenmuster der PCDF	68
5.3.3 Einfluß von partikulärem Kohlenstoff auf die Reaktion von Benzaldehyd.....	70
5.3.4 Zusammenfassung	70
5.4 Reaktion von Benzol mit Modellflugaschen	72
5.4.1 Reaktion von Benzol mit einer Modellflugasche ohne Kohlenstoff	72
5.4.2 Reaktion von Benzol mit einer Modellflugasche mit ¹³ C-Kohlenstoff	73
5.4.2.1 Bildung chlorierter Benzole	74
5.4.2.2 Bildung von PCPh und PCDD/F	76
5.4.3 Zusammenfassung	77
5.5 Reaktion von 2-Chlorphenol mit einer Modellflugasche mit ¹³ C-Kohlenstoff.....	78
5.5.1 Chlorierungsgrade der Produkte	80
5.5.2 Bildung chlorierter Benzole	80
5.5.3 Bildung chlorierter Phenole	82

5.5.4 Bildung von PCDD	84
5.5.5 Bildung von PCDF	85
5.5.5 Zusammenfassung	86
5.6 Reaktion von Benzol und 2-Chorphenol mit einer Modellflugasche ohne Kohlenstoff	87
5.7 Reaktion von Naphthalin mit einer Modellflugasche ohne Kohlenstoff	88
5.7.1 Bildung chlorierter Benzole	88
5.7.2 Bildung chlorierter Phenole	90
5.7.3 Bildung chlorierter Naphthaline	91
5.7.4 Zusammenfassung	94
5.8 Reaktion von Fluoren mit Modellflugaschen	95
5.8.1 Reaktion von gasförmigem Fluoren mit einer Modellflugasche ohne Kohlenstoff.....	95
5.8.2 Reaktion von Fluoren mit einer Modellflugasche mit ¹³ C-Kohlenstoff	96
5.8.2.1 Chlorierungsgrade der Produkte	96
5.8.2.2 Bildung chlorierter Benzole	98
5.8.2.3 Bildung von PCPh und PCDD	100
5.8.2.4 Bildung von PCDD/F	100
5.8.3 Zusammenfassung	103
5.9 Reaktion von n-Hexan mit Modellflugaschen	105
5.9.1 Bildung chlorierter Benzole	106
5.9.2 Bildung von PCPh und PCDD/F	107
5.9.3 Zusammenfassung	108
5.10 Vergleich zwischen der Bildung von PCBz, PCPh und PCDD/F aus den verschiedenen Vorläuferverbindungen	109
5.11 Einfluß von gasförmigen Vorläuferverbindungen auf die Bildung von PCBz, PCPh und PCDD/F aus makromolekularem Kohlenstoff	111
6 Zusammenfassung	113
7 Literaturverzeichnis	117
8 Anhang	123
Anhang I: Tabellen	123
Anhang II: Chromatogramme	132
Anhang II: Abkürzungen	133

1 Einleitung und Problemstellung

In den 70er Jahren wurde die Öffentlichkeit durch verschiedene Chemieunfälle, unter anderem durch den in die Schlagzeilen geratenen Seveso-Unfall¹, immer mehr auf die Toxizität und das Gefährdungspotential der polychlorierten Dibenz-p-dioxine (PCDD) und Dibenzofurane (PCDF) aufmerksam. Mit der Entdeckung dieser Verbindungsklassen in den Abgasen von Müllverbrennungsanlagen (MVA)^{2,3} erreichte die Problematik der PCDD/F ganz neue Dimensionen. Aus einem lokal begrenzten Ereignis entstand ein breites und ernstes Problem: die Freisetzung dieser Schadstoffe in die Umwelt wurde als allgegenwärtiger Prozeß erkannt. Daraufhin begannen die ersten Untersuchungen mit dem Ziel, die PCDD/F-Emission zu vermindern. Das Interesse an der Forschung zur Abfallverbrennung stieg sprunghaft, als in der Bundesrepublik Deutschland vom Gesetzgeber ein Grenzwert (0,1 ng TE/m³) für die Konzentration der PCDD/F in den Abgasen von MVA festgesetzt wurde. Die Einhaltung dieses Grenzwertes gelang durch Verwendung von Filtertechniken und anderen Sekundärmaßnahmen, wie die katalytische und nicht katalytische Zerstörung chlororganischer Spurenstoffen. Aufgrund dringend erforderlicher Kostenreduzierung versucht man heute, diese technischen Minderungsmaßnahmen zu umgehen. Anstelle der PCDD-Beseitigung besteht die neue Strategie darin, die Entstehung dieser Schadstoffen zu vermeiden. Dazu ist allerdings ein intensives Studium der Bildungsmechanismen der PCDD/F in MVA notwendig.

Gestützt durch zahlreiche Laboruntersuchungen werden zur Zeit zwei Theorien diskutiert, welche die katalytische Bildung der PCDD/F in/auf Flugaschen von MVA erklären. Einerseits werden heterogene Gas-Feststoff-Reaktionen postuliert, bei denen einige der in der Gasphase enthaltenen Vorläuferverbindungen -z.B. chlorierte Phenole, Benzole, Biphenyle- auf der Oberfläche der Flugasche katalytisch zu PCDD/F reagieren. Andererseits erfolgt die Bildung chlorierter Organoverbindungen, insbesondere PCDD/F, nach der so genannten *de-novo*-Synthese aus Kohlenstoffpartikeln der Flugasche, Sauerstoff und anorganischem Chlorid in Gegenwart von Metallverbindungen, insbesondere CuCl₂ und FeCl₃.

Eine intensiv diskutierte Frage ist, welcher dieser beiden Bildungswege -aus Vorläuferverbindungen oder aus makromolekularem Kohlenstoff- für die Entstehung chlorierter Organoverbindungen in MVA verantwortlich ist. Hierbei stellt sich die Frage, ob in der Realität entweder der eine oder der andere Bildungsweg oder beide Vorgänge stattfinden. Ebenfalls ungewiß ist, ob es sich bei der Bildung aus Vorläuferverbindungen und bei der *de-novo*-Synthese um völlig getrennte chemische Prozesse handelt oder ob sie gemeinsame Schritte besitzen. In dieser Hinsicht wäre es z.B. möglich, daß aus makromolekularem Kohlenstoff durch die *de-novo*-Synthese Vorläuferverbindungen gebildet und in die Gasphase freigesetzt werden. Diese können anschließend weiter zu PCDD/F reagieren.

Mit der Aufklärung dieser Fragen beschäftigt sich die vorliegende Arbeit. Als Ziel wurde die Untersuchung und der Vergleich beider Bildungswege gesetzt. Hierbei sollen thermische Experimente durchgeführt werden, bei denen verschiedene organische Substanzen in der Gasphase -als potentielle Vorläuferverbindungen- mit Flugaschen umgesetzt werden.

Insbesondere organische Substanzen, die in den Abgasen von Müllverbrennungsanlagen enthalten sind, kommen als potentielle Vorläuferverbindungen in Frage. Für eine vollständige Untersuchung soll möglichst ein breites Spektrum an Substanzklassen nach ihrer möglichen Umsetzung in chlorierte Organoverbindungen, insbesondere PCDD/F, überprüft werden. Zur Umsetzung mit der Flugasche werden jeweils Einzelsubstanzen stellvertretend für je eine Substanzklasse gewählt: n-Hexan -für Aliphaten-, Benzol -für unsubstituierte Aromaten-, Toluol, Benzaldehyd und Chlorphenol -für funktionalisierte Aromaten-, sowie Naphthalin und Fluoren als Stellvertreter für die Substanzklassen der polycyclischen Aromaten.

Der Vergleich zwischen der Bildung aus Vorläuferverbindungen einerseits und aus makromolekularem Kohlenstoff (*de-novo*-Synthese) andererseits erfolgt in thermischen Experimenten, bei denen speziell mit makromolekularem ^{13}C -Kohlenstoff dotierte Modellflugasche mit den zu prüfenden Vorläufersubstanzen umgesetzt werden.

2 Theoretischer Teil

Der Begriff *polychlorierte Dibenzodioxine und Furane* (PCDD, PCDF) umfaßt eine Gruppe von insgesamt 210 tricyclischen Verbindungen, die mit einem bis maximal acht Chloratomen substituiert sind (s. Abb. 2-1). Die große Anzahl an strukturellen Isomeren ergibt sich aus den Möglichkeiten der Anordnung der verschiedenen Cl-Atome in dem Molekülgrundgerüst. So existieren 75 PCDD-Kongenere und 135 PCDF-Kongenere. Die kleinere Anzahl an PCDD-Isomeren ist auf die höhere Molekülsymmetrie dieser Substanzklasse zurückzuführen.



Abb. 2-1 Strukturformeln und Substitutionsstellen der Dibenzop-dioxine und Dibenzofurane

Das große Interesse, das diese planaren aromatischen Organochlorverbindungen bei vielen Politikern und Forschern geweckt hatten, liegt in der hohen Toxizität^{5,6,7,8,9,10} dieser Substanzen. Allerdings sind nicht alle Isomere gleich toxisch. Am toxischsten sind die Spezies, bei denen nur die lateralen Positionen (2,3,7,8) substituiert sind¹¹.

Bezüglich ihres Ursprungs handelt es sich um anthropogene Substanzen, die nicht gezielt von der chemischen Industrie produziert werden. Unter anderem treten PCDD/F als unerwünschte Verunreinigungen in zahlreichen chemischen Prozessen auf, wie z.B. bei der Herstellung chlorierter Phenole. Verbrennungs- und allgemein Hochtemperaturprozesse in Anwesenheit von Chlor und Kohlenstoff stellen jedoch die wichtigsten Quellen für PCDD/F dar^{12,13}.

Seitdem im Jahre 1977 PCDD/F auf Flugaschen und in den Abgasen von Müllverbrennungsanlagen gefunden wurden^{2,3}, ist die Müllverbrennung eine der bedeutendsten PCDD/F-Quelle. Neben diesen Substanzen entstehen andere Schadstoffe, wie chlorierte Benzole, Phenole, Naphthaline, Biphenyle, Fluorene, Pyrene, Phenanthrene, etc. Aufgrund ihrer Toxizität sind PCDD/F jedoch von besonderem Interesse und zählen deshalb zu den meist untersuchten umweltrelevanten Stoffen.

Trotz der hohen Aufmerksamkeit, die diesen Substanzen geschenkt wird, ist ihr Bildungsmechanismus in Müllverbrennungsanlagen noch sehr umstritten und steht im Mittelpunkt zahlreicher wissenschaftlicher Untersuchungen. Anfänglich dachte man, daß PCDD/F ausschließlich durch homogene Gasphasenreaktionen im Brennraum entstehen. Shaub und Tsang¹⁴ konnten beweisen, daß dieser Bildungsmechanismus für Temperaturen über 900°C sehr unwahrscheinlich ist. Ferner wurde eine Konzentrationserhöhung an PCDD/F in den Abgasen nach der Brennkammer^{15,16} beobachtet. Diese Tatsachen deuteten

darauf hin, daß die Hauptbildung dieser Schadstoffe in der Nachbrennzone bei niedrigen Temperaturen und wahrscheinlich durch katalytische Reaktionen stattfindet. Im Jahre 1985 schlugen Shaub und Tsang¹⁷ einen heterogenen und durch Flugaschen katalysierten Mechanismus vor. Seitdem wurden die katalytischen Eigenschaften der Flugaschen in zahlreichen Untersuchungen^{18,19,20,21,22} nachgewiesen.

Neuerdings werden für die katalytischen Vorgänge auf Flugaschen, die zur Bildung von PCDD/F führen, zwei Bildungswege diskutiert: nach der "Vorläufer"-Theorie erfolgt die Bildung aus kleinen Molekülen, wie chlorierten Phenolen und Benzolen. Diese kommen in den Abgasen der Müllverbrennungsanlagen vor und reagieren auf der Flugasche katalytisch zu PCDD/F. Im Gegensatz dazu handelt es sich bei der so genannten *de-novo*-Synthese um die Bildung chlororganischer Verbindungen aus Kohlepartikel der Flugasche. In der Realität findet man sicherlich nicht entweder den einen oder den anderen Bildungsweg voneinander isoliert, sondern vielmehr eine Kombination beider Vorgänge.

2.1 Bildung aus Vorläuferverbindungen

Die thermische Umsetzung von Vorläufersubstanzen (Precursor), insbesondere von chlorierten Phenolen, Benzolen, Biphenylen und Diphenylethern ist eine der Möglichkeiten der Entstehung von PCDD/F bei der Müllverbrennung. Durch unvollständige Verbrennung gelangen organische Substanzen in die Abgasströme. Diese Vorläufersubstanzen können dann entweder unter pyrolytischen Bedingungen in Gasphasenreaktionen, oder in heterogenen Reaktionen auf Flugaschen weiter zu PCDD/F reagieren.

Die ersten Beiträge zu der Vorläufer-Theorie gehen auf pyrolytische Versuche im Temperaturbereich von 200 - 800°C zurück^{23,24}. Wie schon erwähnt, gewann jedoch die katalytische Rolle der Flugasche in der Bildung von PCDD/F an Bedeutung, so daß in dieser Diskussion ausschließlich heterogene Reaktionen von Vorläuferverbindungen auf Flugaschen in Betracht gezogen werden. Anfänglich dachte man, daß nur bestimmte Verbindungen, insbesondere Chlorphenole²⁵, für die katalytische Bildung von PCDD/F auf Flugasche verantwortlich waren. In kurzer Zeit wurde jedoch das Spektrum an potentiellen Vorläufersubstanzen weitgehend ausgedehnt, so daß zur Zeit experimentelle Beweise der Wirksamkeit zahlreicher organischer Substanzen als Precursor, von aliphatischen bis zu aromatischen Verbindungen, vorliegen.

Zu den meistuntersuchten aliphatischen Verbindungen zählen die C₂-Aliphaten, insbesondere Acetylen. Hutzinger et al.^{26,27} haben gezeigt, daß Acetylen zu polychlorierten Benzolen, sowie PCDD/F auf Flugaschen umgesetzt wird. Auch die PCDD/F-Bildung aus Propen wurde experimentell bewiesen²⁸.

Aromatische Verbindungen stellen jedoch die wichtigsten Vorläufer der PCDD/F dar. Sowohl unsubstituierte Aromaten, wie Benzol²⁹, als auch Aromaten mit funktionellen Gruppen, wie Toluol^{30,31,32}, Phenol³³, Benzaldehyd³⁰, Benzoesäure³⁰ und Diphenylether²⁴, können auf Flugaschen zu PCDD und/oder zu PCDF katalytisch reagieren. Ferner können

PCDD/F auch aus verschiedenen polyaromatischen Kohlenwasserstoffen (PAK)³⁴ entstehen.

Eine besondere Rolle bei der PCDD/F-Bildung spielen polychlorierte Benzole und Phenole, denn diese Verbindungen besitzen eine hohe Stabilität und werden deshalb in relevanten Mengen in den Abgasen von Müllverbrennungsanlagen gefunden³⁵. Das hohe PCDD-Bildungspotential der Chlorphenole ist in zahlreichen Untersuchungen^{36,37,38} bestätigt worden. Kinetische Studien von Milligan und Altwickel^{39,40} haben die große Relevanz polychlorierter Phenole bei der PCDD-Bildung gezeigt.

Weitere wichtige Vorläuferverbindungen sind polychlorierte Diphenylether. In aktuellen Laborversuchen⁴¹, bei denen Diphenylether auf Modellflugaschen thermisch behandelt wurde, konnte die Bildung chlorierter Diphenylethern, sowie PCDD und PCDF festgestellt werden. Überraschender Weise wurden höhere Mengen an PCDD als an PCDF gebildet.

Bei der Bildung von PCDF spielen polychlorierte Biphenyle eine besondere Rolle. Die Bildung dieser Substanzen wurde von Scholz untersucht⁴².

Mechanistisch gesehen, ist die Bildung von PCDD/F aus Vorläuferverbindungen sehr komplex, denn der Ablauf des Reaktionsgeschehens hängt sehr stark von dem eingesetzten Vorläufer ab. Prinzipiell wäre für jede Vorläuferverbindung ein individueller Mechanismus denkbar. Einige der bisher vorgeschlagenen Mechanismen werden in den nächsten Abschnitten diskutiert.

2.1.1 Bildung von PCDD aus Chlorphenolen

Obwohl die durch Flugasche katalysierte Umsetzung chlorierter Phenole in PCDD bereits seit vielen Jahren experimentell bewiesen wurde, ist ihr mechanistischer Ablauf nicht vollständig geklärt. Aus der klassischen Chemie ist bekannt, daß ein chloriertes Benzol mit einem Phenol bzw. Phenolat unter Bildung eines Diphenylethers reagieren kann. Diese Reaktion, die als Ullmannsche Ethersynthese⁴³ bekannt ist, wird durch Kupfer katalysiert. In ähnlicher Weise wie bei der Ullmannschen Ethersynthese aus einem Chlorbenzol und einem Phenol entstehen PCDD bei der Reaktion zwischen chlorierten Phenolen auf Flugaschen. Neben den Produkten aus der direkten Kondensation ergeben sich auch Isomerisierungsprodukte. Diese entstehen durch die Smiles-Umlagerung⁴⁴, bei der ein dioxaspirocyclisches⁴⁵ Zwischenprodukt auftritt. So führt beispielsweise die Dimerisierung von 2,4,6-Trichlorphenol zur Bildung von 1,3,6,8- und 1,3,7,9-Tetrachlordibenzodioxin (s. Abb. 2-2).

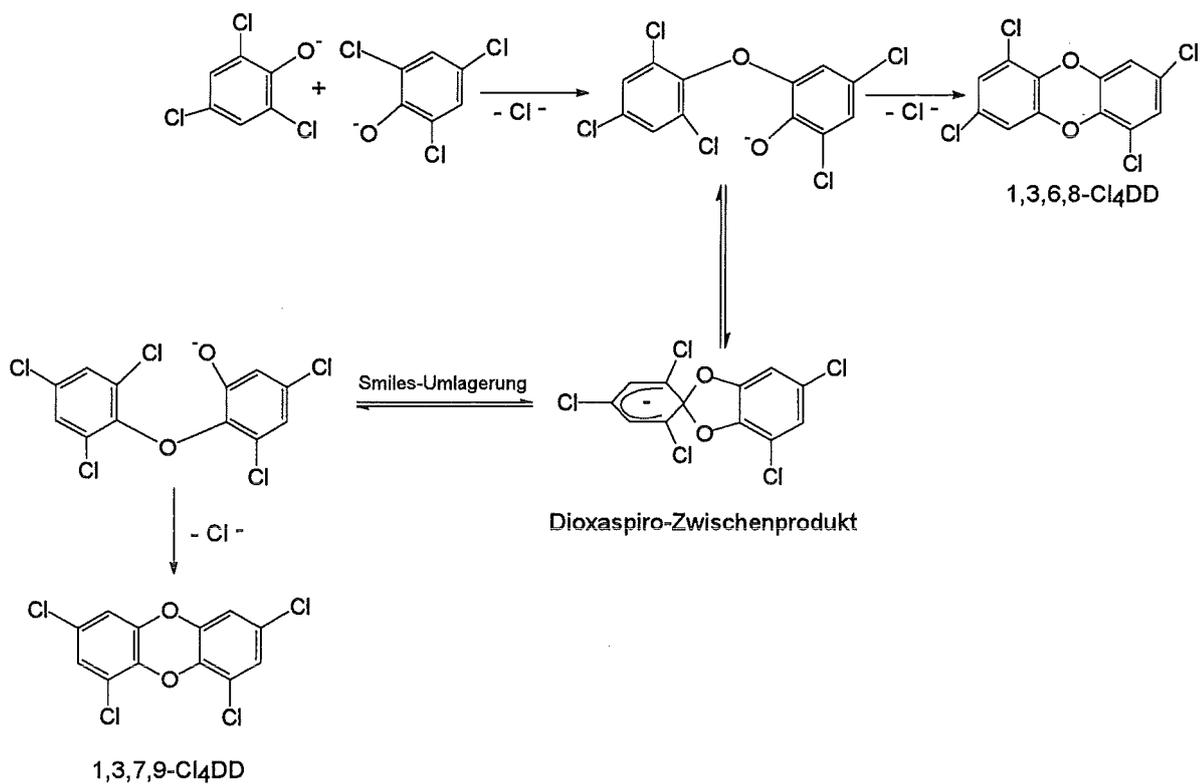


Abb. 2-2 Bildung von 1,3,7,9- und 1,3,6,8-Cl₄DD durch Kondensation von 2,4,6-Trichlorphenol

2.1.2 Bildung von PCDF

Die Bildungswege von PCDF aus Vorläufersubstanzen sind umstritten. Einige Autoren⁴⁶ behaupten, daß ähnlich wie bei der Dimerisierung zweier Phenolmoleküle zu PCDD, die Kondensation eines Chlorphenol- bzw. Chlorphenolatmoleküls mit einem Chlorbenzolmolekül zur Bildung von PCDF (s. Abb. 2-3) führt. In einer vor kurzem erschienenen Veröffentlichung⁴⁷ wird die Dimerisierung von Chlorphenolen zu PCDF ebenfalls postuliert. Hierbei wurden Diphenylether, ortho-Phenoxyphenole und 2,2'-Dihydroxybiphenyle als mögliche Zwischenprodukte vorgeschlagen. Andere Untersuchungen⁴⁸, bei denen keine PCDF-Bildung aus Chlorphenolen beobachtet werden konnte, sprechen gegen diesen Bildungsweg.

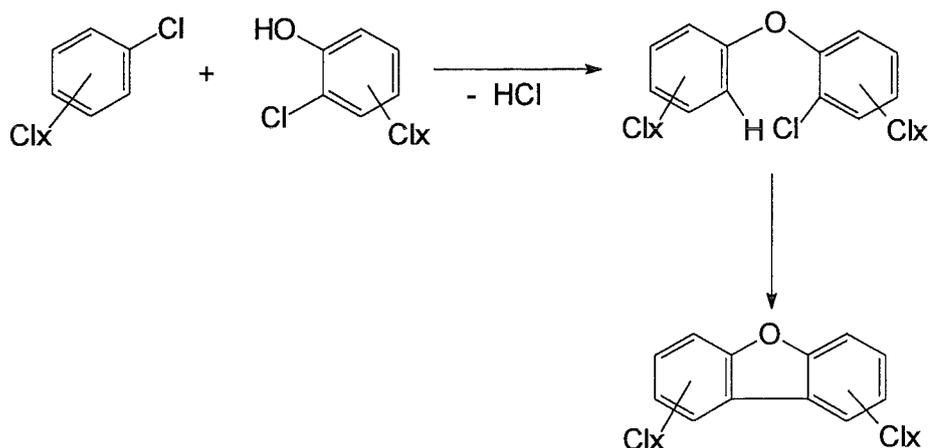


Abb. 2-3 Bildung von PCDF durch Kondensation eines Chlorphenolmoleküls mit einem Chlorbenzolmolekül.

Experimentelle Beweise einer PCDF-Bildung aus polychlorierten Biphenylen und polyaromatischen Kohlenwasserstoffen⁴⁹ liegen vor. Der Mechanismus der PCDF-Bildung aus diesen Vorläufersubstanzen, insbesondere was den Einbau von Sauerstoff in das Molekül betrifft, muß jedoch noch geklärt werden.

2.2 Die *de-novo*-Synthese

Als *de-novo*-Synthese bezeichnet man die Bildung chlorierter organischer Verbindungen, unter anderem PCDD/F, aus Kohlenstoffpartikeln (makromolekularem Kohlenstoff), anorganischem Chlorid und Sauerstoff in/auf Flugaschen. Der Begriff *de-novo* bezieht sich auf die Neubildung von Kohlenstoff-Chlor-Bindungen.

Ausgangspunkt der *de-novo*-Bildung waren 1985 durchgeführte Laborversuche mit Flugaschen⁵⁰, die bei einer Behandlung im Temperaturbereich von 280-320°C eine erhöhte Bildung von PCDD/F erbrachten. Weitere Untersuchungen mit Modellflugaschen^{20,51} lieferten Beweise der Bildung von Organochlorverbindungen aus Kohlepartikeln.

Sehr intensiv wurden die Reaktionsparameter untersucht, welche die *de-novo*-Synthese beeinflussen. Eine Zusammenfassung der zu diesem Thema durchgeführten Studien bietet eine Veröffentlichung von Addink et al.⁵². Unter den wichtigsten Einflußparametern der *de-novo*-Synthese zählen der Katalysator, die Chlorquelle, die Gasatmosphäre und der Kohlenstoff. Als Katalysator können verschiedene Metalle fungieren. Die effektivsten katalytischen Wirkungen zeigen jedoch Cu(II) und Fe(III), wobei letztere eine um ca. Faktor 20 reduzierte Aktivität zeigen^{53,54}. Zu den wichtigsten Chlorierungsagencien^{55,56,57,58,59} zählen Chloridsalze (KCl, NaCl, CuCl₂, FeCl₃, etc.), HCl sowie molekulares Chlor. Informationen über den Einfluß von HCl auf die *de-novo*-Synthese liefert die Dissertation von Schleihauf⁶⁰. Bezüglich der Gasatmosphäre wurde in zahlreichen Untersuchungen bewiesen, daß ausschließlich in Gegenwart von Sauerstoff eine *de-novo*-Bildung von PCDD/F stattfindet.

Die Abhängigkeit der PCDD/F-Bildung von der Konzentration an Sauerstoff wurde von Addink et al.⁶¹ und Altwicker et al.⁶² beobachtet.

Hinsichtlich der Kohlenstoffart der festen Matrix wurde eine Abhängigkeit der Produktbildung von der Morphologie des Kohlenstoffs festgestellt^{63,51}. Eine intensive Untersuchung der Zusammenhänge zwischen der Kohlenstoffstruktur und der Bildung chlororganischer Verbindungen auf Flugaschen liefert die Dissertation von Eichberger⁶⁴.

Trotz dieser zahlreichen Untersuchungen sind die mechanistischen Aspekte der *de-novo*-Synthese noch nicht geklärt. Man weiß jedoch, daß die Neubildung chlorierter Spurenstoffe sehr eng mit der Oxidation des Kohlenstoffs der Flugaschematrix verbunden ist. Eine Vielzahl von experimentellen Befunden sprechen dafür. Beispielsweise wurde festgestellt, daß Flugasche die Oxidation des partikulären Kohlenstoffs zu CO und CO₂ katalysiert⁶⁵. Die optimale Temperatur dieser durch Flugasche katalysierten Kohlenstoffoxidation liegt bei 300°C und stimmt somit mit der Temperatur der *de-novo*-Synthese überein⁶⁶. Aber auch andere Autoren^{67,68} vertreten die Meinung, chlorierte Spurenstoffe seien Nebenprodukte des oxidativen Abbaus des Kohlenstoffs, welcher hauptsächlich zur Bildung von CO und CO₂ führt. So gesehen ist die *de-novo*-Synthese die Folge der unvollständigen Verbrennung des Kohlenstoffs der Flugaschematrix. Durch den Einbau von Chlor in die Kohlenstoffmatrix werden bestimmte organische Strukturen stabilisiert und vor einer weiteren Oxidation geschützt. Somit stellt die Neubildung von Organochlorverbindungen aus dem partikulären Kohlenstoff in Flugaschen das Resultat der Konkurrenz zwischen einer Vielzahl von chemischen Vorgängen, unter anderem Oxidations- und Chlorierungsreaktionen, dar.

2.3 Die katalysierte Oxidation des makromolekularen Kohlenstoffs

Die Kohlenstoffoxidation ist eine in der Industrie breit verwendete Reaktion. Aus der Bruttoreaktionsgleichung (s. unten) geht hervor, daß es sich um eine exotherme Reaktion handelt.



Aufgrund der hohen Aktivierungsenergie verläuft die Reaktion unter Normalbedingungen jedoch sehr langsam. Eine Erhöhung der Reaktionsgeschwindigkeit wird durch Verwendung von Metallkatalysatoren erreicht. Die katalysierte Kohlenstoffoxidation wurde sehr intensiv untersucht^{69,70,71}. Es werden zwei Hauptmechanismen postuliert⁷².

Im **Elektronenübertragungsmechanismus** entzieht der Metallkatalysator Elektronen aus der Kohlenstoffmatrix. Als Folge dieses Elektronenentzuges werden die Kohlenstoff-Kohlenstoff-Bindungen der Oberfläche geschwächt. Die so aktivierte Kohlenstoffoberfläche wird anschließend zu CO und CO₂ oxidiert.

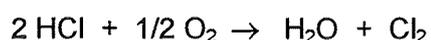
Beim **Sauerstoffübertragungsmechanismus** wird zuerst der Metallkatalysator durch den Sauerstoff oxidiert, was zur Bildung einer Übergangsverbindung führt. Diese wird

anschließend durch den Kohlenstoff reduziert, wobei eine Übertragung des Sauerstoffs auf den Kohlenstoff stattfindet.

Wie schon erwähnt, katalysiert die Flugasche die Kohlenstoffoxidation, bei der chlorierte Spurenstoffe als Nebenprodukte gebildet werden. Die Aufklärung der Mechanismen dieser durch Flugasche katalysierten Kohlenstoffoxidation steht im Mittelpunkt des Verständnisses der chemischen Vorgänge der *de-novo*-Synthese. Zu diesem Thema liefern die Dissertation von Eichberger, sowie die Arbeiten von Milligan⁷³ wichtige Beiträge.

2.4 Chlorierungsreaktionen auf Flugaschen

Für die Chlorierung aromatischer Verbindungen auf Flugaschen werden verschiedene Mechanismen diskutiert. Einige Autoren^{48,59,74,75} postulieren eine **Chlorierung mit elementarem Chlor**, welches aus HCl in der sogenannten **Deacon-Reaktion** freigesetzt wird:



Die Deacon-Reaktion, die durch Metallsalze -u.a. CuCl_2 - katalysiert wird, findet in Gegenwart von Sauerstoff im Temperaturbereich von 300 - 500 °C statt. In Müllverbrennungsanlagen entsteht Chlorwasserstoff in Hochtemperaturreaktionen bei der Verbrennung chlorhaltigen Mülls.

Die Beteiligung der Deacon-Reaktion bei der Chlorierung aromatischer Verbindungen auf Flugaschen stützt sich auf experimentelle Befunde, die eine Erhöhung der Konzentrationen und des Chlorierungsgrades von chlororganischen Verbindungen erbrachten. Andere Laborversuche⁷⁶ dagegen widersprachen einer Beteiligung der Deacon-Theorie in Chlorierungsreaktionen auf Flugaschen.

Hoffman, Eiceman et al.⁷⁷ schlugen einen **elektrophilen Mechanismus** vor, bei dem ein auf der Flugaschenoberfläche gebundenes Metallchlorid als Chlorierungsreagens fungiert. Das in der Gasphase vorhandene HCl reagiert mit einem Metallion auf der Flugaschenoberfläche, wobei ein oberflächengebundenes Metallchlorid entsteht. Dieses kann in elektrophilen Substitutionen an aromatischen Kernen teilnehmen. Ferner behaupten diese Autoren, Fe(III) sei das Metallion, das am wahrscheinlichsten für diese elektrophile Chlorierung verantwortlich ist. Diese Annahme stützt sich auf den hohen Eisengehalt der Flugaschen, verglichen mit anderen Metallen, sowie auf der aus der Aromatenchemie bekannten Reaktivität des FeCl_3 als Chlorierungsreagens.

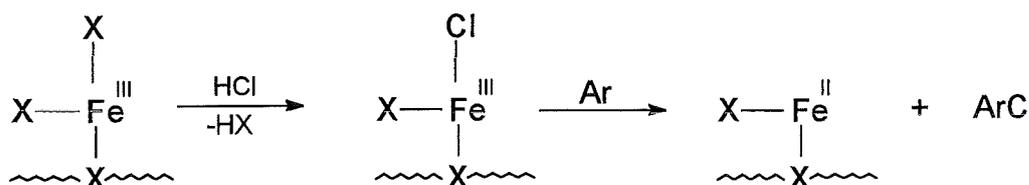
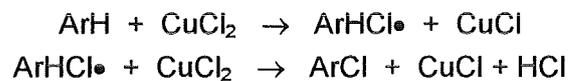


Abb. 2-4 Chlorierung von Aromaten mit FeCl_3 auf Flugasche nach Hoffman et al.

Ein **Ligandentransfermechanismus** wurde von Jay et al.⁷⁸ für die Bildung chlorierter Aromaten, u.a. 1,2,3-Trichlorbenzol, bei der Umsetzung polycyclischer Aromaten sowie Polystyrol auf Modellflugaschen in Gegenwart von CuCl_2 vorgeschlagen. Ein solcher Mechanismus ist aus der klassischen organischen Chemie bekannt und wurde bereits von Nonhebel für die Chlorierung von Anthracen beschrieben⁷⁹. Die Bruttoreaktion gegeben durch die Gleichung



besteht aus zwei Stufen. In einem ersten Schritt wird ein Chloridradikal des Kupferchlorides auf den aromatischen Kern (ArH) übertragen, wobei ein radikalisches Zwischenprodukt ($\text{ArHCl}\bullet$) entsteht. Dieses reagiert anschließend mit einem zweiten CuCl_2 -Molekül.



In beiden Schritten wird das Cu (II) zu Cu (I) reduziert. Für eine Regenerierung des CuCl ist Sauerstoff nötig. Diese Tatsache würde eine vernünftige Erklärung des Bedarfs an Sauerstoff für die *de-novo*-Synthese liefern.

2.5 Der Zusammenhang zwischen der *de-novo*-Synthese und der Bildung aus Vorläuferverbindungen

Die chemischen Vorgänge auf Flugaschen, bei denen PCDD/F entstehen, können sicherlich nicht ausschließlich durch die „Vorläufer“-Theorie oder durch die *de-novo*-Synthese beschrieben werden. Wahrscheinlich laufen auf der Flugasche beide Bildungswege ab. Der Zusammenhang zwischen beiden Bildungswegen wurde bisher nicht vollständig geklärt. Eine berechtigte Frage hierzu ist, inwieweit es sich bei diesen Bildungswegen um völlig getrennte chemische Vorgänge handelt. So wäre es u.a. möglich, daß aus der *de-novo*-Synthese zuerst Vorläufersubstanzen gebildet werden, welche anschließend zu PCDD/F reagieren.

Aktuelle Untersuchungen^{80,81} von Stieglitz und Hell haben gezeigt, daß zumindest ein Teil der aus dem partikulären Kohlenstoff gebildeten PCDD (*de-novo*-Synthese) über Vorläuferverbindungen als Zwischenprodukt entsteht. Damit wurde es deutlich, daß bezüglich der PCDD-Bildung auf Flugaschen eine vollständige Trennung beider Entstehungswege, aus Vorläufersubstanzen und durch die *de-novo*-Synthese, nicht möglich ist. Die Beteiligung von Vorläuferverbindungen bei der PCDF-Bildung ist hingegen unwahrscheinlich.

3 Experimentelles

Heterogene Reaktionen in/auf Flugaschen stellen die Hauptquelle zahlreicher chlorierter Organoverbindungen in Müllverbrennungsanlagen dar. Der genaue Ablauf dieser Reaktionen ist noch umstritten. Zwei Reaktionswege werden diskutiert: die *de-novo*-Synthese und die Bildung aus Vorläuferverbindungen. Im Rahmen dieser Arbeit sollen diese zwei Bildungswege näher untersucht und miteinander verglichen werden. Hierbei werden Flugaschen aus Müllverbrennungsanlagen, sowie Modellflugaschen, in Gegenwart verschiedener gasförmiger organischer Verbindungen (Vorläufersubstanzen) thermisch behandelt.

Die ersten Untersuchungen wurden mit der Flugasche aus einer kommunalen Hausmüllverbrennungsanlage (FAGP) durchgeführt. Die Verwendung dieser Flugasche hat den Vorteil, daß es sich um eine reale Flugasche handelt und somit sehr repräsentativ für das Geschehen in Müllverbrennungsanlagen ist. Nachteilig sind die Heterogenität und Komplexität einer solchen Matrix. Des weiteren enthält diese Flugasche Kohlepartikel, aus denen durch die *de-novo*-Synthese Chlororganoverbindungen entstehen. Die Differenzierung der Produkte aus Vorläuferverbindungen von denen aus makromolekularem Kohlenstoff der Flugasche ist bei diesem System nicht möglich. Zur Lösung dieses Problem wurde diese reale Flugasche durch Modellflugaschen ersetzt. Zur Beurteilung der qualitativen Umsetzung verschiedener Vorläuferverbindungen wurden thermische Experimente mit einer kohlenstofffreien Modellflugasche in Gegenwart dieser Verbindungen durchgeführt. Der direkte Vergleich zwischen der Bildung aus Vorläufersubstanzen und aus makromolekularem Kohlenstoff erfolgte durch Verwendung einer mit makromolekularem ¹³C-Kohlenstoff dotierten Modellflugasche.

3.1 Charakterisierung der Flugasche aus der MVA Göppingen

Flugasche ist ein heterogenes Gemenge. Ihre Zusammensetzung, und damit ihre Eigenschaften, hängen davon ab, was verbrannt wird und unter welchen Bedingungen die Verbrennung abläuft. Untersuchungen mittels Lichtmikroskopie³¹ lieferten wichtige Informationen über die chemischen und mineralogischen Eigenschaften der Flugasche der Müllverbrennungsanlage Göppingen (FAGP). Hierbei konnte hauptsächlich das Vorkommen von Silico-Aluminium-Gläsern und Calcium-Silicoaluminat-Gläsern beobachtet werden, sowie Mineralien der Zeolithgruppe mit ähnlicher chemischer Zusammensetzung. In der Tabelle 3.1 ist die Zusammensetzung der Flugasche Göppingen zusammengefaßt.

Tabelle 3-1 Zusammensetzung der Flugasche Göppingen (Labor für Isotopentechnik)

Si	16,7 %	Ba	2800 ppm	SO ₄ ²⁻	8,2 %
Ca	8,9 %	Sn	1800 ppm	Cl ⁻	3,0 %
Al	8,2 %	Cu	1110 ppm	CO ₃ ²⁻	1,2 %
K	3,3 %	Mn	800 ppm	F ⁻	0,2 %
Fe	3,0 %	Cr	810 ppm	PO ₄ ³⁻	0,02 %
Na	2,0 %	Sb	580 ppm	NO ₃ ⁻	0,01 %
Zn	1,6 %	Cd	280 ppm	Rest O	36,3 %
Mg	1,3 %	Ni	140 ppm	Rest C	4,2 %
Ti	0,7 %	As	100 ppm		
Pb	0,5 %	Hg	20 ppm		

3.2 Vorbehandlung der Flugaschen und Herstellung der Modellflugaschen

3.2.1 Flugasche Göppingen

Aufgrund der Heterogenität dieser Flugasche mußte sie in einer Labormühle homogenisiert werden. Diese Flugasche enthält zahlreiche organische Verbindungen. Da nur die Neubildung von Organochlorverbindungen auf der Flugasche von Interesse war, wurden vor der Durchführung eines Versuches jegliche organische Verbindungen aus der Flugasche entfernt. Hierbei wurden etwa 100 g der gemahlene Flugasche jeweils mit Toluol, Benzol und Cyclohexan 24 h extrahiert. Während der Extraktionszeit wurde das Lösungsmittel (etwa 300 ml) dreimal erneuert. Nach der Extraktion wurde das Lösungsmittel abdekantiert und anschließend im Rotationsverdampfer entfernt. Die vollständige Trocknung erfolgte 24 Stunden im Gefriertrockner.

3.2.2 Modellflugasche A

Florisil (Mg-Silikat) wurde 24 Stunden bei 500°C erhitzt und anschließend mit 14% KCl, 1% CuCl₂·2H₂O (0,4% Cu) und 4% ¹³C-Kohlenstoff gemischt. Die Modellmischung wurde schließlich in einem Mörser homogenisiert.

3.2.3 Modellflugasche B

Florisil wurde 24 Stunden bei 500°C erhitzt und anschließend mit 14% KCl und 1% CuCl₂·2H₂O (0,4% Cu) gemischt. Die Modellmischung wurde schließlich in einem Mörser homogenisiert.

3.3 Apparatur für die thermischen Versuche

Für die thermischen Versuche wurden zwei verschiedene Apparaturen verwendet. Im wesentlichen unterscheiden sich beide Apparaturen durch das Dosiersystem der organischen Verbindungen in den Gasstrom.

Bei den ersten Untersuchungen (Toluol als Vorläuferverbindung) erfolgte die Dosierung mittels eines Dosimats. Diese Art der Dosierung hatte jedoch folgende Nachteile:

- Es konnten nur flüssige Verbindungen dosiert werden.
- Die geringste Dosiergeschwindigkeit, die mit dem verwendeten Dosimat (Fa. Metrohm) eingestellt werden konnte, betrug $1 \mu\text{l}/\text{min}$. Bei einem Fluß von $50 \text{ ml}/\text{min}$ (konstante Reaktionsbedingung für alle Versuche) und im Fall von Toluol entspricht diese Dosiergeschwindigkeit einer Konzentration von $17340 \text{ mg}/\text{m}^3$ in der Gasphase. In den Abgasen der Müllverbrennungsanlagen liegt Toluol allerdings in viel geringeren Konzentrationen (ca. $35 \mu\text{g}/\text{m}^3$) vor.

Um das Spektrum der zu untersuchenden Vorläuferverbindungen erweitern zu können und das Arbeiten mit Konzentrationen in der Gasphase, die mehr den realen Werten entsprechen, zu ermöglichen, wurde das Dosimat gegen eine Diffusionszelle ausgetauscht. Der Aufbau beider Apparaturen ist im nachfolgenden Abschnitt beschrieben.

3.3.1 Apparatur mit Dosimat als Dosiereinheit

Im wesentlichen besteht diese Apparatur (s. Abb. 3-1) aus einem 65 cm langen Reaktionsrohr aus Glas, das sich in einem vertikal beweglichen Ofen befindet, und einem Dosimat. Auf halber Höhe des Reaktionsrohres ist eine Fritte (G00) eingebaut, auf welche der Feststoff (Flugasche bzw. Modellflugasche) zugegeben wird. Oberhalb der Fritte beträgt der Außendurchmesser des Glasrohres 20 mm . Im Inneren des Reaktionsrohres ist ein dünnes Glasröhrchen befestigt, welches das Einführen eines Thermoelementes bis zur Fritte ermöglicht. Damit wird die Temperatur der Flugasche während des Versuches bestimmt.

Am oberen Teil des Reaktionsrohres werden sowohl synthetische Luft ($50 \text{ ml}/\text{min}$) als auch Toluol eingespeist. Die Dosierung des Toluols erfolgt in flüssiger Form ($5 \mu\text{l}/\text{min}$) mittels eines Dosimats (Fa. Metrohm). Hierbei muß darauf geachtet werden, daß das flüssige Toluol nur an die Wand des Reaktionsrohres gelangt und nicht direkt auf die Flugasche tropft. Das flüssige Toluol verdampft an der Wand des Rohres und wird mit dem Gasstrom zur Flugasche transportiert. Die Geschwindigkeit der Luftströmung wird mittels eines Ventils reguliert und mit einem Flußmesser bestimmt.

Am unteren Ende des Reaktionsrohres befindet sich eine mit Ethanol/Trockeneis gekühlte und mit Toluol (20 ml) gefüllte Kühlfalle. Hier werden die flüchtigen Reaktionsprodukte aufgefangen.

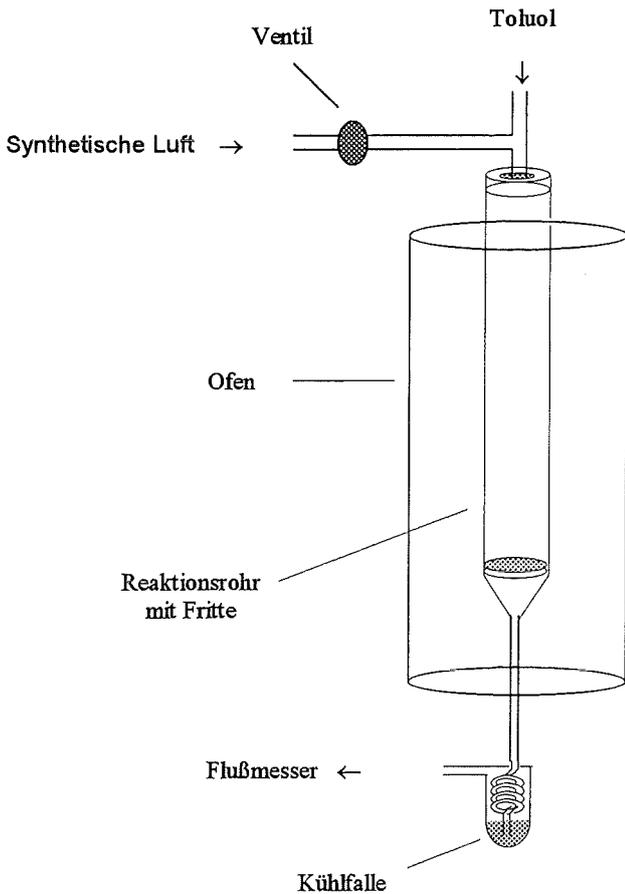


Abb. 3-1 Apparatur mit Dosimat als Dosiereinheit.

3.3.2 Apparatur mit Diffusionszelle als Dosiereinheit

Im Vordergrund für die Modifizierung der bisher verwendeten Apparatur stand das Bedürfnis, Dämpfe aus organischen Verbindungen in konstanten und sehr niedrigen Konzentrationen zu erzeugen. Diese Problematik wurde schon sehr intensiv untersucht⁸²⁻⁸⁶. Unter den in der Literatur beschriebenen Dosiermethoden wurde die Verwendung einer Diffusionszelle^{87,88} ausgewählt.

Die Apparatur mit Diffusionszelle ist in der Abb. 3-2 skizziert. Im wesentlichen besteht die Diffusionszelle aus einem Diffusionsrohr und einer Mischkammer. Die Mischkammer besitzt eine Länge von 8 cm und einen Durchmesser von 8,5 cm. Das Diffusionsrohr, in dem sich die organische Verbindung befindet, hat eine Länge von 6 cm und einen Durchmesser von 4 cm. Mittels eines beheizbaren Blockes aus Aluminium kann das Diffusionsrohr auf eine bestimmte Temperatur gebracht werden. Die Ermittlung der Temperatur im Inneren des Diffusionsrohres erfolgt durch ein eingebautes Thermoelement. Die Mischkammer ist mit Heizdraht umwickelt und kann somit auch wie gewünscht erhitzt werden.

Ein Verdünnungsgas, dessen Fluß mit einem Ventil (V1) reguliert wird, strömt durch die Mischkammer. Dabei reichert sich das durchströmende Gas, in der Regel synthetische Luft, mit dem Dampf der organischen Verbindung an. Eine in die Mischkammer eingebaute Kapillare sorgt für eine gute Durchmischung des durchströmenden Gases und des Dampfes

der organischen Verbindung. Bei der Dosierung von festen Stoffen wurde zusätzlich das Verdünnungsgas, vor seinem Einlaß in die Mischkammer, mit Hilfe von Heizdraht auf die Temperatur der Diffusionszelle gebracht. Im Falle der Dosierung organischer Verbindungen, die sich beim Erhitzen unter Luft zersetzen (z.B. Benzaldehyd und Fluoren), wurde Stickstoff als Verdünnungsgas verwendet. Dieses wird vor seinem Einlaß in das Reaktionsrohr mittels eines Ventils (V2) mit synthetischer Luft vermischt. Durch Variieren des Flusses des Verdünnungsgas und der Temperatur der Diffusionszelle können beliebige Gasgemische erzeugt werden. Das gewünschte Gasgemisch wird anschließend in das Reaktionsrohr geleitet. Der Fluß des Gasgemisches, das in die Apparatur gelangt, wird mittels eines Ventils (V3), zwischen Reaktionsrohr und Diffusionszelle eingebaut, reguliert. Alle Verbindungsstücke zwischen der Diffusionszelle und dem Reaktionsrohr sind mit Heizdraht umwickelt, um eine Kondensation der dosierten Substanz zu verhindern. Unmittelbar vor dem Reaktionsrohr befindet sich ein Septum, an dem gasförmige Proben zur Bestimmung der Konzentration der dosierten Verbindung in der Gasphase vor und während des Versuches entnommen werden können.

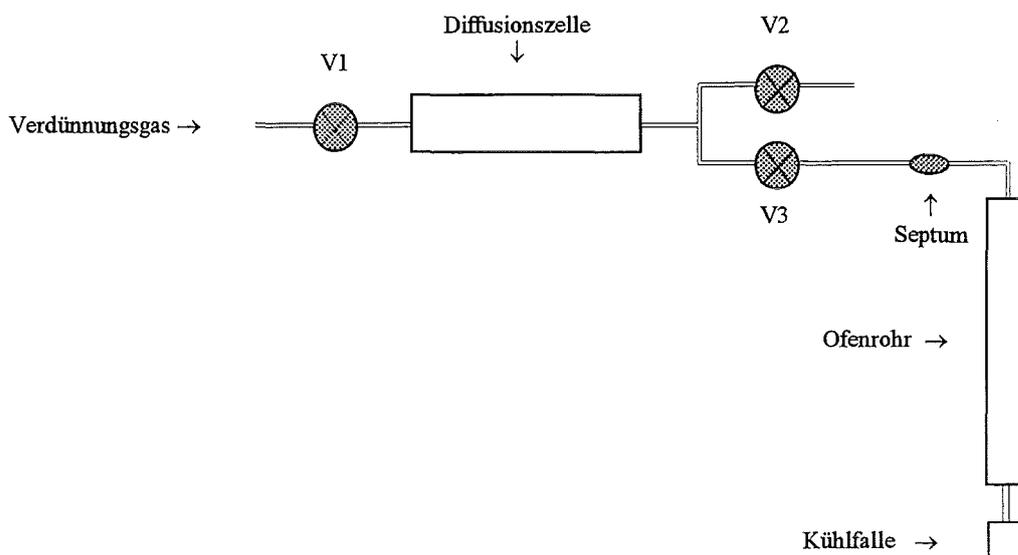


Abb. 3-2 Apparatur mit Diffusionszelle als Dosiereinheit.

Die analytischen Methoden zur Bestimmung der Konzentrationen der dosierten Verbindungen mittels GC/FID sind im Kapitel 4.1 genau beschrieben.

3.4 Versuchsdurchführung

Vor der Versuchsdurchführung müssen die gewünschten Versuchsparameter, wie Temperatur, Fluß und Zusammensetzung des Gasstromes, eingestellt werden. Nachdem diese Parameter konstant waren, wurde die Flugasche (1-2 g) in den Reaktor eingeführt. Dieser Zeitpunkt galt als Versuchsbeginn. Auf Grund exothermer Reaktionen (Oxidation von Kohlenstoff) traten vor allem am Anfang der Versuche Temperaturschwankungen auf. Durch Verschieben des Ofens in vertikaler Richtung wurde die Flugasche aus der Heizzone des Ofens entfernt. Auf dieser Weise konnte die Reaktionstemperatur auf dem

gewünschten Wert konstant gehalten werden. Nach Beendigung des Versuches wurde die Flugasche aus dem Reaktionsrohr entnommen und alle Glasteile der Apparatur mit Toluol gespült. Die Spüllösung und der Inhalt der Kühlfalle wurden vereinigt. Die resultierende flüssige Probe enthielt die flüchtigen Produkte. Sie wurde getrennt von dem Feststoff aufgearbeitet und gemessen. Dadurch gewann man Informationen über die Konzentrationsverteilung der Produkte zwischen Gas- und Festphase. Die analytischen Methoden, die für die Quantifizierung und Identifizierung der Produkte verwendet wurden, sind im Kapitel 4.2 beschrieben.

4 Analytik

4.1 Bestimmung der Konzentration organischer Verbindungen in der Gasphase

Bei den thermischen Versuchen in Gegenwart organischer Verbindungen in der Gasphase war es notwendig, die Konzentration der in die Gasphase dosierten Verbindungen zu ermitteln. Hierbei wurden zwei verschiedene Analysenmethoden, je nach Dampfdruck der Verbindung, angewandt. Die Einzelheiten beider Methoden sind in den folgenden Abschnitten beschrieben.

4.1.1 Bestimmung der Konzentration flüchtiger Verbindungen

Die Bestimmung der Konzentration leichtflüchtiger Verbindungen (Hexan, Toluol, Benzole, Phenole und Benzaldehyd) erfolgte sowohl vor als auch während des Versuches. Dazu wurde am Septum vor dem Reaktionsrohr mit einer gasdichten Spritze 1 ml des Gasgemisches entnommen. Die Konzentrationsbestimmung dieser Gasprobe erfolgte anschließend mittels GC/FID (Gaschromatographie mit einem Flammenionisationsdetektor). Hierbei konnten keine interne Standards eingesetzt werden. Aus diesem Grund mußte der Detektor für jede Verbindung kalibriert werden. Vor jeder Messreihe wurde eine Kalibrierung des Detektors durchgeführt. Diese erfolgte durch Messung bekannter Gasgemische mittels GC/FID und Ermittlung eines für jede Substanz spezifischen Responsefaktors. Für jede Verbindung wurde eine Standardlösung in einem flüchtigen Lösungsmittel (in der Regel Hexan) hergestellt. Wenige μl dieser Lösung wurden durch ein Septum in einen gasdichten Erlenmeyerkolben (500 ml) eingespritzt und 1 Stunde bei Raumtemperatur gerührt. Diese Zeit reichte aus, um sicher zu sein, daß die eingespritzte Standardlösung im Erlenmeyerkolben vollständig verdampft war. Am Septum des Erlenmeyerkolben wurde dann mit Hilfe einer gasdichten Spritze 1 ml des Gasgemisches entnommen und mittels GC/FID gemessen. Die Berechnung des Responsefaktors des Detektors für eine bestimmte Substanz erfolgte durch Verwendung folgender Formel:

$$f = \frac{M}{F} \quad (4.1)$$

- f: Responsefaktor des Detektors
M: in den GC eingespritzte Substanzmenge
F: mittels GC/FID bestimmte Substanzfläche

Für alle verwendeten Substanzen wurde die Linearität des FID-Detektors, das heißt, die lineare Abhängigkeit des Detektors von der gemessenen Konzentration, überprüft. Die Ergebnisse sind in der Abb. 4-1 dargestellt.

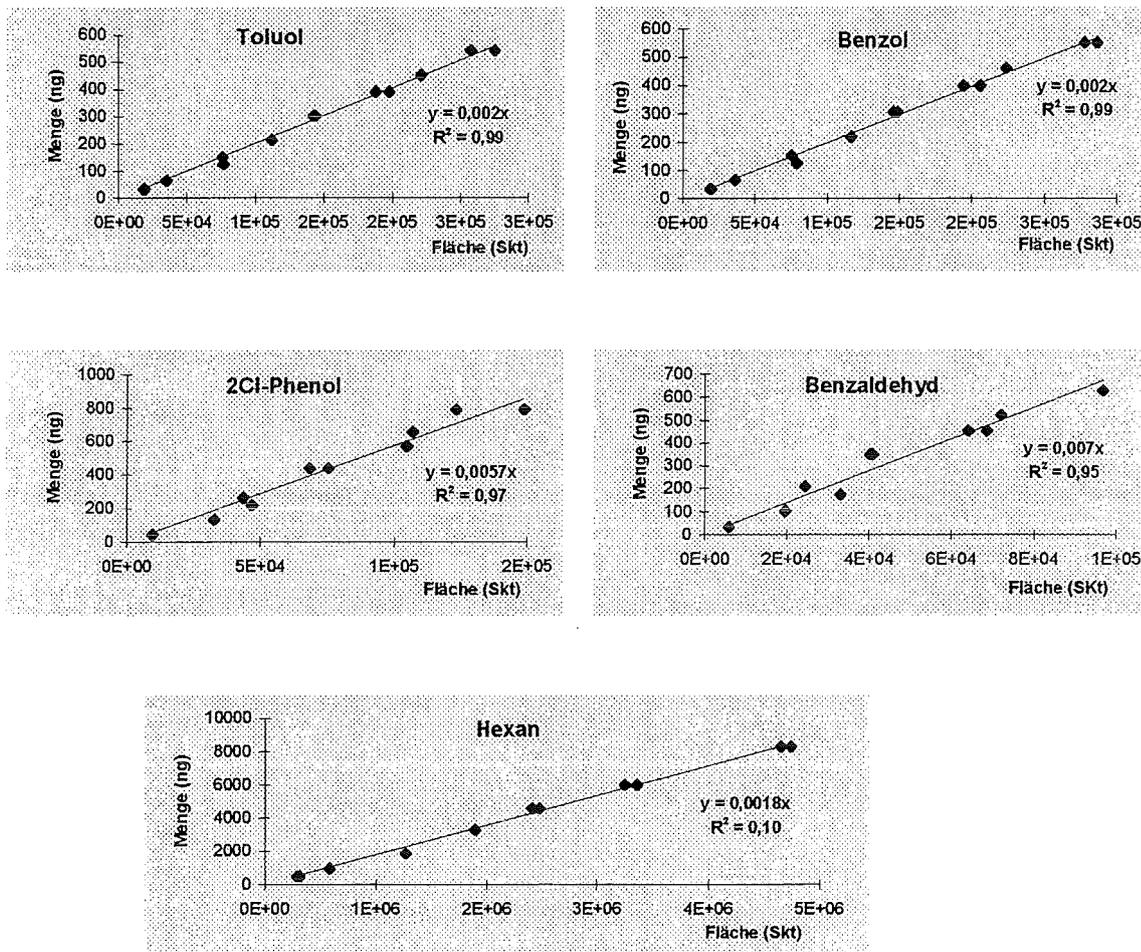


Abb. 4-1 Lineare Abhängigkeit des FID-Detektors von der Konzentration der eingesetzten organischen Verbindungen. Die Steigung der Geraden gibt den Responsefaktor des Detektors an.

Die Bestimmung der Konzentration dieser Substanzen im Gasgemisch erfolgte mittels der aus Abb. 4-1 ermittelten Responsefaktor f gemäß Gleichung (4.1)

4.1.2 Bestimmung der Konzentration schwerflüchtiger Verbindungen

Schwerflüchtige Verbindungen kondensieren bei Raumtemperatur sehr rasch. Aus diesem Grund war es nicht möglich die Konzentration solcher Verbindungen in der Gasphase mit der oben beschriebenen Methode zu bestimmen. Die Verbindungen wurden in einer eisgekühlten Falle, die eine Lösung eines internen Standards enthielt, kondensiert. Die Konzentration der gesammelten Verbindung in der Kühlfalle wurde mittels GC/FID ermittelt. In der Regel konnte die Probe der Kühlfalle direkt, das heißt ohne jegliche Aufkonzentrierung und Aufarbeitung, analysiert werden. Ein Nachteil dieser Bestimmungsmethode bestand daran, daß ausschließlich die Ermittlung der Konzentration vor der Durchführung des Versuches möglich war. Mögliche Konzentrationsschwankungen während des Versuches konnten somit nicht registriert werden.

Mit dieser Methode wurden die Konzentrationen in der Gasphase von Naphthalin und Fluoren ermittelt. Hierbei diente Fluoren als Standard für die Bestimmung der Naphthalinkonzentration. Ähnlich wurde Naphthalin als Standard für die Quantifizierung von Fluoren verwendet. Die Bestimmung der Konzentrationen erfolgte nach der Methode des internen Standards⁸⁹. Folgende Formel wurde dafür herangezogen:

$$M_p = \frac{f_p \times M_{ist} \times F_p}{f_{ist} \times F_{ist}} \quad (4.2)$$

M_p : Menge der Probensubstanz
 M_{ist} : Menge des internen Standards
 F_p : Fläche des Probenpeaks
 F_{ist} : Fläche des Standardspeaks
 f_p, f_{ist} : Substanzspezifische Responsefaktoren

Für die Bestimmung der Responsefaktoren wurde eine Lösung bekannter Konzentrationen der Probensubstanz und Standard an GC/FID gemessen. Mit Hilfe obiger Gleichung wurden dann die Faktoren berechnet.

4.1.3 Gaschromatographie

Gaschromatograph: 6000 Vega Series 2

Detektor: FID

Injektor: Split-Splitless

Säule: DB-5, 30 m x 0,25 mm ID, 0,2 µm Filmdicke

Temperaturprogramm: Isotherm (50 °C, 2 min)

15 °C/min → 290 °C

Isotherm (4 min)

4.2 Quantifizierung der Produkte aus den thermischen Versuchen

Die Produkte jedes thermischen Versuches waren auf zwei Matrices verteilt. Eine flüssige Probe (der Inhalt der Kühlfalle) enthielt die Produkte, die sich in der Gasphase befanden. Schwerflüchtige Verbindungen waren auf dem Feststoff adsorbiert. Beide Proben wurden getrennt analysiert. Eine direkte Analyse der Proben war aus folgenden Gründen nicht möglich:

- Die Proben stellten eine sehr komplexe Matrix dar. Zusätzlich zu den zu analysierenden Verbindungen waren eine sehr große Anzahl anderer organischer Verbindungen vorhanden, welche die Analyse stören und deshalb abgetrennt werden müssen.
- Die Konzentrationen der zu quantifizierenden Verbindungen lagen in der Regel nicht im Bereich der Meßverfahren, so daß eine Anreicherung notwendig war.

Aus diesem Grund war eine sehr aufwendige Vorbehandlung der Proben erforderlich. Diese gliedert sich in folgende Schritte:

1. Extraktion (betrifft nur die festen Proben)
2. Abtrennung der Phenole
3. Abtrennung der störenden Verbindungen und Fraktionierung der Proben
4. Aufkonzentrierung der Proben

Während der Aufarbeitung der Proben treten Konzentrationsverluste der in der Probe enthaltenen Verbindungen auf. Um Analysenfehlern zu vermeiden, wurden deshalb interne Standards (iSt) verwendet.

4.2.1 Auswahl und Zugabe interner Standards

Interne Standards sind Substanzen, die in bekannter Menge am Anfang der Vorbehandlung den Proben zugegeben werden. Damit werden die Probenverluste während der Aufarbeitung weitgehend kompensiert. Die Auswahl geeigneter iSt ist deshalb ein sehr wichtiger Aspekt der Analyse. Hierbei müssen folgende Kriterien berücksichtigt werden:

- iSt dürfen nicht in der Probe enthalten sein.
- iSt dürfen die Analyse nicht stören.
- Geeignete Standards sind solche, die ähnliche chemische und physikalische Eigenschaften besitzen, wie die zu quantifizierenden Verbindungen. Sie verhalten sich ähnlich während der Aufarbeitung und Messung, so daß nur geringe Analysenfehler auftreten.

4.2.1.1 Proben aus Versuchen in Abwesenheit von ^{13}C -Kohlenstoff

Bei den Versuchen ohne Zugabe von ^{13}C -Kohlenstoff entstehen nur ^{12}C -Verbindungen. Als interne Standards für die Quantifizierung der PCBz, PCPh und PCDD/F dienen die analogen ^{13}C -markierten Verbindungen. Drei Standardlösungen wurden verwendet.

Die Standardlösung für die Bestimmung von Chlorbenzolen und Chlorphenolen wurde aus zwei handelsüblichen Lösungen (jeweils ein Isomer von Di- bis Hexachlorbenzol und Di- bis Pentachlorphenol) in Isooktan hergestellt. Die Konzentration der Einzelsubstanzen der PCBz und PCPh in der Mischung betrug jeweils 2,4 ng/µl. Von dieser Standardlösung wurden 100 µl den Proben zugegeben.

Die Dioxin-Standardlösung, von der 25 µl den Proben zugegeben wurde, enthielt folgende ^{13}C -PCDD-Isomere (Promochem):

2,3,7,8-Cl ₄ DD	2,81 ng/µl
1,2,3,7,8-Cl ₅ DD	2,98 ng/µl
1,2,3,4,7,8-Cl ₆ DD	2,77 ng/µl
1,2,3,4,6,7,8-Cl ₇ DD	2,96 ng/µl
Cl ₈ DD	4,42 ng/µl

Die Furan-Standardmischung, von der ebenfalls 25 µl den Proben zugegeben wurde, bestand aus folgenden ¹³C-PCDF-Isomeren (Promochem):

2,3,7,8-Cl ₄ DF	2,38 ng/µl
1,2,3,7,8-Cl ₅ DF	2,30 ng/µl
1,2,3,4,7,8-Cl ₆ DF	2,40 ng/µl
1,2,3,4,6,7,8-Cl ₇ DF	2,47 ng/µl
Cl ₈ DF	2,57 ng/µl

Für chlorierte Naphthaline standen keine ¹³C-markierten Verbindungen zu Verfügung. Sie wurden mit den ¹³C-PCDD-Standards quantifiziert.

4.2.1.2 Proben aus Versuchen mit ¹³C-Kohlenstoff

Bei den Versuchen mit Modellmischungen, die ¹³C-Kohlenstoff enthalten, entstehen neben den ¹²C-Produkten auch ¹³C-markierte Verbindungen. Die Verwendung von ¹³C-markierten PCBz, PCPh und PCDD/F als interne Standards war in diesem Fall ausgeschlossen. Als interner Standard für die Quantifizierung der Dichlorbenzole wurde 1,3-Dichlor-4-fluorbenzol (Cl₂FBz) eingesetzt. Die restlichen Benzole (Tri- bis Hexachlorbenzol) wurden mit 1,3,5-Trichlor-2,4,6,-trifluorbenzol (Cl₃F₃Bz) als interner Standard quantifiziert. Die Quantifizierung chlorierter Phenole und PCDD/F erfolgte jeweils mit 2,6-Dichlor-4-fluorphenol (Cl₂FPh) und 1-Brom-2,3,7,8-tetrachlordibenzofuran (BrCl₄DF). Die Mengen der Standardlösungen, die zur Bestimmung der verschiedenen Substanzklassen zu den Proben gegeben wurden, sowie ihre Zusammensetzung sind in der folgenden Tabelle zusammengefaßt:

Substanzklasse	Zusammensetzung	Menge
PCBz	Cl ₂ FBz (28 ng/µl); Cl ₃ F ₃ Bz (20 ng/µl)	10 µl
PCPh	Cl ₂ FPh (7 ng/µl)	25 µl
PCDD/F	BrCl ₄ DF (6 ng/µl)	5 µl

4.2.2 Extraktion der Feststoffproben

Die Feststoffproben (Flugaschen bzw. Modellflugaschen) wurden in einem Heißdampfsohxlet mit 200 ml Toluol 24 Stunden extrahiert.

4.2.3 Phenolabtrennung

Auf Grund der Polarität der Phenole wurden diese von den restlichen Verbindungen getrennt aufgearbeitet und gemessen. Hierbei wurden die Proben (Toluolextrakte bzw. Kühlfallen) in einem Schütteltrichter zweimal mit 10 ml einer 0,1 M Kaliumcarbonatlösung ausgeschüttelt. Dabei gehen die Phenole als Phenolate in die wäßrige Phase über,

während die restlichen Verbindungen (PCBz, PCDD/F und Naphthaline) in der Toluolphase bleiben. Die wäßrigen Phasen wurden vereinigt und mit 1 ml Essigsäureanhydrid versetzt. Hierbei werden die Phenolate acetyliert, wobei Kohlendioxid entweicht. Die Proben wurden solange geschüttelt bis die Kohlendioxidbildung endete. Die Extraktion der Acetate aus den wäßrigen Proben erfolgte mit Dichlormethan. Hierbei wurden die Proben zweimal mit jeweils 10 ml Dichlormethan ausgeschüttelt. Die anschließende Trocknung der Dichlormethan-extrakte erfolgte durch Verwendung von Natriumcarbonat.

4.2.4 Reinigung und Fraktionierung der Proben

Als Ergebnis der extraktiven Vorbehandlung liegen zwei Extrakte vor. In der Dichlormethan-phase befinden sich die Phenole als Acetate. Sie werden deshalb in den folgenden Abschnitte als Phenolproben bezeichnet. Die Toluollösungen enthalten die PCBz, PCDD/F und andere nicht polare Verbindungen. Die Dichlormethan- und Toluolproben wurden anschließend im Turbo Vap auf ein Volumen von 1 ml eingengt und chromatographisch gereinigt.

4.2.4.1 Reinigung der Phenolproben

Die Proben, welche die Phenolacetate enthalten, wurden über eine SiO_2 -Säule gereinigt. Hierbei wurde eine Glassäule (12 cm Länge sowie 1 cm Durchmesser) mit 4 g SiO_2 und 1 g Na_2SO_4 (von unten nach oben) gefüllt. Die Vorelution der Säule erfolgte mit 30 ml Dichlormethan. Die aufkonzentrierte Probe wurde dann auf die Säule aufgetragen und mit 30 ml Dichlormethan eluiert.

4.2.4.2 Reinigung der Benzol- und PCDD/F-Proben

Die Reinigung der Proben, welche die PCBz und PCDD/F enthalten, bestand aus zwei Schritten. Als erstes wurde eine Abtrennung störender Verunreinigungen mittels einer mit Schwefelsäure beladener Silicagel-Säule durchgeführt. Hierbei werden oxidierbare Substanzen, wie z.B. aromatische Verbindungen mit aliphatischen Seitenketten, durch die Schwefelsäure oxidiert⁹⁰. Dabei entstehen polare Verbindungen (Carbonsäuren, etc.), welche aufgrund der stärkeren Wechselwirkung mit der stationären Phase sehr stark adsorbiert werden. Diesem Reinigungsschritt folgte die chromatographische Fraktionierung der Probe mittels einer Aluminiumoxidsäule.

Herstellung des mit Schwefelsäure beladenen Silicagels

100 g Silicagel wurden mit 78 g konzentrierter Schwefelsäure so lange geschüttelt bis die Mischung homogen war (Silicagel verklebt nicht mehr).

Schwefelsäure/Silicagel-Säule

Eine Glassäule (Länge 32 cm; Durchmesser 1,5 cm) wurde mit 10 g SiO₂ (ICN-Silica 63-200 aktiv 60A), 20 g SiO₂/H₂SO₄ und 2 g NaSO₄ (von unten nach oben) gefüllt. Nach der Vorelution mit 200 ml n-Hexan wurde die aufkonzentrierte Probe auf die Säule aufgetragen und mit dem gleichen Volumen an n-Hexan eluiert. Anschließend wurde der Probe ca. 5 ml Toluol zugegeben und im Turbo Vap auf etwa 1 ml aufkonzentriert. Anschließend folgte die chromatographische Fraktionierung.

Aluminiumoxidsäule

Die chromatographische Fraktionierung erfolgte in einer Glassäule (Länge 12 cm; Durchmesser 1 cm) gefüllt mit 5 g Al₂O₃ (ICN Alumina B-super I) und 2 g NaSO₄ (von unten nach oben). Die Säule wurde mit 50 ml n-Hexan voreluiert. Die Elution der ersten Fraktion, welche die chlorierten Benzole enthält, erfolgte mit 50 ml einer n-Hexan/Dichlormethan-Mischung 95:5. Die zweite Fraktion, in der sich die chlorierten Dioxine und Furane befinden, wurde mit 50 ml einer n-Hexan/Dichlormethan-Mischung 1:1 eluiert.

4.2.4.3 Reinigung der Naphthalin-Proben

Die Reinigung der Proben zur Quantifizierung der PCN erfolgte in ähnlicher Weise wie bei den PCBz und PCDD/F. Der einzige Unterschied bestand darin, daß die Aluminiumoxidsäule nur als Reinigungsschritt und nicht zur chromatographischen Fraktionierung diente. Die Elution der Aluminiumoxidsäule erfolgte deswegen mit 50 ml einer 1:1 Mischung aus n-Hexan und Dichlormethan.

4.2.5 Aufkonzentrierung der Proben und Zugabe von Ausbeutestandards

Die gereinigten Proben wurden aufkonzentriert und in Probengläschen überführt. Kurz vor der Messung wurde den Proben für jede Stoffklasse jeweils ein Ausbeutestandard zugegeben. Diese dienten der Bestimmung der Verluste der internen Standards während der Aufarbeitung.

4.2.5.1 Phenol- und Benzol-Proben

Da PCPh und PCBz sehr leichtflüchtig sind, traten hohe Verluste während der Aufkonzentrierung von Proben auf, die diese Substanzen enthalten. Aus diesem Grund wurde vor der Aufkonzentrierung den Proben etwa 10 ml Toluol zugegeben. Die anschließende Aufkonzentrierung der Proben auf ca. 300 µl erfolgte am Turbo Vap. Als Ausbeutestandard für PCBz diente Dichlortetradeuterobenzol. Für Proben aus Versuchen mit ¹³C-Kohlenstoff wurde als Ausbeutestandard für Benzole 3,4,5-Trichlorbenzotrifluorid verwendet. Die Ausbeute der Analyse der PCPh wurde mit 1,2,4,5-Tetrachlorbenzol als Standard ermittelt.

4.2.5.2 PCDD/F-Proben

Die Proben, welche PCDD/F enthalten, wurden ohne Zugabe von Toluol im Turbo Vap auf ca. 300 µl aufkonzentriert und anschließend in 10 µl Tetradecan überführt. Die vollständige Eliminierung des Toluols erfolgte durch Abblasen der Proben in einem Wasserbad mit einem sanften Stickstoffstrom. Vor dem Abblasen wurden den Proben aus Versuchen ohne ¹³C-Kohlenstoff ¹²C₆/¹³C₆-Tetrachlordibenzodioxin als Ausbeutestandard zugegeben.

4.2.5.3 Naphthalin-Proben

Die Aufkonzentrierung der Naphthalin-Proben erfolgte in gleicher Weise wie oben beschrieben. Hierbei wurde kein Ausbeutestandard verwendet.

4.2.6 Identifizierung und Quantifizierung der Verbindungen mittels GC/MS

Die aufkonzentrierten Proben wurden mittels GC/MS (Gaschromatographie gekoppelt mit Massenspektrometrie) analysiert. Hierbei diente die Gaschromatographie zur Auftrennung der komplexen Proben in die einzelnen Komponenten. Die Identifizierung und Quantifizierung erfolgte mit einem massenselektiven Detektor (MSD), welcher im SIM-Modus (selective ion mode) arbeitete. Hierbei wurden einzelne charakteristische Massen ausgewählt und integrierend über einen von der Substanzklasse abhängigen Zeitraum registriert.

Welche Massen zur Identifizierung und Quantifizierung einer Verbindung herangezogen werden, hängt von der Art der Verbindung und der Zusammensetzung der Probe ab. Geeignete Massen sind solche, die eine ausreichend hohe Intensität aufweisen und sich nicht mit Massen anderer in der Probe enthaltenen Verbindungen überlappen.

Der Molekülpeak chlorierter Verbindungen besitzt ein sehr charakteristisches Cl-Isotopencluster, das von der Chlorierungsstufe abhängig ist. Für jede Verbindung wurden zwei Massen dieses Isotopenclusters zur Identifizierung und eine Masse, in der Regel die Masse mit der höchsten Intensität, zur Quantifizierung herangezogen. In der Tabelle 4-1. sind die für die Messung ausgewählten Massen aller Substanzen (Standards und zu analysierende Verbindungen) zusammengestellt.

Wie schon erwähnt, wurden ¹³C-PCDD als interne Standards für die Quantifizierung chlorierter Naphthaline verwendet. Die Massen der Pentachlornaphthaline und der höher chlorierten Naphthaline überlappen jedoch mit den Massen der ¹³C-Tetra- bis Heptachlordioxine. Eine Quantifizierung der Naphthaline mit diesen Standardverbindungen war jedoch möglich, weil nur die niederchlorierte Naphthaline gebildet wurden (s. Kapitel 5.7).

Tabelle 4-1 Massen zur Identifizierung und Quantifizierung chlorierter Benzole, Phenole, Dibenzodioxine und -furane und Naphthaline. Die Massen, die für die Quantifizierung dienen, sind schattiert dargestellt.

	BrCl ₂ DF		Cl ₂ FBz		Cl ₂ F ₃ Bz		Cl ₂ FPh	
Peaks	M	M+2	M	M+2	M	M+2	M	M+2
Intensität	78	100	100	64	100	96	100	64
Masse		383,8096	164	166	234	236	180	182

Cl-Atome	Peaks	Intensität	¹² C ₁₂ -PCDD	¹³ C ₁₂ -PCDD	¹² C ₆ / ¹³ C ₆ -PCDD	¹² C ₁₂ -PCDF	¹³ C ₁₂ -PCDF	¹² C ₆ / ¹³ C ₆ -PCDF
Cl₄								
	M	78	319,8965	331,9368	325,9167	303,9016	315,9419	309,9217
	M+2	100	321,8936	333,9339	327,9137	305,8987	317,9389	311,9188
Cl₅								
	M	62					349,9029	
	M+2	100	356,8546	367,8949	361,8747	339,8597	351,9000	345,8798
	M+4	64	357,8517	369,8919	363,8718	341,8568		347,8769
Cl₆								
	M	52					383,8639	
	M+2	100	389,8156	401,8559	395,8358	373,8207	385,8610	379,8408
	M+4	80	391,8127	403,8530	397,8328	375,8178		381,8379
Cl₇								
	M	44					417,8250	
	M+2	100	423,7767	435,8169	429,7668	407,7817	419,8220	413,8019
	M+4	96	425,7737	437,8140	431,7939	409,7788		415,7989
Cl₈								
	M+2	89	457,7377	469,7780	463,7578	441,7428	453,7831	447,7629
	M+4	100	459,7348	471,7750	465,7548	443,7398	455,7801	449,7600

Cl-Atome	Peaks	Intensität	¹² C ₆ -PCBz	¹³ C ₆ -PCBz	¹² C ₆ -PCPh	¹³ C ₆ -PCPh	¹² C ₆ -PCN
Cl							
	M	100					162
	M+2	32					164
Cl₂							
	M	100	146	162	162	168	196
	M+2	64	148	154	164	170	198
Cl₃							
	M	100	180		196		230
	M+2	96	182	188	198	204	232
	M+4	31		190		206	
Cl₄							
	M	78	214		230		264
	M+2	100	216	222	232	238	266
	M+4	48		224		240	
Cl₅							
	M	62					
	M+2	100	260	266	266	272	334
	M+4	64	252	258	268	274	336
Cl₆							
	M+2	52	284				
	M+4	100	286	292			368
	M+6	80		294			370

Zur Identifizierung einer Verbindung müssen folgende Kriterien berücksichtigt werden:

- (i) Die Retentionszeiten zweier Massen ($M+$, $M+2$, etc.) einer Verbindung müssen innerhalb von 1 - 2 Sekunden übereinstimmen.
- (ii) Das Flächenverhältnis der entsprechenden Peaks ($M+$, $M+2$) muß innerhalb der Schwankungsgrenze ($\pm 10\%$) mit dem Isotopenverhältnis von ^{35}Cl zu ^{37}Cl des natürlichen vorkommenden Chlors übereinstimmen.
- (iii) Die Massen der gefundenen Substanzpeaks im Chromatogramm müssen mit den gesuchten Massen übereinstimmen. Die Genauigkeit der Ionenmassen hängt vom Auflösungsvermögen des Detektors ab.

Chlorierte Benzole und Phenole wurden mit dem Quadrupol-MSD quantifiziert. Hierbei war nur eine Massenbestimmung als sog. Nominalmasse (ganzzahlige Masse) möglich. Die Identifizierung der $^{12}\text{C}_{12}$ -, $^{13}\text{C}_{12}$ - und $^{12}\text{C}_6/^{13}\text{C}_6$ -PCDD/F war mit dem Quadrupol-MSD nicht möglich, denn aufgrund der niedrigen Auflösung fanden Massenüberlagerungen statt. Aus diesem Grund wurde ein hochauflösendes Massenspektrometer benutzt, welches eine Unterscheidung bis zu 0,005 Masseneinheiten erlaubt.

Die Quantifizierung erfolgte nach der Methode des internen Standards mit Hilfe der Gleichung 4.2 (s. Kapitel 4.1.2). Die Bestimmungsmethoden der dafür notwendigen Responsefaktoren wurden ebenfalls in Kapitel 4.1.2 beschrieben. Im Falle der Verwendung von ^{13}C -markierten Standards (s. Kapitel 4.2.1.1) kann die Gleichung 4.2 vereinfacht werden, denn die Standards und die zu bestimmenden Substanzen gehören zu denselben Verbindungsklassen und besitzen deshalb dieselben Responsefaktoren.

4.2.6.1 Säulen- und Geräteparameter

Chlorierte Benzole, Phenole und Naphthaline:

HRGC-LRMS:

Gaschromatograph: HP 5890 Series II
Autosampler: HP 7673A
Quadrupol-MS: HP 5970 MSD (Massenbereich 1-800)
Injektor: Split-Splitless
Vorsäule: unbelegte, desaktivierte fused-Silicasäule, 1-5m
Säule: DB-5, 30m x 0,25 mm ID, 0,2 μm Filmdicke

Temperaturprogramm für chlorierte Benzole und Phenole:

Injektor: 305 °C
Isotherm (80°C, 2 min)
5°C /min \rightarrow 200 °C
20 K/min \rightarrow 300 °C
Isotherm (5 min)

Temperaturprogramm für chlorierte Naphthaline:

Isotherm: 80 °C, 3 min
10 °C/min → 150 °C
2 °C/min → 260 °C
10 °C/min → 300 °C
Isotherm: 300 °C, 1 min

PCDD/F

HRGC/HRMS:

Gaschromatograph: HP 5890 Series II
HRMS: VG Autospec (Massenbereich 1-1000. Auflösung: 8000-10000)
Injektor: Split-Splitless
Säule: SP-2331, 60 m x 0,25 mm ID, 0,2 µm Filmdicke

Temperaturprogramm:

Isotherm (200 °C, 10 min); 5 °C/min → 250 °C; Isotherm (40 min)

4.3 TIC-Messungen

Zusätzlich zu den GC/MS-Messungen in SIM-Modus wurden Messungen in TIC-Modus (Totalionenstromchromatogramm) durchgeführt. Hierbei wurden über eine bestimmte Zeit alle Massen der mittels GC aufgetrennten Verbindungen registriert. Mit dieser Meßtechnik erhält man ein Chromatogramm, bei dem jeder einzelne Peak ein vollständiges Massenspektrum darstellt. Da jede Verbindung ein charakteristisches Massenspektrum besitzt, ist es möglich die in den Proben enthaltenen Verbindungen zu identifizieren. Hierbei werden die gemessenen Massenspektren mit bekannten Spektren einer Bibliothek verglichen. Sowohl aufgearbeitete Proben als auch nicht behandelte Proben wurden mit dieser Meßtechnik erfaßt. Folgende Säulen- und Gerätparameter wurden verwendet:

HRGC/LRMS:

Gaschromatograph: HP 5890 Series II
Autosampler: HP 7673A
MSD: HP 5970 Series
Injektor: Split-Splitless
Vorsäule: unbelegte, desaktivierte fused-Silicasäule, 1-5m
Säule: DB-5, 30m x 0,25 mm ID, 0,2 µm Filmdicke

Temperaturprogramm (für Proben in Toluol)

Isotherm: 60 °C, 2 min
7 °C/min → 300 °C
Isotherm: 300 °C, 2 min

5 Ergebnisse und Diskussion

Wie schon erwähnt, werden für die Entstehung chlorierter Organoverbindungen in/auf Flugaschen zwei Bildungswege postuliert: die direkte Umsetzung von Vorläufersubstanzen auf der Flugasche und die Bildung aus den Kohlenstoffpartikeln der Flugasche (*de-novo*-Synthese). Zielsetzung dieser Arbeit war, diese beiden Reaktionswege zu untersuchen und miteinander zu vergleichen. Entsprechend diesem Ziel, wurden thermische Versuche durchgeführt, bei denen die Flugasche aus einer kommunalen Müllverbrennungsanlage sowie Modellflugaschen mit potentiellen Vorläuferverbindungen umgesetzt wurden. Als Vorläufersubstanzen wurden Toluol, Benzaldehyd, Benzol, 2-Chlorphenol, 2,6-Dichlorphenol, n-Hexan, Fluoren und Naphthalin eingesetzt. Mit dieser Auswahl an Substanzen konnte ein breites Spektrum an organischen Verbindungen, von Aliphaten über einfache Aromaten bis zu polycyclischen Aromaten, abgedeckt werden. Die Dosierung der Vorläufersubstanzen erfolgte bei allen Versuchen in der Gasphase (s. Kapitel 3.3). Als Gasatmosphäre wurde stets synthetische Luft (50 ml/min) verwendet. Die restlichen Reaktionsparameter, wie Temperatur, Zeit und organische Zusammensetzung der Gasphase variierten von Versuch zu Versuch und werden zusammen mit den diskutierten Ergebnissen in den folgenden Kapiteln im einzelnen dargestellt.

5.1 Reaktion von gasförmigem Toluol mit der Flugasche Göppingen

Schon 1989 schlug De Leer³⁰ Toluol als eine der Vorläuferverbindungen der PCDD/F in Müllverbrennungsanlagen vor. Spätere experimentelle Befunde^{31,32} bestätigten die ersten Aussagen von De Leer und dienten als Anregung für die gegenwärtige Studie. Überdies tritt Toluol in den Abgasen in Müllverbrennungsanlagen⁹¹ in Konzentrationen von ca. 35 µg/m³ auf und stellt somit eine der organischen Hauptkomponenten dar.

Um den Einfluß von gasförmigem Toluol auf die Bildung chlorierter Organoverbindungen auf Flugaschen besser zu verstehen, wurden zwei Versuchsreihen mit der Flugasche aus einer Hausmüllverbrennungsanlage (s. Kapitel 3.1 und 3.2.1) durchgeführt. Untersucht wurde die Zeitabhängigkeit der Bildung polychlorierter Benzole (PCBz), Phenole (PCPh), Dibenzop-dioxine (PCDD) und -furane (PCDF) bei 300°C im Zeitbereich von 1 bis 5 Stunden. Eine Versuchsreihe wurde in Abwesenheit von Toluol durchgeführt. Sie diente zur Bestimmung der Produkte, die aus dem Restkohlenstoff der Flugasche durch die *de-novo*-Synthese entstehen. Unter identischen Reaktionsbedingungen wurden parallele Versuche in Gegenwart von Toluol (86,7 µg/ml) durchgeführt. Der Vergleich zwischen den Produkten aus beiden Versuchsreihen zeigt den Einfluß von Toluol auf die Bildung von Organochlorverbindungen auf Flugaschen. Zusätzlich wurden die Konzentrationen aller untersuchten Verbindungen auf der nicht thermisch behandelten Flugasche bestimmt. Sie dienten als Blindwerte der Versuche. Die Konzentrationen der untersuchten Produkte sind in der Tabelle 8-1 des Anhangs I aufgelistet. Eine Zusammenfassung der Gesamtkonzentrationen der einzelnen Substanzklassen liefert die nachfolgende Tabelle.

Tabelle 5.1-1: Gesamtkonzentration (ng/g) an PCBz, PCPh und PCDD/F bei der thermischen Behandlung der Flugasche Göppingen in Ab- und Anwesenheit von Toluol bei 300 °C und Reaktionszeiten von 1, 3, 4 und 5 Stunden.

ohne Toluol				
	1	3	4	5
PCBz	30320	52615	43540	21720
PCPh	490	285	290	285
PCDD	490	930	830	540
PCDF	1525	3360	3180	1345

mit Toluol				
	1	3	4	5
PCBz	217630	1026755	1357575	1363130
PCPh	315	355	193	705
PCDD	580	1025	1055	635
PCDF	1395	3060	3300	1762

Über dem gesamten Zeitbereich stellen PCBz, gefolgt von PCDF, die Hauptprodukte der thermischen Behandlung der Flugasche dar. Das gilt sowohl bei der Umsetzung in Gegenwart von Toluol, als auch in seiner Abwesenheit. Der prozentuale Anteil (molar) an PCBz unterliegt keiner großen zeitlichen Veränderung und beträgt bei dem Versuch mit Toluol 99,5 - 99,9 % der Gesamtkonzentration der untersuchten Produkte, bzw. 93 - 96 % bei der Umsetzung ohne Toluol. Im gesamten Zeitbereich überwiegt die Bildung von PCDF gegenüber der PCDD-Bildung.

Die Abb. 5.1-1 stellt die zeitliche Abhängigkeit der Konzentrationen von PCDD und PCDF gegenüber. Daraus wird deutlich, daß eine Zunahme der Reaktionszeit bis 3 - 4 Stunden (Konzentrationsmaximum) eine Erhöhung der Bildung zur Folge hat. Der Konzentrationsanstieg der PCDF ist jedoch erheblich größer als bei den PCDD, was zu einer Zunahme des Verhältnisses [PCDF:PCDD] führt (s. Abb. 5.1-2). Die Konzentrationsabnahme bei längeren Reaktionszeiten ist wahrscheinlich eine Folge des Auftretens von Abbaureaktionen. Wenn sich auch der zeitliche Verlauf der Konzentrationen der PCDD und PCDF in An- und Abwesenheit von Toluol sehr ähneln, wird eine geringfügige Verschiebung der Bildungsmaximums zur späteren Reaktionszeiten bei der Umsetzung mit Toluol beobachtet. Darauf wird später eingegangen.

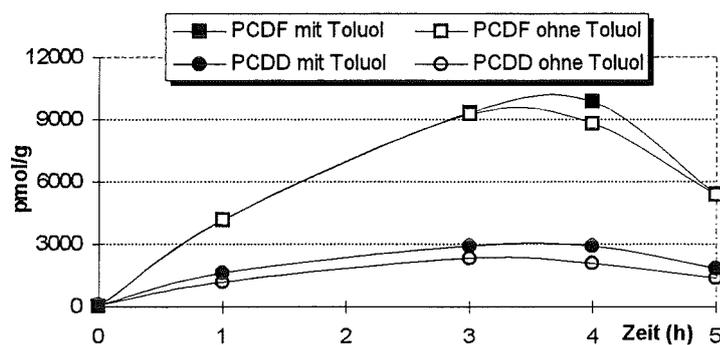


Abb. 5.1-1 Zeitabhängigkeit der Bildung von PCDD/F auf der Flugasche Göppingen bei 300 °C.

Das Verhältnis [PCDF]:[PCDD] variiert zwischen den Werten 2,5 und 4,2 in Abhängigkeit von der Reaktionszeit und der Zusammensetzung der Gasphase mit und ohne Toluol (s. Abb. 5.1-2). In Gegenwart von Toluol nimmt das PCDF/PCDD-Verhältnis ab, als Folge einer erhöhten PCDD-Bildung.

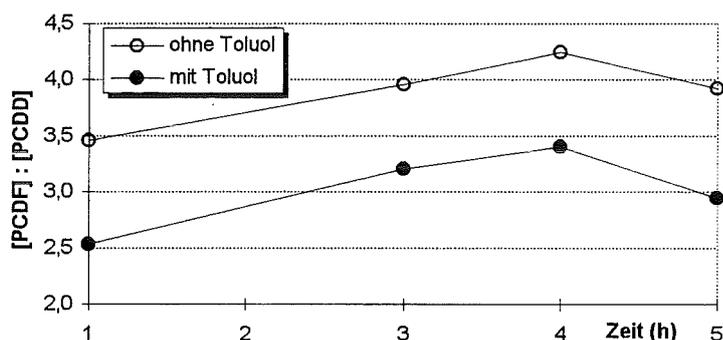


Abb. 5.1-2 Zeitabhängigkeit des Verhältnisses [PCDF]:[PCDD] bei der thermischen Behandlung der Flugasche Göppingen bei 300 °C.

Wie aus der obigen Abbildung hervorgeht, steigen die Werte des Verhältnisses [PCDF]:[PCDD] mit zunehmender Reaktionszeit leicht an, bis bei 4 Stunden ein Maximum erreicht wird. Dieser zeitliche Verlauf ist bei Umsetzungen mit und ohne Toluol nahezu identisch.

Aufgrund der relativ hohen Blindwerten der PCPh auf dieser Flugasche ist die zeitliche Abhängigkeit dieser Substanzen nicht sehr eindeutig. Es läßt sich jedoch ein Bildungsmaximum bei der Umsetzung ohne Toluol und bei einer Stunde Reaktionszeit erkennen (s. Abb. 5.1-3). Diesem Maximum folgt eine Konzentrationsabnahme, die in einem Minimum bei 4 Stunden endet. Bei höheren Reaktionszeiten findet erneut eine stärkere Bildung statt. Eine ähnliche Zeitabhängigkeit tritt bei der PCPh-Konzentration in Gegenwart von Toluol auf. Das Bildungsmaximum wird jedoch in diesem Fall bei späteren Reaktionszeiten erreicht.

Vergleicht man den zeitlichen Konzentrationsverlauf der PCPh mit dem der PCDD, so wird deutlich, daß die Konzentrationen beider Substanzklassen eine entgegengesetzte

Zeitabhängigkeit zeigen. So ist der Konzentrationsanstieg der PCDD/F mit einer Abnahme der PCPh-Konzentration verbunden. Das deutet auf eine Beteiligung der Chlorphenole als Vorläuferverbindungen bei der Bildung von PCDD hin.

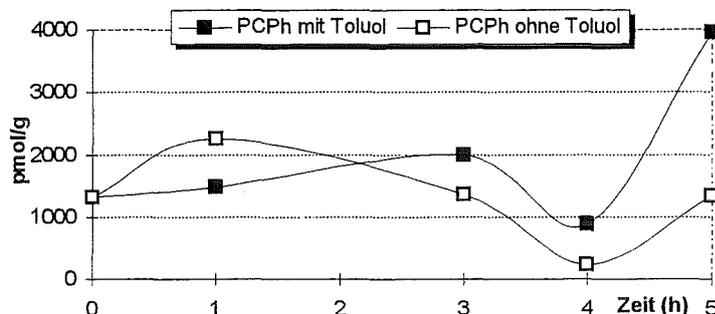


Abb. 5.1-3: Zeitabhängigkeit der Bildung von PCPh auf der Flugasche Göppingen bei 300 °C.

Einen viel stärkeren Einfluß hat Toluol auf die Bildung chlorierter Benzole. Die Zugabe von Toluol führt nicht nur zu bedeutend höheren PCBz-Konzentrationen (um den Faktor 8 - 100), sondern auch zu einer äußerst unterschiedlichen Zeitabhängigkeit (s. Abb. 5.1-4). In Abwesenheit von Toluol zeigt die PCBz-Bildung einen zu den PCDD/F ähnlichen Zeitverlauf mit einem Konzentrationsmaximum bei 3 Stunden Reaktionszeit. In Gegenwart von Toluol dagegen steigt die PCBz-Konzentration proportional zur Reaktionszeit an. Daraus kann man folgende Schlußfolgerungen ziehen:

- i) Auf der Flugasche wird ein Teil des Toluols in PCBz umgesetzt.
- ii) Der größte Teil der aus dem Toluol entstandenen PCBz reagieren nicht oder nur in sehr geringen Maßen auf der Flugasche weiter.

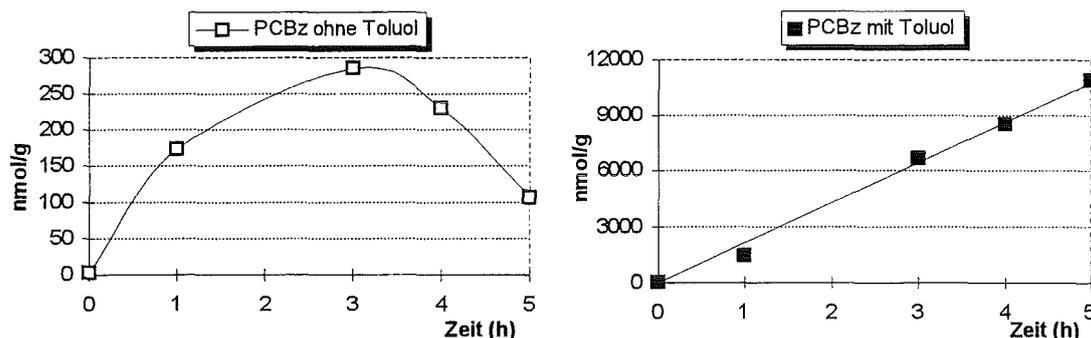


Abb. 5.1-4 Zeitabhängigkeit der Bildung von PCBz auf der Flugasche Göppingen bei 300 °C.

Des weiteren führt die Zugabe von Toluol zu einer erheblichen Senkung des Chlorierungsgrades aller Produkte. So sind beispielsweise Tetra- und Pentachlordioxine die am wenigsten gebildeten PCDD bei der Umsetzung der Flugaschen bei 300 °C in Abwesenheit von Toluol. Dagegen stellen in Gegenwart von Toluol diese Homologengruppen die Hauptkomponenten der PCDD dar. Ähnliches trifft für die Chlorierungsstufen der PCDF zu. Während in Abwesenheit von Toluol Hexachlorfurane die häufigsten PCDF sind, werden in

Anwesenheit von Toluol die Tetrachlorspezies bevorzugt. Auch der Chlorierungsgrad der Chlorphenole nimmt unter Einfluß von Toluol ab. So sind Dichlorphenole die Hauptvertreter dieser Substanzklasse in Gegenwart von Toluol, während Tetrachlorhomologen die Hauptkomponenten in Abwesenheit von Toluol darstellen. Wenn auch bei der thermischen Behandlung der Flugasche ohne Zugabe von Toluol bereits Dichlorbenzole die Hauptmenge der PCBz bilden, führt die Beigabe von Toluol zu einer so starken Konzentrationszunahme der Cl₂Bz, daß mit Ausnahme der Trichlorbenzole die Konzentrationen der restlichen Chlorbenzole vernachlässigt werden können. Diese Verschiebung des Chlorierungsgrades der Produkte unter Einwirkung von Toluol deutet darauf hin, daß in Gegenwart von Toluol, neben der *de-novo*-Synthese, noch andere Bildungswege eine Bedeutung haben.

Nachfolgende Abbildungen (Abb. 5.1-5) stellen die zeitliche Abhängigkeit der Chlorierungsmuster der einzelnen Substanzgruppen dar. Hierbei wurden die Konzentrationen der Tetra- bis Hexachlorbenzole, die bei der Umsetzung der Flugasche mit Toluol gebildet wurden, nicht dargestellt. Wie bereits erwähnt, sind diese Konzentrationen gegenüber den restlichen PCBz-Konzentrationen vernachlässigbar. Die Abbildungen verdeutlichen den Einfluß von Toluol auf den Zeitverlauf der Konzentrationen der einzelnen Chlorierungsgruppen. Erfolgt die Umsetzung ohne Toluol, so zeigt die Bildung aller Chlorierungsstufen der PCDD/F und PCPh ein Maximum bei ähnlichen Reaktionszeiten. In Gegenwart von Toluol dagegen findet eine beachtliche Verschiebung dieses Maximums für die hochchlorierten Spezies (Hexa- bis Oktachlordioxin) zu späteren Zeiten statt. Das bedeutet, daß in Gegenwart von Toluol die Bildung von hochchlorierten PCDD/F erst bei Reaktionszeiten von über drei Stunden relevant ist. Diese spätere Bildung der hochchlorierten Spezies bewirkt die schon angedeutete Verzögerung des Maximums der gesamten PCDD/F-Konzentration (s. Abb. 5.1-1).

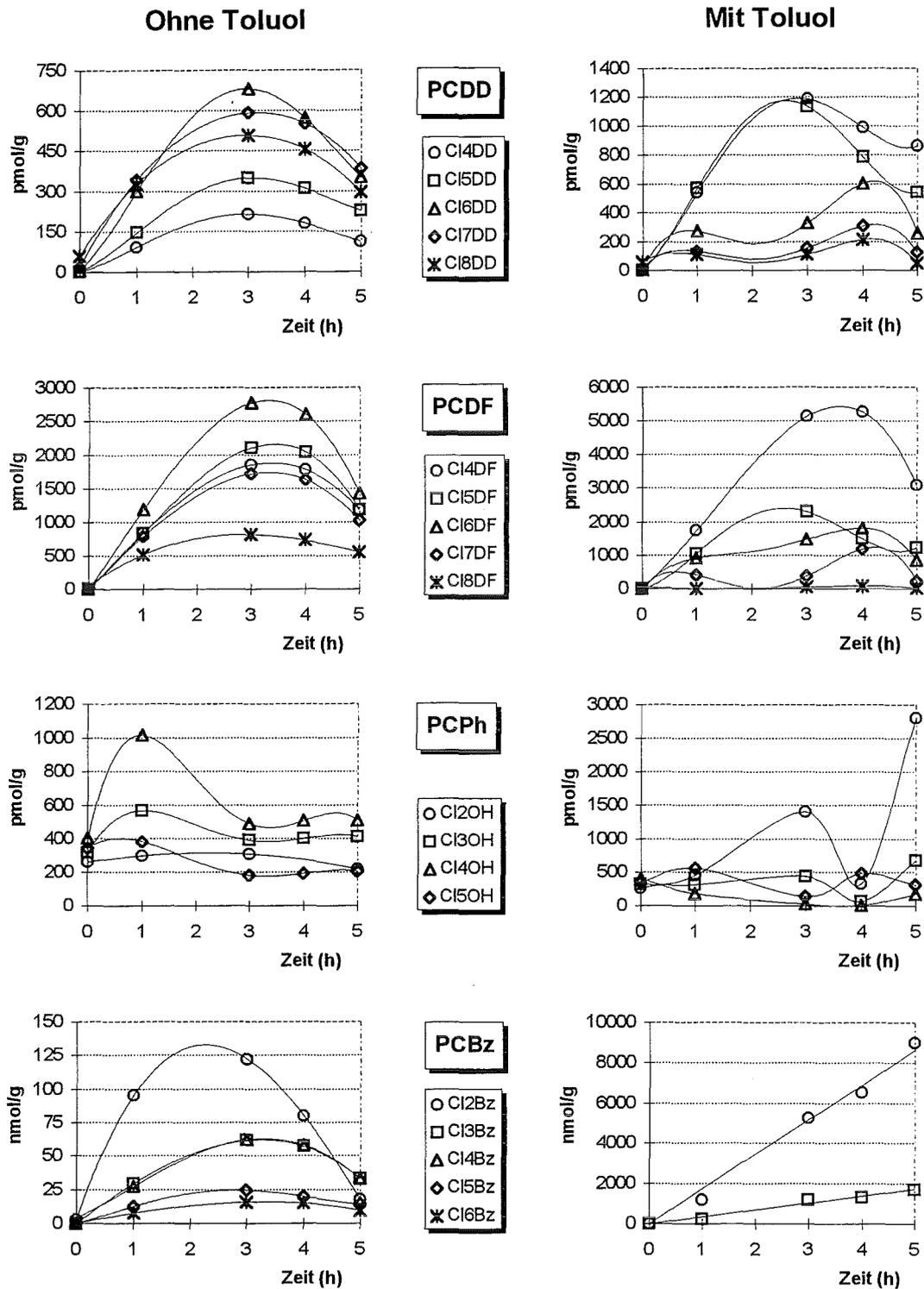


Abb. 5.1-5 Muster der Chlorierungsgrade der PCDD, PCDF, PCPh und PCBz bei der thermischen Behandlung der Flugasche Göppingen mit und ohne Toluol in Abhängigkeit von der Zeit.

Die Tabelle 5.1-2 listet die häufigsten Isomere der PCDD/F bei thermischen Experimenten in Abwesenheit und in Gegenwart von Toluol bei 300 °C und 3 Stunden Reaktionszeit auf.

Angegeben ist die prozentuale Verteilung der Konzentrationen zwischen den einzelnen Isomeren innerhalb einer Chlorierungsstufe. Es ist ausschließlich die Isomerenverteilung bei dieser Reaktionszeit gezeigt. Diese Reaktionszeit wurde ausgewählt, weil sie dem Bildungsmaximum entspricht. Die aufgelisteten Ausbeuten können jedoch auf die restlichen Reaktionszeiten übertragen werden, denn es wurde keine zeitliche Veränderung der Isomerenverteilung beobachtet.

Tabelle 5.1-2 Relative Ausbeuten (%) der häufigsten Isomere der PCDD/F bei thermischen Experimenten bei 300 °C und 3 Stunden Reaktionszeit in Abwesenheit und in Gegenwart von Toluol. Die am häufigsten gebildeten Isomeren bzw. Isomerengruppen sind schaffiert.

	ohne Toluol	mit Toluol		ohne Toluol	mit Toluol
Cl₄DD			Cl₄DF		
1237	9,1	11,4	1678/1234	31,9	34,2
1234/1246/1249/1238	43,2	37,4	2468/1238/1467/1236	4,2	8,2
1236/1279	9,2	10,7	2346	11,5	7,2
Cl₅DD			Cl₅DF		
12468/12479	5,6	11,6	2367	6,1	3,3
12368	4,1	6,4	1289	19,7	4,9
12478	5,0	4,5	Cl₆DF		
12379	4,5	5,2	14678/12347	3,6	6,0
12469/12347	11,5	11,2	12346	5,1	12,1
12378	7,5	4,8	12469/12678	6,2	4,6
12467	5,9	4,4	12349	4,9	5,3
12489	6,7	5,0	23478	8,9	7,1
12346	17,9	26,2	23467	35,5	20,5
12367	12,4	8,2	Cl₆DF		
12389	15,9	10,1	134678	7,5	10,7
Cl₆DD			124678	6,8	10,4
124679/124689/123468	17,4	28,6	123478/123479	7,6	11,1
123679	9,7	12,4	123467	13,2	18,1
123689	12,5	12,9	123469/123689	11,6	6,0
123478	11,0	8,3	123678	7,2	8,7
123789	9,3	8,0	123489	9,9	4,2
123467	29,3	18,9	234678	18,2	12,7
Cl₇DD			Cl₇DF		
1234679	30,7	45,6	1234678	47,5	63,5
1234678	69,3	54,6	1234679	24,3	18,3
			1234689	16,6	10,6

Aus der obigen Tabelle läßt sich die Dominanz bestimmter Isomeren erkennen. Wenngleich einige Unterschiede zwischen den Isomerenverteilungen der Umsetzungen in An- und Abwesenheit von Toluol beobachtet werden, sind diese jedoch sehr gering. Meistens werden die gleichen Isomeren mit und Toluol bevorzugt.

Bei der Bildung von PCBz wird eine hohe Isomerenspezifität beobachtet (s. Abb. 5.1-6). Die Chlorierung der Benzole findet fast ausschließlich in ortho-Positionen statt. Diese Tendenz ist sogar bei den Tetrachlorbenzolen zu beobachten, obwohl es hier auf Grund der

großen sterischen Hinderung nicht zu erwarten wäre. Mit zunehmendem Chlorierungsgrad nimmt jedoch der Anteil an anderen Isomeren zu. Jay und Stieglitz haben bereits über diese bevorzugte ortho-Chlorierung berichtet und schlugen ein Ligandentransfermechanismus vor⁷⁸.

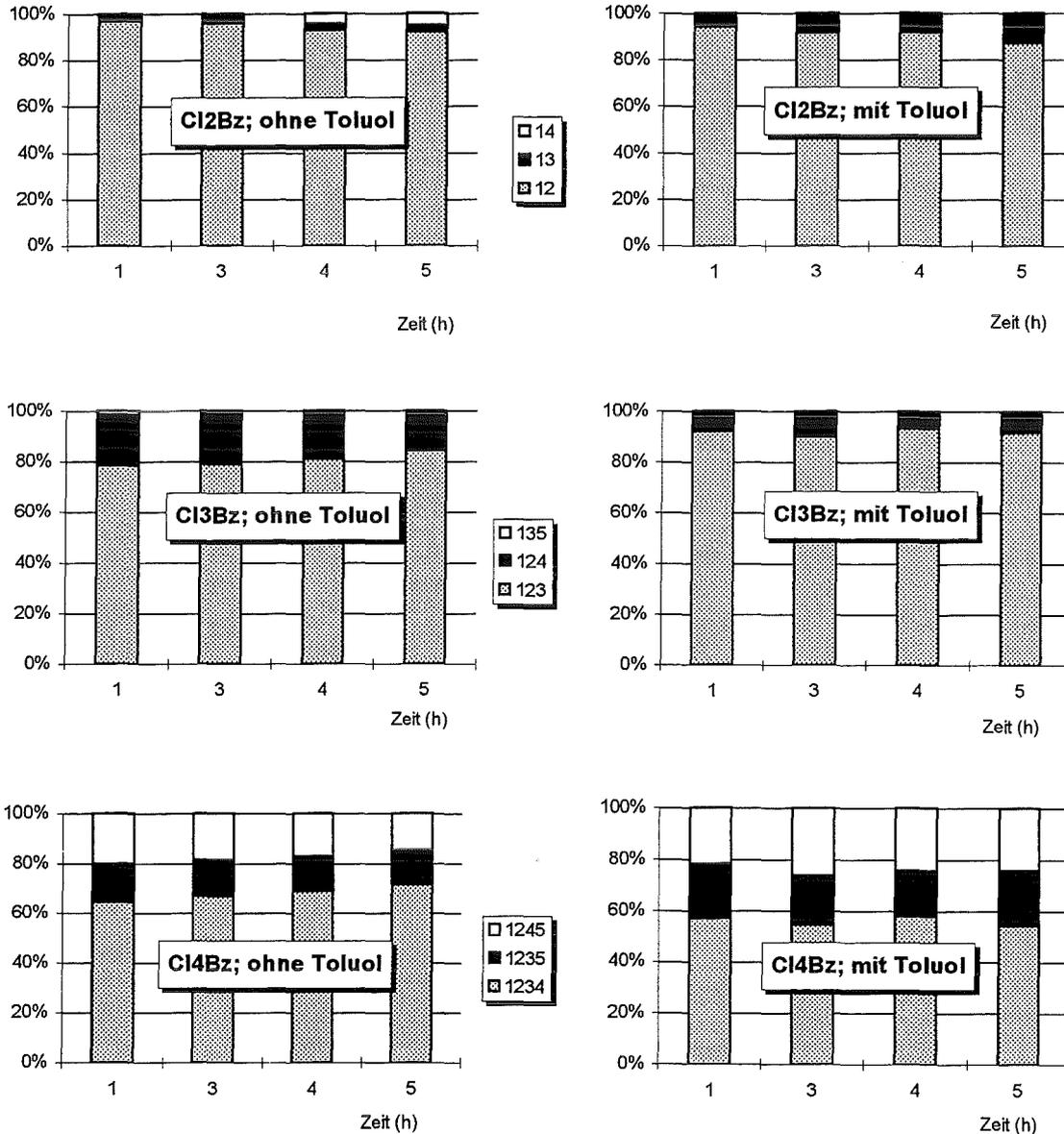


Abb. 5.1-6 Relative Ausbeuten (%) der Einzelisomere an PCBz der thermischen Experimente in Abwesenheit und in Gegenwart von Toluol bei 300 °C.

5.1.1 Zusammenfassung

Der Einfluß von gasförmigem Toluol auf die Bildung von PCBz, PCPh und PCDD/F auf/in der Flugasche Göppingen wurde bei 300 °C und Reaktionszeiten von 1 - 5 Stunden untersucht. Folgende Schlußfolgerungen können aus diese Studie gezogen werden:

- i) Sowohl bei der Umsetzung in Abwesenheit von Toluol als auch in seiner Gegenwart stellen Chlorbenzole die Hauptprodukte dar. In Gegenwart von Toluol findet eine deutlich stärkere Bildung dieser Substanzklassen statt. In diesem Fall steigt die PCBz-Konzentration proportional mit der Reaktionszeit.
- ii) Die Bildung an PCDF überwiegt gegenüber der PCDD-Bildung. Das Verhältnis [PCDF]:[PCDD] zeigt bei ca. 4 Stunden Reaktionszeit ein Maximum. Überdies nimmt dieses Verhältnis durch Zugabe von Toluol als Folge einer erhöhten PCDD-Bildung ab.
- iii) In Anwesenheit von Toluol wird die Bildung von niederchlorierten Spezies erheblich bevorzugt. Diese Tatsache trifft für alle untersuchten Substanzklassen zu.
- iv) Der zeitliche Verlauf der Konzentration der einzelnen Chlorierungsstufen der PCDD/F wird durch Toluol so beeinflusst, daß in seiner Gegenwart die Bildung hochchlorierter Verbindungen erst bei späteren Reaktionszeiten stattfindet.

5.2 Reaktion von gasförmigem Toluol mit Modellflugaschen

Im vorigen Kapitel wurde der Einfluß von Toluol bei der Bildung chlorierter Organoverbindungen auf Göppinger Flugasche im Detail beschrieben. Da die Produkte des Toluols (Bildung aus Vorläuferverbindung) von den Produkten aus dem Restkohlenstoff der Flugasche (*de-novo*-Synthese) nicht unterschieden werden konnten, war es nicht möglich zu klären, inwieweit Toluol als Vorläufersubstanz bei der Bildung chlorierter Organoverbindungen fungiert. Die nachfolgenden Experimente, bei denen Toluol mit Modellflugaschen umgesetzt wird, sollen die bisherigen Kenntnisse ergänzen.

5.2.1 Reaktion von gasförmigem Toluol mit einer Modellflugasche ohne Kohlenstoff

Mit dem Ziel, möglichst viele Informationen über die Reaktion von Toluol auf Flugaschen zu erhalten, wurde gasförmiges Toluol mit der Modellflugasche B (s. Kapitel 3.24) bei 300 °C umgesetzt. Diese Modellflugasche wurde ausgewählt, weil sie keinen Kohlenstoff enthält. Somit ist sichergestellt, daß alle Reaktionsprodukte aus Toluol gebildet wurden. Ziel dieser Untersuchung war, möglichst alle Produkte des Toluols zu identifizieren. Aus diesem Grund wurde auf eine quantitative Analyse verzichtet. Bei den durchgeführten Analysen handelt es sich um scan-Messungen (s. Kapitel 4.3) mit einem massenselektiven Detektor. Diese Meßtechnik ermöglicht die Identifizierung aller vorhandenen Verbindungen, wobei die Meßgrenzen bei ca. 20-100 ng/µl liegen. Spurenstoffe können mit dieser Meßtechnik nicht erfaßt werden.

Das Totalionenchromatogramm (s. Abb. 5.2-2) zeigt, daß Benzaldehyd und Benzylalkohol die Hauptprodukte der Umsetzung von Toluol sind. Diese Beobachtung überrascht nicht, denn die Oxidation der aliphatischen Kette von Toluol mit Sauerstoff ist aus der klassischen Chemie bekannt⁹²⁻⁹⁴ und wird von der Industrie zur Herstellung von Benzaldehyd, Benzoesäure und Phenol verwendet (s. Abb. 5.2-1). Metallverbindungen, insbesondere CuCl₂, werden hierbei als Katalysatoren eingesetzt.

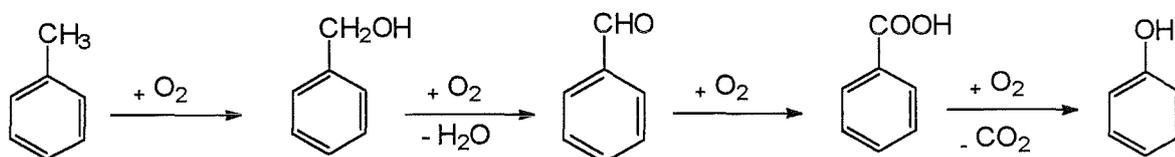


Abb. 5.2-1 Oxidationsroute von Toluol in Gegenwart von Sauerstoff.

Neben Oxidationsreaktionen finden auch Chlorierungsreaktionen statt. So konnten Monochlortoluole, Monochlorbenzaldehyde und chlorierte Benzole identifiziert werden. Aus den Chromatogrammen geht hervor, daß aus Toluol ausschließlich Monochlortoluole gebildet werden. Die weitere Chlorierung des Toluols findet nicht statt. Des Weiteren sind die Mengen an Monochlortoluolen deutlich geringer als die der Oxidationsprodukte von Toluol,

Benzylalkohol und Benzaldehyd. Diese Beobachtungen zeigen, daß die Oxidation des Toluols gegenüber der Chlorierung überwiegt.

Da es sich bei den PCDD/F und PCPh um Spurenstoffe handelt, konnte die Bildung dieser Substanzen bei dieser Untersuchung aufgrund der verwendeten Meßtechnik nicht bestätigt werden. Auf die Bildung dieser Verbindungen aus Toluol auf Modellflugaschen wird im nächsten Abschnitt näher eingegangen.

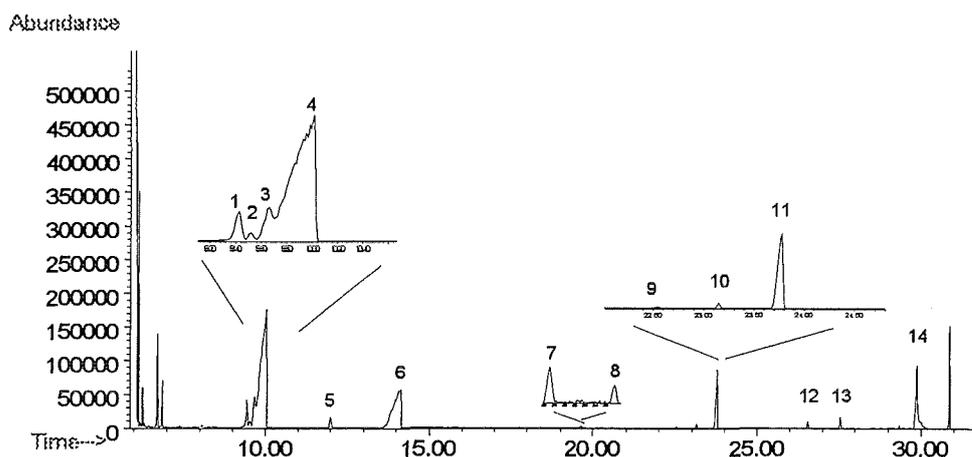


Abb. 5.2-2 Gaschromatogramme der Reaktionsprodukte von Toluol auf der Modellflugasche B bei 300 °C im Luftstrom.

1,2,3: Monochlortoluole; 4: Benzaldehyd; 5: Dichlorbenzol; 6: Benzylalkohol;
7,8: Monochlorbenzaldehyd; 9,10,11: Trichlorbenzole; 12,13: Tetrachlorbenzole;
14: Bibenzyl

5.2.2 Reaktion von gasförmigem Toluol mit einer Modellflugasche mit ^{13}C -Kohlenstoff: Temperaturabhängigkeit

Von besonderem Interesse ist der Vergleich zwischen der Bildung chlorierter Organverbindungen, in erster Linie PCDD/F, aus Toluol und aus partikulärem Kohlenstoff (*de-novo*-Synthese). Diese Gegenüberstellung ist in Versuchen möglich, in denen Toluol mit der Modellflugasche A (s. Kapitel 3.2.3) umgesetzt wird. Bei Verwendung dieser Modellflugasche, die ausschließlich ^{13}C -markierten Kohlenstoff enthält, können die Produkte des Toluols (^{12}C -Verbindungen) von denen des partikulären Kohlenstoffs (^{13}C -Verbindungen) unterschieden werden. Untersucht wurde die Temperaturabhängigkeit (275, 300 und 350 °C) der Bildung von PCDD/F, PCPh und PCBz aus Toluol und partikulärem ^{13}C -Kohlenstoff bei einer Toluolkonzentration von 86,7 µg/ml und einer Reaktionszeit von 2 Stunden unter synthetischer Luft (50 ml/min). Die Konzentrationen der einzelnen PCBz, PCPh und PCDD/F, die bei den thermischen Experimenten gebildet wurden, sind in der Tabelle 8-2 des Anhangs I aufgelistet. Nachfolgende Tabelle faßt die Gesamtkonzentrationen dieser Produkte zusammen.

Tabelle 5.2-1 Gesamtkonzentrationen (ng/g) an PCBz, PCPh und PCDD/F bei der Umsetzung von gasförmigem Toluol (86,7 µg/ml) mit der Modellflugasche A (4 % ¹³C-Kohlenstoff) bei 275, 300 und 350 °C und 2 Stunden Reaktionszeit.

	Temperatur (°C)		
	275	300	350
¹² C ₆ -PCBz	1667695	1422400	4443200
¹³ C ₆ -PCBz	26340	29280	89560
¹² C ₆ -PCPh	13740	41790	5730
¹³ C ₆ -PCPh	933	1900	300
¹² C ₁₂ -PCDD	1045	3540	580
¹² C ₆ / ¹³ C ₆ -PCDD	555	1370	230
¹³ C ₁₂ -PCDD	160	342	39
¹² C ₁₂ -PCDF	533	3285	926
¹² C ₆ / ¹³ C ₆ -PCDF	93	430	322
¹³ C ₁₂ -PCDF	1271	3405	315

Im gesamten Temperaturbereich entstehen, sowohl aus dem eingesetzten Toluol (Vorläuferverbindung), als auch aus dem partikulären ¹³C-Kohlenstoff PCBz, PCPh und PCDD/F. Polychlorierte Benzole stellen die Hauptprodukte des Toluols und des partikulären Kohlenstoffs dar. Der Anteil der PCBz, bezogen auf die Summe der Konzentrationen aller Produkte, beträgt je nach Temperatur 97-99,8 % für die PCBz aus Toluol bzw. 85-99 % für die Benzole aus dem partikulären ¹³C-Kohlenstoff. Bezüglich der relativen Ausbeuten der restlichen Produkte werden starke Unterschiede in Abhängigkeit von ihrem Ursprung - aus Toluol oder aus partikulärem Kohlenstoff - beobachtet. So bilden Chlorphenole, von den Chlorbenzolen abgesehen, die Hauptmenge der aus Toluol gebildeten Produkte. Aus partikulärem ¹³C-Kohlenstoff hingegen entstehen PCDF in höheren Mengen als PCDD und PCPh.

Von besonderem Interesse ist die Bildung von PCDD/F. Die unterschiedliche Umsetzung von Toluol und makromolekularem ¹³C-Kohlenstoff in diese Substanzen läßt sich sehr deutlich anhand des Verhältnisses [PCDF]:[PCDD] erkennen. Wie in der Abb. 5.2-3 dargestellt ist, überwiegt aus makromolekularem ¹³C-Kohlenstoff die Bildung von PCDF gegenüber der PCDD-Bildung in gesamten Temperaturbereich. Bei der Umsetzung von Toluol bei 275 °C und 300 °C werden hingegen PCDD und PCDF in ähnlichen Mengen gebildet. Bei höheren Temperaturen wird die Bildung von PCDF leicht bevorzugt. Dies ist wahrscheinlich auf die höhere thermische Stabilität der PCDF zurückzuführen.

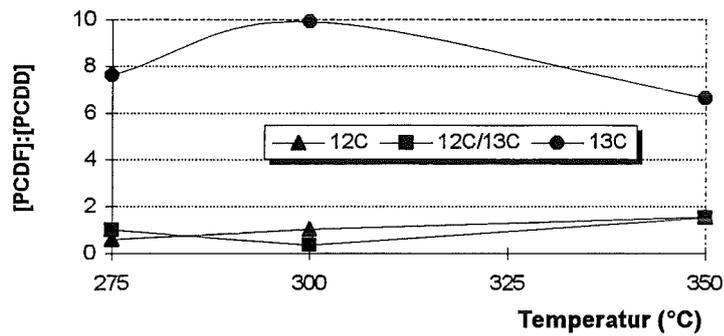


Abb. 5.2-3 Verhältnis [PCDF]:[PCDD] bei der Umsetzung von Toluol (86,7 µg/ml) mit der Modellflugasche A (4 % ¹³C-Kohlenstoff) in Abhängigkeit von der Temperatur.
Reaktionszeit: 2 Stunden

Überdies ist die Umsetzung des Toluols und des partikulären Kohlenstoffs sehr unterschiedlich. Wie aus der Tabelle 5.2-2 hervorgeht, ist die Gesamtausbeute bei der Umsetzung von Toluol um Faktor 1,7 bis 6,6 -je nach Temperatur- höher als die Ausbeute aus partikulärem ¹³C-Kohlenstoff. Der Grund für diese höhere Umsetzung des Toluols liegt fast ausschließlich daran, daß aus dieser Vorläuferverbindung PCBz in sehr hohen Konzentrationen gebildet werden. So liegt die Ausbeute an PCBz aus Toluol um Faktor 1,8 - 2,5 höher als die PCBz-Ausbeute aus dem partikulären Kohlenstoff.

Tabelle 5.2-2 Ausbeute (% / g) der Umsetzung von Toluol und partikulärem ^{13}C -Kohlenstoff in PCBz, PCPh und PCDD/F bei der Reaktion von gasförmigem Toluol (86,7 $\mu\text{g/ml}$) mit der Modellflugasche A (4 % ^{13}C -Kohlenstoff) bei 275, 300 und 350 °C.
Reaktionszeit: 2 Stunden

Umsetzung des Toluols			
	275°C	300°C	350°C
$^{12}\text{C}_6$ -PCBz	3,71E-02	1,48E-01	4,53E-01
$^{12}\text{C}_6$ -PCPh	1,23E-03	3,69E-03	5,76E-04
$^{12}\text{C}_{12}$ -PCDD	9,65E-05	3,31E-04	5,70E-05
$^{13}\text{C}_{12}$ -PCDD	-	-	-
$^{12}\text{C}_6/^{13}\text{C}_6$ -PCDD	1,00E-05	5,98E-05	1,08E-05
Summe PCDD	1,06E-04	3,91E-04	6,77E-05
$^{12}\text{C}_{12}$ -PCDF	5,65E-05	3,40E-04	9,00E-05
$^{13}\text{C}_{12}$ -PCDF	-	-	-
$^{12}\text{C}_6/^{13}\text{C}_6$ -PCDF	5,17E-05	2,00E-05	1,64E-05
Summe PCDF	1,08E-04	3,60E-04	1,06E-04
Gesamtausbeute	3,85E-02	1,53E-01	4,54E-01

Umsetzung des ^{13}C -Kohlenstoffs			
	275°C	300°C	350°C
$^{12}\text{C}_6$ -PCBz	1,95E-02	2,25E-02	6,76E-02
$^{12}\text{C}_6$ -PCPh	6,94E-04	1,48E-03	2,28E-04
$^{12}\text{C}_{12}$ -PCDD	-	-	-
$^{13}\text{C}_{12}$ -PCDD	1,50E-04	3,08E-04	4,68E-05
$^{12}\text{C}_6/^{13}\text{C}_6$ -PCDD	2,70E-04	6,59E-04	1,19E-04
Summe PCDD	4,19E-04	9,67E-04	1,65E-04
$^{12}\text{C}_{12}$ -PCDF	-	-	-
$^{13}\text{C}_{12}$ -PCDF	1,14E-03	3,06E-03	3,11E-04
$^{12}\text{C}_6/^{13}\text{C}_6$ -PCDF	5,20E-05	2,30E-04	1,81E-04
Summe PCDF	1,19E-03	3,29E-03	4,92E-04
Gesamtausbeute	2,18E-02	2,82E-02	6,85E-02

Aufgrund ihrer Toxizität sind PCDD/F von besonderem Interesse. Die Bildung dieser Substanzen erfolgt aus partikulärem Kohlenstoff mit höheren Ausbeuten als aus Toluol. Das betrifft vor allem die PCDF Bildung, bei der die Ausbeute aus partikulärem Kohlenstoff um Faktor 4,6 - 11 höher als die von Toluol ist.

Bemerkenswert ist die Bildung isotopengemischter $^{12}\text{C}_6/^{13}\text{C}_6$ -PCDD/F. Hierbei handelt es sich um Dioxine bzw. Furane, bei denen ein Ring ausschließlich aus ^{12}C -Kohlenstoffatomen, der andere aus ^{13}C -Kohlenstoffatomen besteht. Die Bildung solcher isotopengemischter Verbindungen ist auf Kondensationsreaktionen zwischen $^{12}\text{C}_6$ - und $^{13}\text{C}_6$ -Vorläuferverbindungen zurückzuführen.

Sehr unterschiedlich ist die Beteiligung von Toluol und partikulärem Kohlenstoff an der Bildung gemischter $^{12}\text{C}_6/^{13}\text{C}_6$ -PCDD. Aus Toluol überwiegt die Bildung reiner $^{12}\text{C}_{12}$ -PCDD gegenüber der Bildung isotopengemischter Dioxine. Der partikuläre ^{13}C -Kohlenstoff wird hingegen bevorzugt zu gemischten PCDD umgesetzt. So ist die Ausbeute der aus partikulärem ^{13}C -Kohlenstoff gebildeten $^{12}\text{C}_6/^{13}\text{C}_6$ -PCDD um Faktor 2 höher als die Ausbeute der reinen $^{13}\text{C}_{12}$ -PCDD. Vergleicht man die absoluten Mengen der Produkte aus Toluol mit denen aus makromolekularem ^{13}C -Kohlenstoff, so lassen sich die unterschiedlichen Beteiligungen von Toluol und makromolekularem ^{13}C -Kohlenstoff in isotopengemischten PCDD leicht erklären. Die Produkte von Toluol liegen in höheren Konzentrationen als die Produkte von makromolekularem ^{13}C -Kohlenstoff vor. Somit ist es, statistisch gesehen wahrscheinlicher, daß $^{13}\text{C}_6$ -Vorläuferverbindungen mit einem $^{12}\text{C}_6$ -Partner reagieren. Aus demselben Grund ist die Kondensation zweier $^{12}\text{C}_6$ -Vorläuferverbindungen wahrscheinlicher als die Reaktion einer $^{12}\text{C}_6$ -Vorläuferverbindung mit einer $^{13}\text{C}_6$ -Vorläuferverbindung.

Die Ausbeuten an gemischten PCDF sind geringer als die der isotoopenreinen ^{12}C - und ^{13}C -PCDF. So liegen die Ausbeuten bei der Umsetzungen von Toluol und makromolekularem ^{13}C -Kohlenstoff zu $^{12}\text{C}_6/^{13}\text{C}_{12}$ -PCDF bei 300 °C um Faktor 17 bzw. 13 niedriger als die Ausbeuten an isotoopenreinen $^{12}\text{C}_{12}$ - und $^{13}\text{C}_{12}$ -PCDF. Das deutet darauf hin, daß Kondensationsreaktionen zwischen C_6 -Vorläuferverbindungen keine bedeutende Rolle in der PCDF-Bildung spielen.

Die sehr unterschiedliche Beteiligung von Kondensationsreaktionen zwischen C_6 -Vorläuferverbindungen bei der Bildung von PCDD und PCDF wurde bereits in thermischen Versuchen mit Modellflugaschen, die makromolekularen ^{12}C - und ^{13}C -Kohlenstoff enthielten, beobachtet^{42,80,81}. In diesen Experimenten wurden bedeutende Konzentrationen (20 - 30 % der gesamten PCDD-Konzentration) an isotopengemischten $^{12}\text{C}_6/^{13}\text{C}_6$ -PCDD gebildet. Im Gegensatz dazu betrug der Anteil an isotopengemischten $^{12}\text{C}_6/^{13}\text{C}_6$ -PCDF nur 1 - 2 % der gesamten PCDF-Konzentration.

Die Bildung aller Produkte ist sehr stark von der Temperatur abhängig (s. Abb. 5.2-4). Allerdings werden große Unterschiede zwischen den verschiedenen Substanzklassen beobachtet. Die Konzentrationen der PCDD/F und PCPh erreichen ein Maximum bei 300 °C, welches die Konkurrenz zwischen Abbau- und Bildungsreaktionen widerspiegelt. Bei den Chlorbenzolen hingegen nimmt die Konzentration mit der Reaktionstemperatur stetig zu. Dies deutet darauf hin, daß der PCBz-Bildung kein Abbau folgt oder aber daß Abbauprozesse eine sehr untergeordnete Rolle spielen.

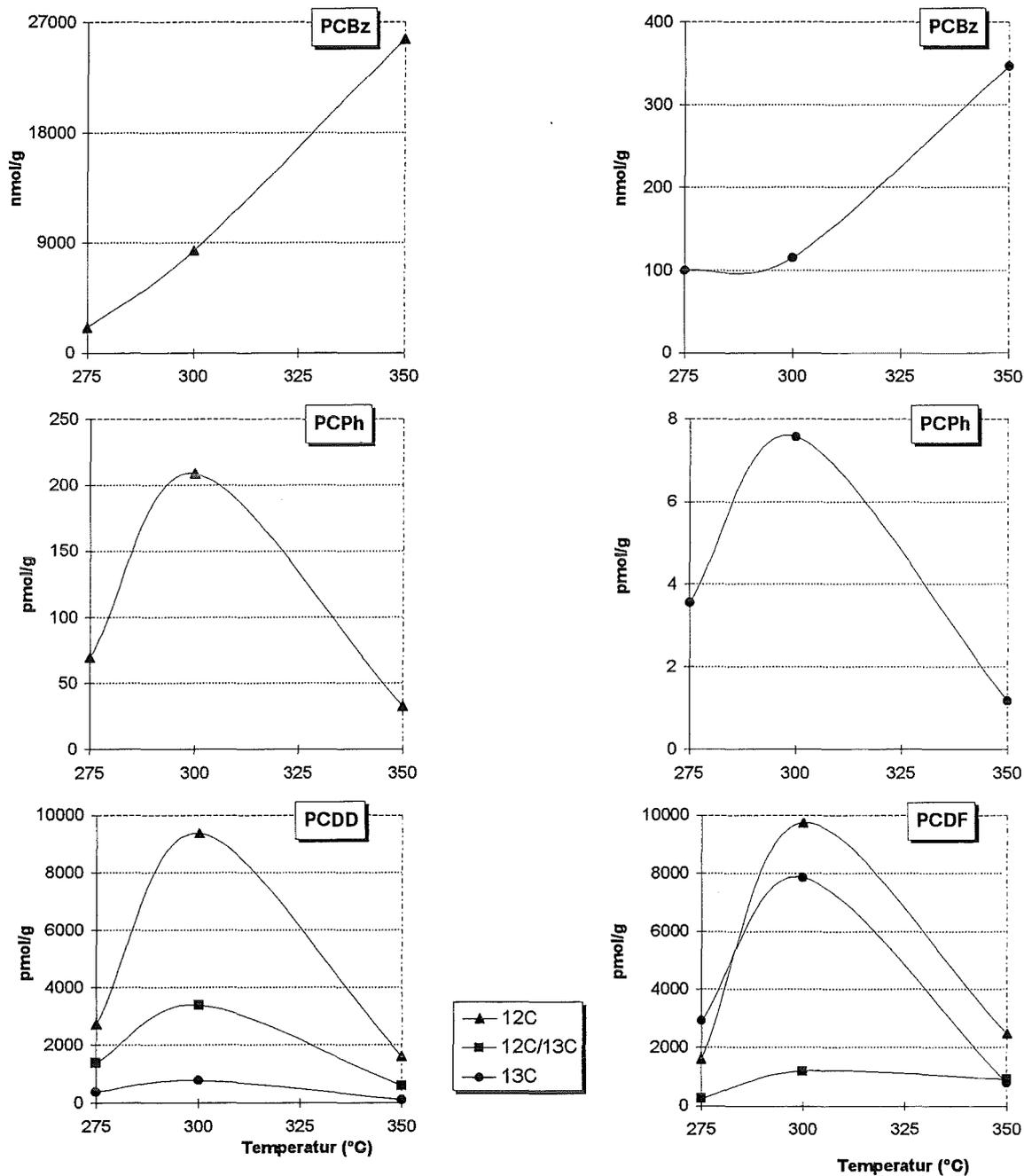


Abb. 5.2-4 Bildung von PCBz, PCDD/F und PCBz bei der Umsetzung von Toluol (86,7 $\mu\text{g/ml}$) mit der Modellflugasche A (4 % ^{13}C -Kohlenstoff) in Abhängigkeit von der Temperatur. Reaktionszeit: 2 Stunden

Untersucht man die Verteilung der Produkte zwischen Gas- und Festphase, so werden die oben angedeuteten Unterschiede zwischen der Bildung einzelner Substanzklassen in Abhängigkeit von der Temperatur verständlich. Der größte Teil der Dioxine, Furane und Phenole liegt auf der Flugasche adsorbiert vor und kann somit bei höheren Temperaturen (350 °C) auf der Flugasche abgebaut werden. Chlorbenzole dagegen werden kaum auf der Flugasche gefunden. Sie werden nach ihrer Bildung von der Flugasche in die Gasphase desorbiert und unterliegen somit keinen weiteren Reaktionen, wie z.B. Abbauprozessen.

Die nachfolgende Abbildung zeigt, daß der Anteil aller Produkte in der Gasphase mit der Temperatur deutlich zunimmt. Dargestellt ist der prozentuale Anteil der PCBz, PCPh und PCDD/F, der in der Gasphase gefunden wurde, in Abhängigkeit von der Reaktionstemperatur. Während bei den Chlorbenzolen schon bei 300 °C eine Verdampfung in die Gasphase beobachtet wird, findet die Desorption der PCDD/F und PCPh erst bei 350 °C statt. Unterhalb dieser Temperatur befindet sich der größte Teil dieser Substanzklassen auf dem Feststoff.

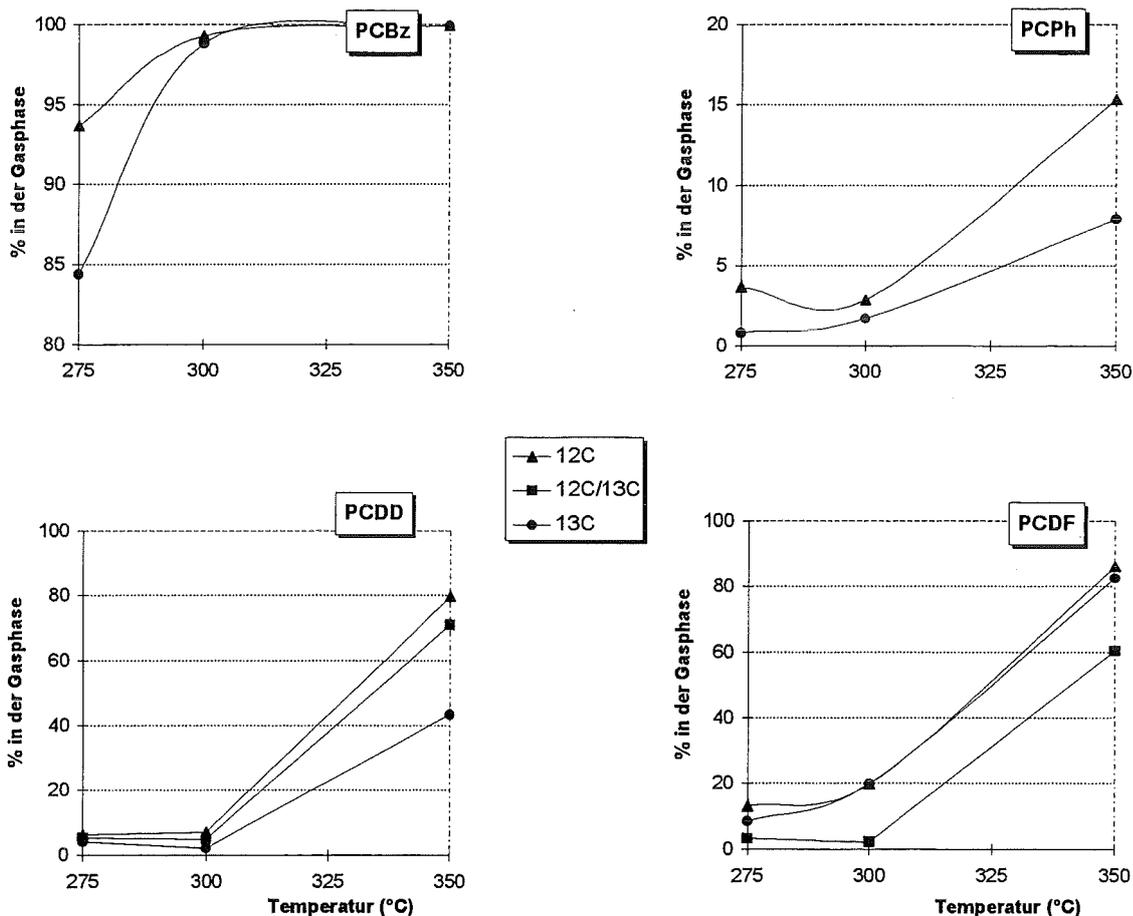


Abb. 5.2-5 Prozentualer Anteil (molar) der Produkte in der Gasphase bei der Umsetzung von Toluol (86,7 µg/ml) mit der Modellflugasche A (4 % ^{13}C -Kohlenstoff) in Abhängigkeit von der Temperatur.
Reaktionszeit: 2 Stunden

Wie oben schon erwähnt wurde, wird ein deutlicher Abbau der PCDD/F und PCPh bei Temperaturen über 300 °C beobachtet. Die Abb. 5.2-6 und 5.2-7 zeigen, daß dieser durch hohe Temperaturen bedingte Konzentrationsrückgang bei allen Chlorierungsstufen der genannten Substanzklassen, mit Ausnahme der $^{12}\text{C}_6/^{13}\text{C}_6$ -PCDF, stattfindet. Ausschließlich bei den $^{12}\text{C}_6/^{13}\text{C}_6$ -PCDF wird eine Zunahme der Bildung der Tetrachlorkongenere mit ansteigenden Temperaturen beobachtet. Das ist wahrscheinlich auf Dechlorierungsreaktionen zurückzuführen. Bei allen anderen Produkte konnte keine Dechlorierung

festgestellt werden. Bei den Chlorbenzolen steigen die Konzentrationen aller Chlorierungsstufen mit der Temperatur.

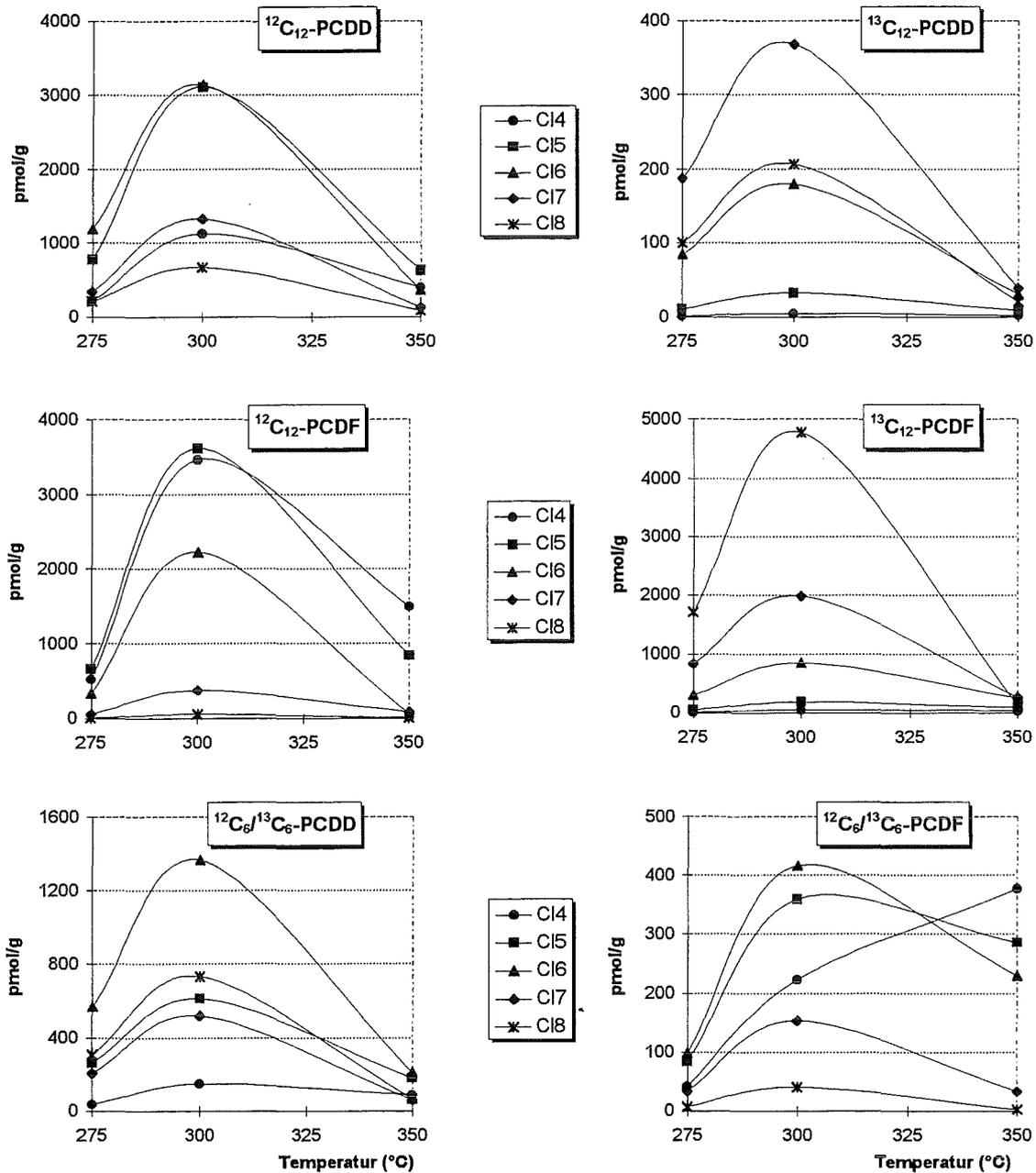


Abb. 5.2-6 Konzentrationen der einzelnen Chlorierungsstufen der PCDD/F bei der Umsetzung von Toluol (86,7 $\mu\text{g}/\text{ml}$) mit der Modellflugasche A (4 % ^{13}C -Kohlenstoff) in Abhängigkeit von der Temperatur. Reaktionszeit: 2 Stunden

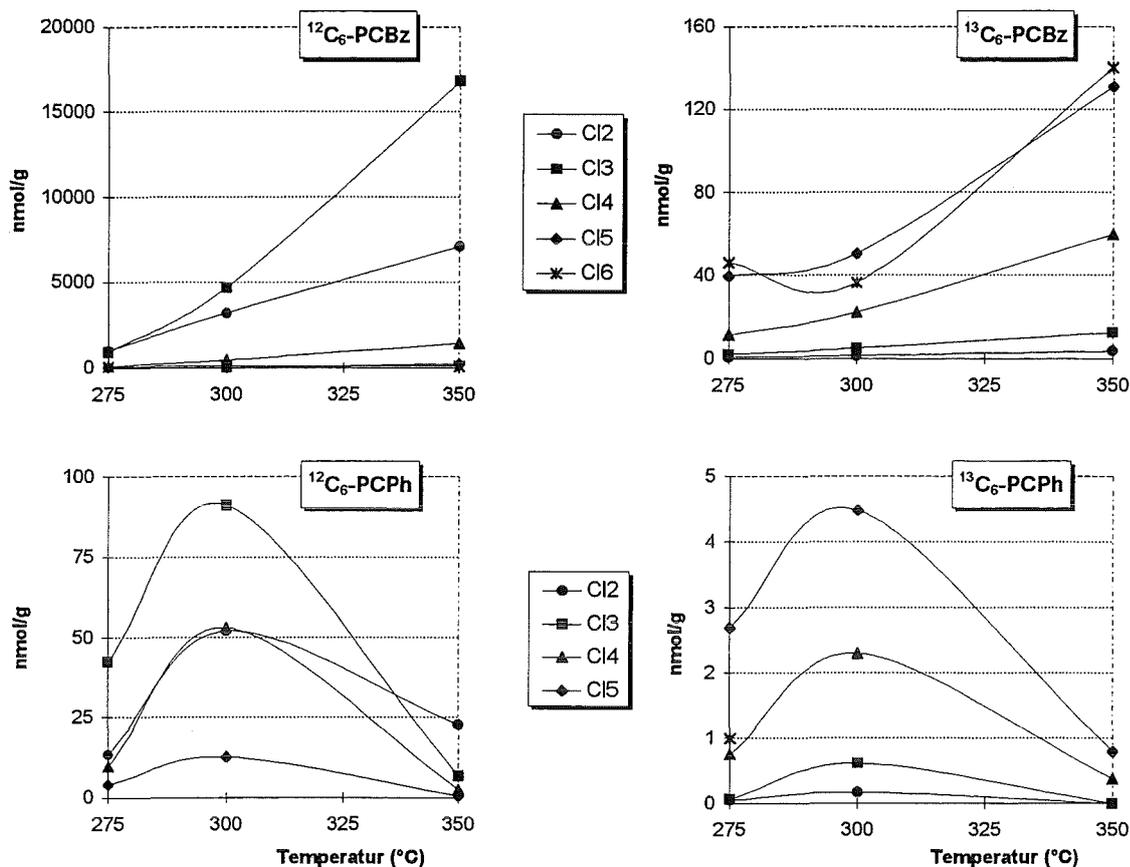


Abb. 5.2-7 Konzentrationen der einzelnen Chlorierungsstufen der PCBz und PCPh bei der Umsetzung von Toluol (86,7 µg/ml) mit der Modellflugasche A (4 % ^{13}C -Kohlenstoff) in Abhängigkeit von der Temperatur.
Reaktionszeit: 2 Stunden

5.2.2.1 Chlorierungsgrade der Produkte

Die Tabelle 5.2-3 verdeutlicht die Unterschiede zwischen den Chlorierungsgraden der Produkte aus Toluol und partikulärem ^{13}C -Kohlenstoff. Produkte, die ausschließlich aus Toluol gebildet wurden, besitzen einen niedrigeren Chlorierungsgrad als Produkte des partikulären ^{13}C -Kohlenstoffs. Diese Tendenz wird bei allen untersuchten Substanzklassen beobachtet, wobei es sich am Beispiel der PCDD und PCDF am deutlichsten erkennen lässt. Je höher die Beteiligung von Toluol in der Bildung dieser Substanzen ist, desto niedriger sind ihre Chlorierungsgrade. So besitzen $^{13}\text{C}_{12}$ -PCDD/F die höchsten Chlorierungsgrade. Isotopengemischte $^{12}\text{C}_6/^{13}\text{C}_6$ -PCDD besitzen niedrigeren Chlorierungsgrade. Bei den $^{12}\text{C}_{12}$ -PCDD, die ausschließlich aus Toluol gebildet wurden, werden die niedrigsten Chlorierungsgrade beobachtet.

In ähnlicher Weise stellen Di- und Trichlorbenzole die Hauptkomponenten der aus Toluol gebildeten Chlorbenzole dar, während aus partikulärem Kohlenstoff Penta- und Hexachlorbenzole dominieren. Bei den Chlorphenolen wird die Bildung von Trichlorverbindungen aus Toluol bevorzugt. Aus partikulärem Kohlenstoff hingegen werden hauptsächlich Hexachlorphenole gebildet.

Diese unterschiedlichen Chlorierungsgrade der Produkte aus Toluol und makromolekularem ^{13}C -Kohlenstoff sind in Konsonanz mit den Ergebnissen, die im Kapitel 5.1 diskutiert wurden. Dort wurde gezeigt, daß die Zugabe von Toluol zu einer Abnahme des Chlorierungsgrades der Produkte führt.

Der unterschiedliche Chlorierungsgrad der Produkte des Toluols (Vorläuferverbindung) und des partikulären Kohlenstoffs (*de-novo*-Synthese) ist ein Zeichen dafür, daß die Bildungswege aus diesen beiden Edukten wahrscheinlich nicht identisch sind.

Tabelle. 5.2-3 Prozentuale Verteilung der Konzentrationen der PCDD, PCDF, PCBz und PCPh auf die einzelnen Chlorierungsstufen bei der Umsetzung von Toluol (86,7 $\mu\text{g}/\text{ml}$) mit der Modellflugasche A (4 % ^{13}C -Kohlenstoff) bei 300 °C und 2 Stunden.

	Cl ₂	Cl ₃	Cl ₄	Cl ₅	Cl ₆	Cl ₇	Cl ₈
$^{12}\text{C}_{12}$ -PCDD	n. u.	n. u.	12	33	34	14	7
$^{12}\text{C}_6/^{13}\text{C}_6$ -PCDD	n. u.	n. u.	4	18	40	15	22
$^{13}\text{C}_{12}$ -PCDD	n. u.	n. u.	1	4	23	47	26
$^{12}\text{C}_{12}$ -PCDF	n. u.	n. u.	36	37	23	4	1
$^{12}\text{C}_6/^{13}\text{C}_6$ -PCDF	n. u.	n. u.	19	30	35	13	3
$^{13}\text{C}_{12}$ -PCDF	n. u.	n. u.	1	2	11	25	61
$^{12}\text{C}_6$ -PCBz	38	56	5	0	1		
$^{13}\text{C}_6$ -PCBz	1	4	19	44	32		
$^{12}\text{C}_6$ -PCPh	19	61	14	6			
$^{13}\text{C}_6$ -PCPh	1	2	21	76			

5.2.2.2 Isomerenmuster und Bildungswege der Produkte

Weitere Informationen über die Bildungswege der Produkte kann durch nähere Betrachtung der Isomerenmuster erhalten werden. Die Tabelle 5.2-4 stellt die relativen Ausbeuten der einzelnen PCBz-Isomere bei der Umsetzung von Toluol bei 300 °C dar. Das Isomerenmuster bei dieser Temperatur ist mit den Isomerenmustern bei 275 und 350 °C praktisch identisch. Aus den Daten der Tabelle kann man ableiten, daß die Bildung von PCBz aus Toluol eine deutlich höhere Isomerelektivität als die PCBz-Bildung aus partikulärem ^{13}C -Kohlenstoff aufweist.

Tabelle 5.2-4 Relative Ausbeuten der einzelnen PCBz-Isomere innerhalb einer Homologengruppe bei der Umsetzung von Toluol (86,7 µg/ml) mit der Modellflugasche A (4 % ¹³C-Kohlenstoff) bei 300 °C und 2 Stunden.

	¹² C ₆ -PCBz	¹³ C ₆ -PCBz
Cl₂Bz		
13	92	60
14	0	14
12	8	26
Cl₃Bz		
135	1	9
124	3	61
123	96	30
Cl₄Bz		
1235	20	37
1245	12	20
1234	68	43

Die Isomerenmuster in der Tabelle 5.2-4 zeigen, daß 1,3-Dichlorbenzol das Hauptisomer der PCBz aus Toluol und aus partikulärem Kohlenstoff ist. Das ist sehr überraschend, denn bei der thermischen Behandlung der Flugasche aus der Müllverbrennungsanlage (s. Kapitel 5.1) in An- und Abwesenheit von Toluol wurde fast ausschließlich das 1,2-Isomer gebildet. Auch die Trichlorbenzolisomere, die aus dem partikulären ¹³C-Kohlenstoff gebildet werden, weichen geringfügig von den Isomeren der Trichlorbenzole bei dem Versuch mit der MVA-Flugasche ab. Hier stellte das 1,2,3-Trichlorbenzol das Hauptisomer dar. Wenngleich aus dem partikulären ¹³C-Kohlenstoff auch dieses Isomer zu den meistgebildeten zählt, wird jedoch die Bildung von 1,2,4-Trichlorbenzol bevorzugt.

Die Bildung chlorierter Benzole aus Toluol ist das Resultat von Kondensations- und Oxidationsreaktionen. Hierbei stellt sich die Frage, ob der oxidative Abbau der Seitenkette des Toluols oder die Chlorierung am aromatischen Ring zuerst stattfindet. Wie bereits im Kapitel 5.2.1 beschrieben wurde, wird die Oxidation von Toluol gegenüber der Chlorierung bevorzugt. Diese Beobachtung spricht für einen Bildungsweg, bei dem Toluol zuerst oxidiert und anschließend zu PCBz chloriert wird. Als Zwischenprodukt bei der PCBz-Bildung aus Toluol spielt Benzaldehyd wahrscheinlich eine wichtige Rolle. Diese Annahme stützt sich an der relativ hohen Bildung von Benzaldehyd aus Toluol (s. Kapitel 5.2.1). De Leer et al.³⁰ haben ebenfalls vermutet, daß die Bildung chlorierter Benzole aus Toluol über Benzaldehyd als Zwischenprodukt stattfindet. Diese Autoren schlugen folgendes Reaktionsschema für die Bildung von PCBz aus Toluol vor:

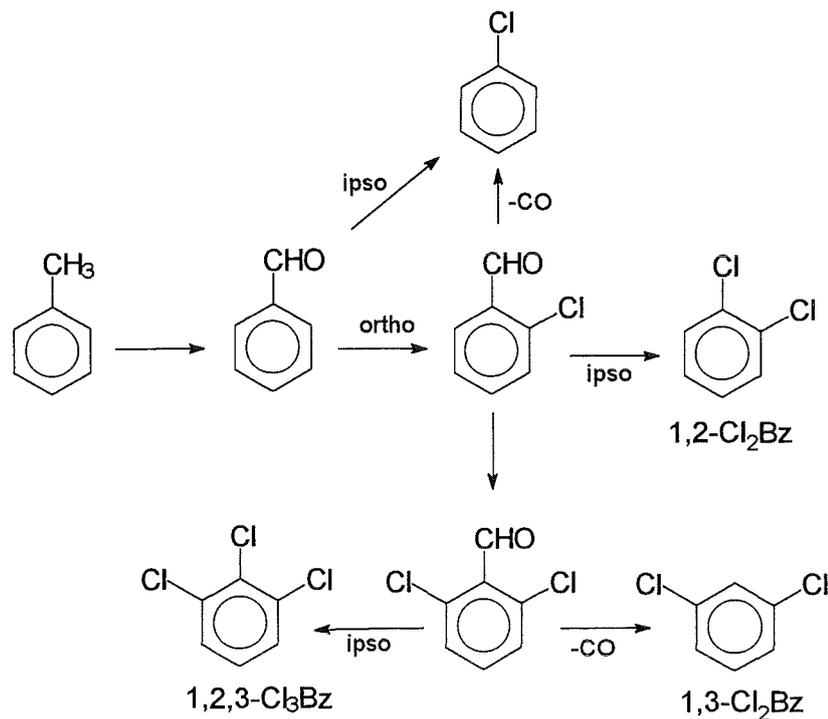


Abb. 5.2-8 Möglicher Bildungsweg von Mono-, Di- und Trichlorbenzolen aus Toluol auf Flugasche nach De Leer et al..

Gemäß diesem Bildungsschema findet zuerst die Oxidation von Toluol zu Benzaldehyd statt. Anschließend wird Benzaldehyd in der ortho-Position chloriert. Die weitere Chlorierung des Monochlorbenzaldehyds kann sowohl in der ipso-Stelle als auch in der ortho-Position stattfinden und führt zur Bildung von 1,2-Dichlorbenzol bzw. 2,6-Dichlorbenzaldehyd. Dieser kann wiederum in der ipso-Stelle zu 1,2,3-Trichlorbenzol chloriert werden, aber auch CO abspalten, wobei 1,3-Dichlorbenzol entsteht. Durch diesen Reaktionspfad läßt sich die Bildung der Hauptisomere der Chlorbenzole (1,3-Dichlor- und 1,2,3-Trichlorbenzol) gut erklären. Ein eindeutiger Beweis für den von De Leer et al. vorgeschlagenen Bildungsweg liegt nicht vor. Ebenfalls möglich ist die weitere Oxidation von Benzaldehyd zu Benzoesäure. Diese könnte anschließend in Chlorierungs- und Decarboxylierungsreaktionen, in ähnlicher Weise wie bei Benzaldehyd beschrieben wurde, zu PCBz umgesetzt werden. Für diesen Bildungsweg spricht die leichte Oxidierbarkeit von Benzaldehyd zu Benzoesäure (s. Kapitel 5.3.1). Bei dieser Untersuchung konnte jedoch die Bildung von Benzoesäure nicht nachgewiesen werden.

Auch die Bildung chlorierter Phenole aus Toluol ist gekennzeichnet durch die Entstehung spezieller Isomere (s. Tabelle 5.2-5). Aus den vorwiegend gebildeten Isomeren läßt sich folgende Reaktionsroute rekonstruieren:

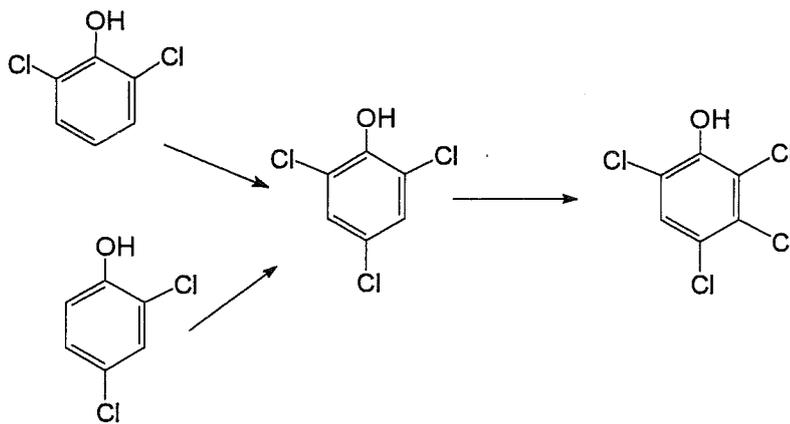


Abb. 5.2-9 Chlorierungsschema der aus Toluol gebildeten Chlorphenole

Aus dem obigen Chlorierungsschema geht hervor, daß eine ortho/para-Substitution zum Sauerstoff bevorzugt wird. Diese Annahme setzt jedoch voraus, daß es sich beim Dichlorphenol um das 2,4-Isomer handelt. Das kann nicht sicher gestellt werden, da dieses Isomer zeitgleich mit dem 2,5-Dichlorphenol eluiert wird.

Ebenfalls eine bevorzugte ortho/para-Substitution wurde bei der Chlorierung von Phenol mit Cl_2 und CuCl_2 auf Flugasche beobachtet⁹⁵. Eine solche ortho/para-Chlorierung weist auf einen elektrophilen Mechanismus oder den von Kosower⁹⁶ und Nonhebel⁷⁹ vorgeschlagenen Ligandentransfermechanismus (s. Abb. 5.2-10) hin.

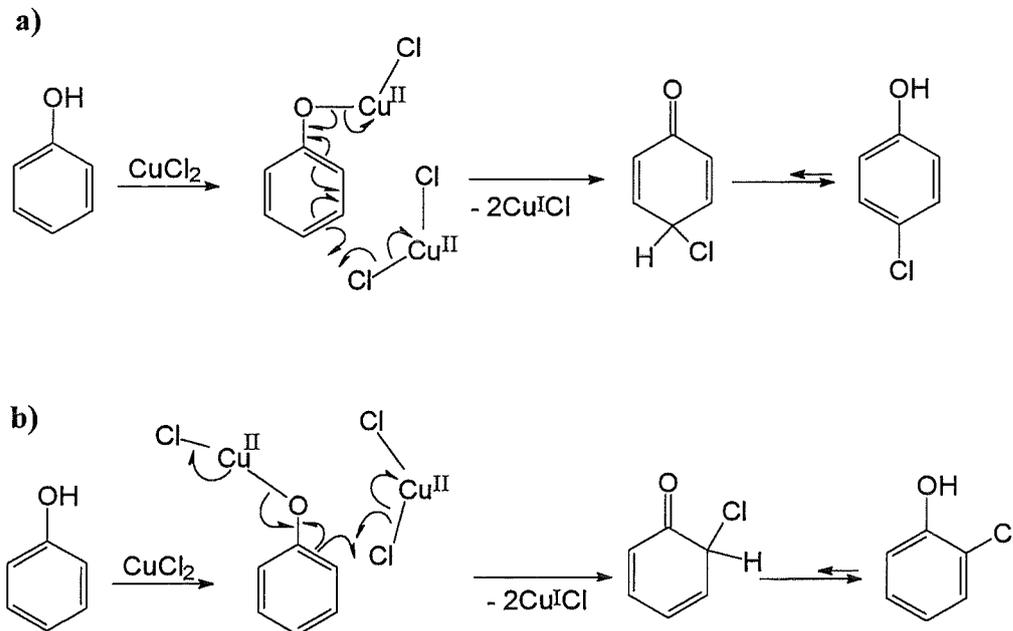


Abb. 5.2-10 Chlorierung von Phenol in Gegenwart von CuCl_2 nach einem Ligandentransfermechanismus.

Schwieriger sind die Aussagen über den Bildungsmechanismus der Chlorphenole, die aus dem partikulären Kohlenstoff gebildet werden. Das liegt an den geringen Konzentrationen, die insbesondere bei den niederchlorierten Phenolen nur leicht über den Blindwerten liegen. Aus diesem Grund ist das Isomerenmuster niederchlorierter Phenole nicht eindeutig

genug, um daraus ein Chlorierungsschema abzuleiten. Dazu kommt, daß bei den Tetrachlorphenolen keine Isomere bevorzugt gebildet werden.

Tabelle 5.2-5 Relative Ausbeuten (%) der einzelnen PCPh-Isomere innerhalb einer Homologen-
gruppe bei der Umsetzung von Toluol (86,7 µg/ml) mit der Modellflugasche A (4 %
¹³C-Kohlenstoff) bei 300 °C und 2 Stunden.

	¹² C ₆ -PCPh	¹³ C ₆ -PCPh
Cl₂Ph		
26	34	
24/25	36	50
35	2	
23	18	50
34	10	
Cl₃Ph		
246	84	20
256	3	10
235	1	10
245	5	12
234	5	32
345	2	16
Cl₄Ph		
2356	1	0
2346	95	55
2345	4	45

Die wesentlichen Isomere der PCDD sind in der Tabelle 5.2-6 aufgelistet. Es ist festzustellen, daß mit Ausnahme der Tetrachlorspezies das Isomerenmuster der ¹²C₁₂-PCDD mit denen der ¹²C₆/¹³C₆-PCDD und der ¹³C₁₂-PCDD übereinstimmt. Hierbei muß betont werden, daß aus dem partikulären ¹³C-Kohlenstoff Tetrachlordioxine nur in sehr geringen Mengen gebildet werden und somit das Isomerenmuster eher der statistischen Verteilung entspricht.

Tabelle 5.2-6 Relative Ausbeuten (%) der häufigsten PCDD-Isomere innerhalb einer Homologen-
gruppe bei der Umsetzung von Toluol (86,7 µg/ml) mit der Modellflugasche A (4 %
¹³C-Kohlenstoff) bei 300 °C und 2 Stunden.

	¹² C ₁₂ -PCDD	¹² C ₈ / ¹³ C ₈ -PCDD	¹³ C ₁₂ -PCDD
Cl₄DD			
1368	18	12	7
1379	16	9	6
1378	7	6	9
1369/1247/1248	7	13	11
1268	12	4	5
2378	n. g.		10
1234/1246/1249/1238	18	37	10
1236/1279	9	8	9
Cl₆DD			
12468/12479	24	36	22
12368	24	21	14
12379	18	15	11
12469/12347	9	14	8
Cl₈DD			
124679/124689/123468	60	73	34
123679	8	6	16
123689	12	7	16
Cl₇DD			
1234679	51	49	51
1234678	49	51	50

Zu den aus Toluol am meisten gebildeten Tetrachlordioxinen zählen das 1,3,6,8- und das 1,3,7,9-Isomer. Da dieselben Isomere Kondensationsprodukte zweier 2,4,6-Trichlorphenole (s. Kapitel 2.1.2) darstellen, ist dieser Bildungsweg sehr wahrscheinlich. Zudem ist das 2,4,6-Trichlorphenol das Hauptisomer der Trichlorphenole, die aus Toluol gebildet werden (s. oben). Auch die Bildung höherchlorierter PCDD kann durch die Kondensation von Chlorphenolen erklärt werden. So führt die Kondensation von 2,4,6-Trichlorphenol und 2,3,4,6-Tetrachlorphenol, die aus Toluol meistgebildeten Tri- und Tetrachlorphenolisomere, zu 1,2,3,6,8- und 1,2,4,7,9-Pentachlordioxin. Diese stimmen mit den Hauptisomeren der Pentachlordioxine, die aus Toluol entstehen, überein. Hierbei muß betont werden, daß aufgrund einer unzureichenden chromatographischen Trennung die Bildung des 1,2,4,7,9-Pentachlordioxinisolomers nicht sichergestellt werden konnte (s. Tabelle 5.2-6). Dieses Problem wird bei den Hexachlordioxinen gravierender, denn hier befinden sich unter dem Hauptpeak drei Isomere. Die Bildung von Hexachlordioxinen aus Toluol könnte trotzdem durch Dimerisierung von 2,3,4,6-Tetrachlorphenol erklärt werden (s. Abb. 5.2-11).

Ähnliche Kondensationsreaktionen können für die Bildung der $^{12}\text{C}_6/^{13}\text{C}_6$ -PCDD und der $^{13}\text{C}_{12}$ -PCDD vorgeschlagen werden.

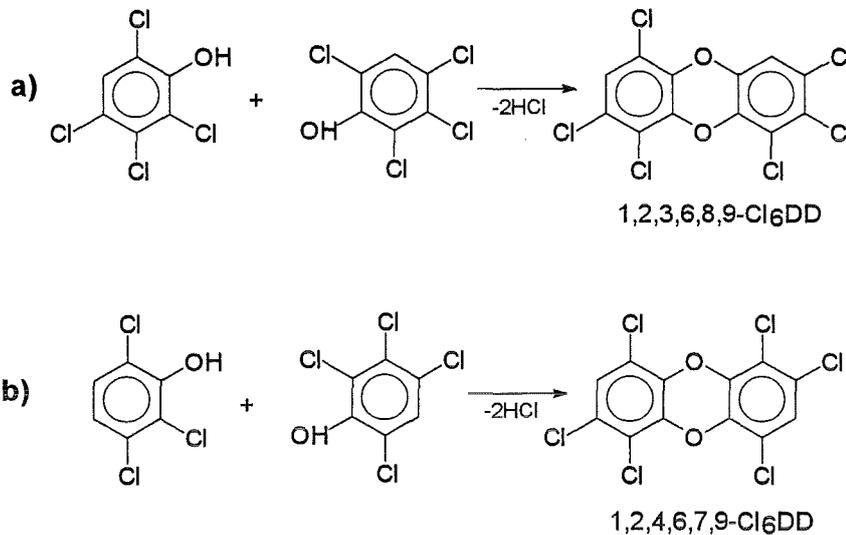


Abb. 5.2-11 Umsetzung von 2,3,4,6-Tetrachlorphenol zu Hexachlordioxinen.

Die Bildung von PCDF ist nicht klar. Wie schon erwähnt, sind die Ausbeuten an gemischten $^{12}\text{C}_6/^{13}\text{C}_6$ -PCDF verglichen mit den Ausbeuten an reinen PCDF sehr gering. Das bedeutet, daß die Kondensation von C_6 -Vorläuferverbindungen aus dem partikulären ^{13}C -Kohlenstoff mit C_6 -Precursor aus dem Toluol zu PCDF kaum stattfindet.

Vergleicht man das Isomerenmuster der $^{12}\text{C}_{12}$ -PCDF und $^{13}\text{C}_{12}$ -PCDF miteinander (s. Tabelle 5.2-7) so fällt auf, daß aus partikulärem ^{13}C -Kohlenstoff andere Isomere als aus Toluol gebildet werden. Diese weichen wiederum von den Isomeren der gemischten PCDF ab. Ferner wird beobachtet, daß die Bildung von $^{12}\text{C}_{12}$ -PCDF und $^{12}\text{C}_6/^{13}\text{C}_6$ -PCDF durch eine höhere Isomere Selektivität als die Bildung der $^{13}\text{C}_{12}$ -PCDF geprägt ist. Diese Tatsache ist bei den Heptachlorfuranen am deutlichsten. Hierbei stellt das 1,2,3,4,6,7,8-Cl₇DF das Hauptisomer der $^{12}\text{C}_{12}$ - und $^{12}\text{C}_6/^{13}\text{C}_6$ -Heptachlorfuranen dar.

Tabelle 5.2-7 Relative Ausbeuten (%) der **häufigsten** PCDF-Isomere innerhalb einer Homologen-
gruppe bei der Umsetzung von Toluol (86,7 µg/ml) mit der Modellflugasche A (4 % ¹³C-
Kohlenstoff) bei 300 °C und 2 Stunden.

	¹² C ₁₂ -PCDF	¹² C ₆ / ¹³ C ₆ -PCDF	¹³ C ₁₂ -PCDF
Cl₄DF			
1678/1234	17	56	6
2468/1238/1467/1236	15	12	7
1249	10		5
2467	14		14
2347	5	4	9
2348	6		3
2346	6	4	8
1289			12
Cl₆DF			
12368/13478	24	3	5
14678/12347	4	15	5
12348/12378	6	12	5
12346	5	20	3
23468	23	4	10
12349	3	11	3
23478	3	10	3
23467	6	4	19
Cl₈DF			
123468	26	26	6
124678	13	6	8
124679	2	2	7
123478/123479	7	15	8
123678	17	4	6
123467	7	26	10
123469/123689	7	4	9
234678	11	4	14
Cl₇DF			
1234678	69	73	29
1234679	5	7	32
1234689	17	11	26
1234789	9	9	15

Das Isomerenmuster der ¹²C₁₂-PCDF weist daraufhin, daß die Bildung chlorierter Dibenzofurane aus Toluol wahrscheinlich nicht über Dibenzofuran als Zwischenprodukt verläuft. Diese Annahme beruht zum einen auf experimentellen Untersuchungen von Born⁹⁵. Gemäß den Beobachtungen dieses Autors führt die durch Flugasche katalysierte Chlorierung von Dibenzofuran fast ausschließlich zur Bildung von Mono- und Dichlordibenzofuran. Eine weitere Substitution zu Trichlorispezies findet nur bei starkem Überschuß an Chlorie-

rungsagens statt. Das Chlorierungsmuster der erhaltenen Produkte ähnelt dem einer elektrophilen Substitution, bei der die Stellen 2,3,7 und 8 bevorzugt chloriert werden.

Darüber hinaus kann die Bildung einiger Isomere wie die des 2,3,4,6,8-Pentachlorfurans und 1,2,4,6,7,8-Hexachlorfurans durch Chlorierung von niedrigeren chlorierten Spezies nicht erklärt werden.

Der eigentliche Bildungsweg der PCDF aus Toluol ist nicht eindeutig geklärt. Vermutlich spielen Kondensationsreaktionen von C₆-Strukturen eine Rolle. Wenngleich einige Autoren (s. Kapitel 2.1.3) die Bildung von PCDF durch Kondensationen zwischen chlorierten Benzolen und Phenolen erklären, kann die PCDF-Bildung aus Toluol durch solche Reaktionen nicht vollständig erklärt werden. Aus dem Isomerenmuster der aus Toluol gebildeten PCDF, PCBz und PCPh kann so eine Kondensation nicht bestätigt werden. Einen wahrscheinlicheren Bildungsweg stellen Kondensationsreaktionen zwischen Oxidationsprodukten des Toluols, wie z.B. Benzaldehyd, dar.

Auch die Bildung gemischter ¹²C₆/¹³C₆-PCDF ist nicht klar. Aus dem Isomerenmuster geht hervor, daß Spezies, die in den Positionen 1,2,3,4 chloriert sind, bevorzugt werden.

Bei den Hauptisomeren der ¹³C₁₂-PCDF und insbesondere bei den Penta- und Hexachloruranen handelt es sich vorwiegend um Verbindungen, bei denen die Chloratome benachbarte Positionen des Moleküls besetzen. Daraus läßt sich vermuten, daß durch den oxidativen Abbau der Makrostruktur des Kohlenstoffes zuerst nur ein Teil des Dibenzofuranmoleküls freigesetzt wird und für die Chlorierung zur Verfügung steht. Der andere Teil des Moleküls bleibt an dem Kohlenstoffgerüst fixiert und kann deshalb nicht chloriert werden. Diese Befunde stimmen mit den experimentellen Beobachtungen von Eichberger überein⁶⁴.

5.2.3 Reaktion von gasförmigem Toluol mit einer Modellflugasche mit ¹³C-Kohlenstoff: Abhängigkeit von der Toluolkonzentration

Bisher wurde die Rolle von gasförmigem Toluol bei der Bildung chlorierter Organoverbindungen auf Göppinger Flugasche und Modellflugaschen untersucht. Dabei konnte festgestellt werden, daß Toluol im wesentlichen zur Bildung von PCBz, PCPh und PCDD auf der untersuchten Flugaschen beiträgt. Die bei diesen Untersuchungen verwendete Toluolkonzentration (86,7 µg/ml) wurde bewußt um ein Vielfaches höher gewählt als die Konzentrationen im Abgas von MVA (34 pg/ml). Die hohen Konzentrationen wurden zum einen aus experimentellen Gründen verwendet, da mit der vorhandenen Apparatur eine Dosierung von Toluol in kleineren Konzentrationen nicht möglich war. Zum anderen wurden diese hohen Eduktkonzentrationen gewählt, um gut meßbare Produktkonzentrationen zu erreichen.

Nach dieser Überlegung stellt sich die Frage, ob Toluol auch bei geringeren Konzentrationen auch eine Rolle als Vorläuferverbindung bei der Bildung von Chlororganoverbindungen, insbesondere PCDD, spielt. Um diese Frage zu beantworten, wurde gasförmiges Toluol in verschiedenen Konzentrationen mit der Modellflugasche A (4 % ¹³C-Kohlenstoff), bei 300 °C und einer Stunde Reaktionszeit umgesetzt. Die Dosierung von Toluol erfolgte über

eine Diffusionszelle. Die Gasphase bestand aus synthetischer Luft (50 ml/min) und Toluol. Die Konzentration von Toluol in der Gasphase betrug, je nach Versuch 336 ng/ml, 872 ng/ml und 86,7 µg/ml. Ein zusätzlicher Versuch in Abwesenheit von Toluol wurde durchgeführt, um die Blindwerte der Konzentrationen der Produkte zu bestimmen.

Die bei diesen Versuchen aus Toluol entstandenen Konzentrationen an PCBz, PCPh und PCDD/F sind zusammen mit den Blindwerten in der Tabelle 5.2-8 zusammengefaßt. Wie daraus deutlich wird, ist der Beitrag von Toluol zur Bildung von PCDD/F für Toluolkonzentrationen von 336 sowie 872 ng/ml sehr gering. Bemerkenswert ist die sehr große Abhängigkeit des Verhältnisses zwischen den isotoopenreinen $^{12}\text{C}_{12}$ -PCDD/F und den gemischten $^{12}\text{C}_6/^{13}\text{C}_6$ -PCDD/F von der Konzentration an Toluol. Bei hohen Toluolkonzentrationen überwiegen die isotoopenreinen Spezies, während bei niedrigen Toluolkonzentrationen bevorzugt gemischte PCDD/F entstehen. Da gemischte PCDD/F durch Kondensationsreaktionen zwischen $^{12}\text{C}_6$ -Strukturen (aus Toluol) und $^{13}\text{C}_6$ -Strukturen (aus makromolekularem Kohlenstoff) gebildet werden, ist dies aus statistischen Gründen nicht überraschend. Liegt makromolekularer Kohlenstoff gegenüber Toluol im Überschuß vor, so wird Toluol bevorzugt in gemischte PCDD/F umgesetzt. Im anderen Fall, beim Toluolüberschuß, wird das Gegenteil erwartet.

Tabelle 5.2-8: Gesamtkonzentrationen (ng/g) an PCBz, PCPh und PCDD/F bei der Umsetzung von gasförmigem Toluol auf der Modellflugasche A (4 % ^{13}C -Kohlenstoff) bei 300 °C und 1 Stunde Reaktionszeit.

Die Konzentrationen der isotoopenreinen ^{13}C -PCBz, PCPh und PCDD/F wurden in dieser Tabelle nicht berücksichtigt.

	Toluolkonzentration			
	0	336 ng/ml	872 ng/ml	86,7 µg/ml
Summe PCBz	805	29695	57355	4308000
Summe PCPh	0	876	895	11610
$^{12}\text{C}_{12}$ -PCDD	20	30	43	2290
$^{12}\text{C}_6/^{13}\text{C}_6$ -PCDD	10	190	195	1725
Summe PCDD	30	220	238	4015
$^{12}\text{C}_{12}$ -PCDF	30	25	20	3400
$^{12}\text{C}_6/^{13}\text{C}_6$ -PCDF	10	90	70	550
Summe PCDF	40	115	90	3950

5.2.4 Zusammenfassung

Bei der Umsetzung von gasförmigem Toluol 86,7 (µg/ml) auf einer Modellflugasche (Mg-Silikat, 14 % KCl, 1 % $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) ohne Kohlenstoff wurden folgendes festgestellt:

- (i) Die Oxidation von Toluol, deren Hauptprodukte Benzaldehyd und Benzylalkohol sind, wird gegenüber einer Chlorierung bevorzugt.
- (ii) Unter den chlorierten Produkten befinden sich Monochlorbenzaldehyd, Monochlortoluol, PCBz, PCPh sowie PCDD/F.

Bei thermischen Versuchen, in denen gasförmiges Toluol (86,7 µg/ml) mit einer ^{13}C -kohlenstoffhaltigen Modellflugasche (Mg-Silikat, 4 % ^{13}C -Kohlenstoff, 14 % KCl, 1 % $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) umgesetzt wurde, erfolgte der direkte Vergleich zwischen der Bildung von PCBz, PCPh und PCDD/F aus Toluol und aus makromolekularem Kohlenstoff (*de-novo*-Synthese). Die Ergebnisse können wie folgt zusammengefaßt werden:

- (i) Im gesamten Temperaturbereich zeigte Toluol eine höhere Gesamtumsetzung (Gesamtausbeute in Molarprozent: $3,8 \times 10^{-2}$ - $4,5 \times 10^{-1}$) in die untersuchten Produkte (PCBz, PCPh, PCDD/F) als der partikuläre ^{13}C -Kohlenstoff (Gesamtausbeute in Molarprozent: $2,2 \times 10^{-2}$ - $6,9 \times 10^{-2}$). Diese hohen Ausbeuten aus Toluol sind auf die starke Bildung von PCBz aus dieser Vorläuferverbindung zurückzuführen. Die Ausbeuten von PCDD/F aus dem partikulären Kohlenstoff liegen um den Faktor 2,4 - 4 bzw. 4 - 11 höher als die Ausbeuten aus Toluol.
- (ii) Produkte aus Toluol und partikulärem ^{13}C -Kohlenstoff zeigen eine ähnliche Temperaturabhängigkeit. Die Bildung von PCPh und PCDD/F erreicht ein Maximum bei 300 °C. Die Konzentration der PCBz hingegen steigen mit zunehmender Temperatur an.
- (iii) Aus dem makromolekularen ^{13}C -Kohlenstoff wird die Bildung von PCDF gegenüber der Bildung von PCDD bevorzugt.
- (iv) Bei den Produkten aus Toluol handelt es sich hauptsächlich um niederchlorierte Spezies, während aus dem makromolekularen ^{13}C -Kohlenstoff die Bildung von hochchlorierten Verbindungen bevorzugt wird.
- (v) Bei der Umsetzung von Toluol wird eine höhere Isomerenselektivität als bei der Umsetzung des makromolekularen ^{13}C -Kohlenstoffes beobachtet.
- (vi) Sowohl die PCDD-Bildung aus Toluol als auch aus dem partikulären ^{13}C -Kohlenstoff kann zum Teil durch Kondensationsreaktionen zwischen Chlorphenolen erklärt werden. Diese Annahme basiert auf den Isomerenmustern, sowie auf der Tatsache, daß es sich bei einem großen Teil der aus dem partikulären Kohlenstoff gebildeten PCDD um gemischte $^{12}\text{C}_6/^{13}\text{C}_6$ -PCDD handelt.
- (vii) Unter den PCDF befinden sich hauptsächlich reine $^{12}\text{C}_{12}$ - bzw. $^{13}\text{C}_{12}$ -PCDF. Bei der PCDF-Bildung aus partikulärem Kohlenstoff spielen Kondensationsreaktionen zwischen C_6 -Verbindungen eine sehr untergeordnete Rolle.

5.3 Reaktion von Benzaldehyd mit Modellflugaschen

Die Rolle von Benzaldehyd bei der Bildung chlorierter organischer Verbindungen auf Flugaschen ist aus mehreren Gründen interessant. Zum einen stellt Benzaldehyd das Hauptprodukt der Reaktion von gasförmigem Toluol auf Flugaschen (s. Kapitel 5.2.1) dar. Wie im vorherigen Kapitel erwähnt, spielt dieses Oxidationsprodukt des Toluols eine wichtige Rolle als Zwischenprodukt bei der Bildung chlorierter organischer Verbindungen aus Toluol auf Flugaschen. Zum anderen kommt Benzaldehyd in signifikanten Mengen ($1,3 \mu\text{g}/\text{m}^3$)⁹⁰ in Abgasen von Müllverbrennungsanlagen vor.

5.3.1 Reaktion von Benzaldehyd mit einer Modellflugasche ohne Kohlenstoff

Die Rolle des Benzaldehyds als Vorläufersubstanz bei der Bildung aromatischer Verbindungen wurde zuerst an einer Modellflugasche ohne Kohlenstoff untersucht. So ein übersichtliches System, in dem ausschließlich Produkte aus Benzaldehyd gebildet werden, verspricht ein besseres Verständnis der Reaktion von Benzaldehyd auf Flugaschen.

In der Apparatur mit Diffusionszelle (s. Kapitel 3.3.2) wurde 1g der Modellflugasche B (s. Kapitel 3.2) unter einem mit Benzaldehyd angereicherterem Luftstrom (50 ml/min) während einer Stunde bei 300°C thermisch behandelt. Die Konzentration von Benzaldehyd in der Gasphase betrug 2784 ng/ml. Hierbei wurde Benzaldehyd unter Stickstoff erhitzt und mittels Stickstoff als Trägergas in den Luftstrom eingetragen (s. Kapitel 3.3.2). Die Verwendung von synthetischer Luft wurde vermieden, weil sich Benzaldehyd beim Erhitzen unter Luft zersetzt. Als Hauptprodukt dieser Zersetzung wurde Benzoesäure identifiziert.

Wie an den Chromatogrammen der Abb. 5.3-2 zu erkennen ist, zeigt Benzaldehyd auf der Modellflugasche eine vielfältige Reaktivität. Die Oxidation der Seitenkette zur Bildung von Benzoesäure stellt die Hauptreaktion dar. Diese leichte Oxidierbarkeit des Benzaldehyds durch Luft zu Benzoesäure ist schon lange bekannt⁹⁵. Es handelt sich um eine autokatalytische Reaktion, die durch Licht, Radikalbildner oder Metallionen (Fe, Ni, Cu) beschleunigt wird. Bäckström hat für die Autooxidation des Benzaldehyds ein Radikalkettenmechanismus (s. Abb. 5.3-1) vorgeschlagen. Diesem Mechanismus nach bildet sich zunächst ein Benzoylradikal, welches weiter durch Sauerstoff zur einem Perbenzoylradikal oxidiert wird. Dieses reagiert mit einem weiteren Benzaldehydmolekül, wobei das Endprodukt, Benzoesäure, entsteht.

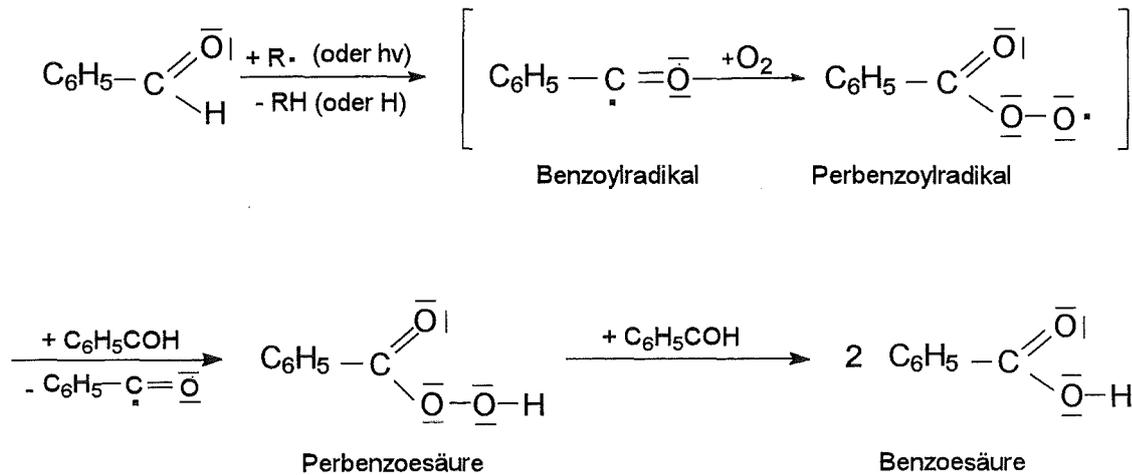


Abb. 5.3-1 Mechanismus der Autoxidation des Benzaldehyds nach Bäckström.

Neben der Oxidation zu Benzoessäure unterliegt Benzaldehyd auch Kondensationsreaktionen, die zur Bildung aromatischer Ketone, wie Benzophenon, Anthrachinon und 9H-Fluorenon führen. Fernerhin katalysiert die Modellflugasche Chlorierungsreaktionen an aromatischen Kernen. So konnten Monochlorbenzaldehyde, Mono- und Dibenzochlorbenzoessäure, Mono- und Dichlorbenzophenon, sowie chlorierte Biphenyle, Benzole, Phenole und PCDD/F nachgewiesen werden. Bemerkenswert ist, daß im Gegensatz zu Benzoessäure und Benzophenon die Zweitchlorierung des Benzaldehyds nicht stattfindet.

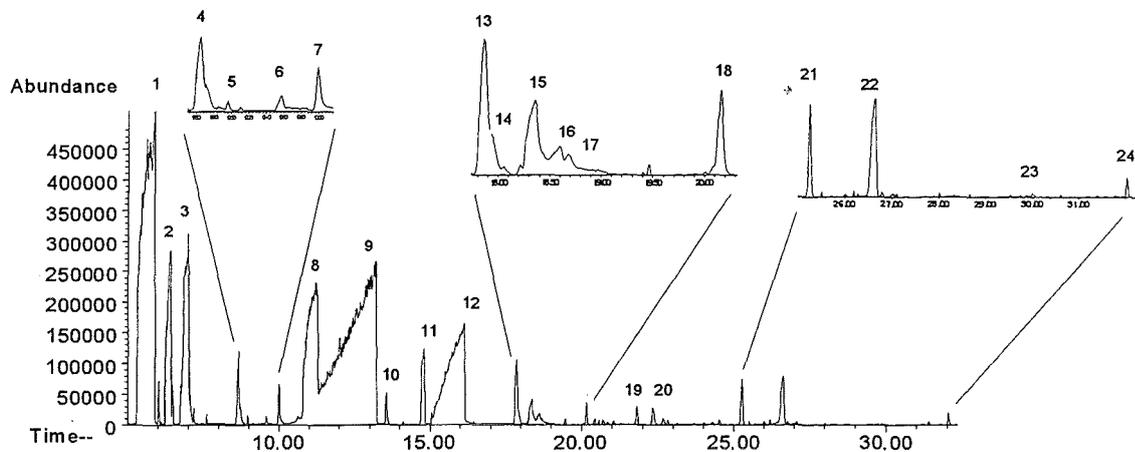


Abb. 5.3-2 Produkte bei der Umsetzung von Benzaldehyd auf der Modellflugasche B bei 300 °C. 1: Benzaldehyd; 2: Dichlorbenzol; 3: Benzylalkohol 4: Monochlorbenzaldehyd; 5,6,7,8: Trichlorbenzol; 9: Benzoessäure; 10,11: Tetrachlorbenzol; 12: Monochlorbenzoessäure; 13: Bibenzyl; 14: Pentachlorbenzol; 15,16,17: Dichlorbenzoessäure; 18: Benzophenon; 19: Fluorenon; 20: Monochlorbenzophenon; 21: Dichlordibenzophenon; 22: Anthrachinon; 23: Pentachlorbiphenyl; 24: Tetrachlordibenzofuran.

Ausschließlich die Konzentrationen der umweltrelevanten PCBz, PCPh und PCDD/F wurden ermittelt. Eine Zusammenfassung stellt die Tabelle 8-3 des Anhangs I dar. Ein Ausmaß der Umsetzung des Benzaldehyds in diese Produkte stellt die molare prozentuale Gesamtausbeute dar. Sie beträgt ca. 8,3%. Diese Ausbeute ergibt sich hauptsächlich durch die Umsetzung des Eduktes in chlorierte Benzole, deren Ausbeute etwa 8,1% beträgt. Somit sind Chlorbenzole die bevorzugten Produkte. Die Konzentration dieser Stoffe stellt

ca. 98% der Gesamtkonzentration an PCBz, PCPh und PCDD/F. In zweiter Stelle kommen chlorierte Phenole, deren Konzentration ca. 1,5% der Gesamtkonzentration bilden. Ferner liegen die Konzentrationen der PCDD um den Faktor 6 höher als die der PCDF. Das bedeutet, daß Benzaldehyd eine größere Rolle als Vorläuferverbindung bei der PCDD-Bildung als bei der Bildung von PCDF spielt.

Bezüglich der Verteilung zwischen Gasphase und Feststoff verhalten sich die untersuchten Produkte sehr unterschiedlich. Chlorbenzole werden fast ausschließlich (95%) in der Gasphase gefunden. Dagegen bleiben etwa 95% der Chlorphenole und 90-100% der PCDD/F auf dem Feststoff adsorbiert. Dieses unterschiedliche Desorptionsverhalten der verschiedenen Substanzklassen wurde bereits beobachtet (s. vergangenes Kapitel).

5.3.1.1 Bildung chlorierter Benzole

Bei den aus Benzaldehyd gebildeten PCBz handelt es sich hauptsächlich um Dichlorbenzole (50% der Gesamtkonzentration) und Trichlorbenzole (47% der Gesamtkonzentration).

Bemerkenswert sind die unterschiedlichen Ausbeuten der einzelnen PCBz-Isomeren. Bei den Dichlorbenzolen stellen 1,3-Dichlorbenzol (80% der gesamten Cl₂Bz-Konzentration) und das 1,2-Isomer (19% der gesamten Cl₂Bz-Konzentration) die Hauptkomponenten dar. Bei den Trichlorbenzolisomeren ist die Isomerenselektivität besonders ausgeprägt. Hierbei handelt es sich fast ausschließlich um das 1,2,3-Isomer (90% der gesamten Cl₃Bz-Konzentration). Neben diesem Isomer entsteht auch 1,2,4-Trichlorbenzol (8% der gesamten Cl₃Bz-Konzentration).

Die Bildung chlorierter Benzole aus Benzaldehyd verläuft wahrscheinlich über Benzoesäure als Zwischenprodukt. Ein möglicher Bildungsweg wurde bereits im Kapitel 5.2.2.2 beschrieben.

5.3.1.2 Bildung chlorierter Phenole

Die Bildung von Phenolen aus Benzaldehyd ist nicht überraschend. Die chemische Industrie verwendet schon lange die Oxidation von Toluol mit Metalloxiden zur Herstellung von Phenol⁹², bei der Benzaldehyd als Zwischenprodukt auftritt (s. Kapitel 5.2.1).

Unter den aus Benzaldehyd gebildeten Phenolen stellen die Di- und Trichlorkongenere (59% bzw. 31%) die Hauptmenge dar. Hierbei wurden Monochlorphenole nicht berücksichtigt, denn ihre Konzentration wurde nicht bestimmt. Bemerkenswert ist die bevorzugte Bildung bestimmter Isomere. Dies ist bei den Tri- und Tetrachlorphenolen besonders ausgeprägt. Hauptisomere sind: 2,6-Dichlorphenol, 2,4,6-Trichlorphenol und 2,3,4,6-Tetrachlorphenol. Dieses Isomerenmuster stimmt mit dem Isomerenmuster der Chlorphenole, die aus Toluol gebildet wurden (s. Kapitel 5.2.2.2), überein. Über den Bildungsweg von chlorierten Phenolen aus Benzaldehyd wird deshalb nicht näher eingegangen. Diese wurden bereits im Kapitel 5.2.2.2 im Detail beschrieben.

5.3.1.3 Bildung von PCDD

Aus Benzaldehyd werden Tri- bis Heptachlordibenzodioxine gebildet. Mono-, di- und okta-substituierte Dibenzodioxine entstehen nicht. Tri- und Pentachlorkongenere stellen die Hauptmenge dar (38 bzw. 29%). Der restliche Anteil verteilt sich zwischen den restlichen Komponenten wie folgt: Cl₄DD (16%), Cl₆DD (13%) und Cl₇DD (5%). Die häufigsten Isomere sind in der Tabelle 5.3-1 aufgelistet, wobei keine Daten über die Isomerenverteilung der Trichlorspezies angegeben sind. Das liegt daran, daß aus analytischen Gründen die Konzentrationen der einzelnen Cl₃DD-Isomere nicht bestimmt werden konnten.

Tabelle 5.3-1 Häufigste PCDD-Isomere aus Benzaldehyd. Die Häufigkeit innerhalb einer Chlorierungsstufe ist in % angegeben.

Cl ₄ DD		Häufigkeit (%)	Cl ₆ DD		Häufigkeit (%)
1368		15	124679/124689/12346		47
1379		16	123679		8
1378		5	123689		19
1369/1247/1248		9			
1268		19			
1237		9			
1234/1246/1249/1238		15			
1236/1279		9			
Cl ₅ DD			Cl ₇ DD		
12468/12479		17	1234679		52
12368		29	1234678		48
12379		12			
12469/12347		6			

Sowohl der Chlorierungsgrad als auch das Isomerenmuster der PCDD, die aus Benzaldehyd gebildet wurden, ähneln denen der PCDD bei der Umsetzung von Toluol (s. Tabelle 5.2-6). Diese Analogien deuten daraufhin, daß es sich bei der PCDD-Bildung aus Toluol und Benzaldehyd um verwandte Prozesse handelt. Aus dem Isomerenmuster der PCDD geht hervor, daß PCDD durch Kondensationsreaktionen zwischen Chlorphenolen gebildet werden (s. Kapitel 5.2.2).

5.3.2 Reaktion von Benzaldehyd mit einer Modellflugasche mit ^{13}C -Kohlenstoff

Bisher wurde die Chemie des Benzaldehyds auf einer Modellflugasche ohne partikulären Kohlenstoff untersucht. Reale Flugaschen aus Müllverbrennungsanlagen besitzen jedoch einen Anteil an Restkohlenstoff, welcher evtl. einen Einfluß auf die Chemie des Benzaldehyds hat. Andererseits ist ein wichtiges Ziel dieser Arbeit der direkte Vergleich zwischen der Bildung chlorierter Spurenstoffen aus Vorläuferverbindungen -in diesem Fall Benzaldehyd- und aus makromolekularem Kohlenstoff (*de-novo*-Synthese).

Zur Klärung dieser Fragen wurde die Reaktion von Benzaldehyd aus der Gasphase mit einer kohlenstoffhaltigen Modellflugasche untersucht. Hierbei wurde gasförmiges Benzaldehyd (1392 ng/ml) mit 1g der Modellflugasche A (s. Kapitel 3.2) umgesetzt. Die restlichen Versuchsbedingungen -Temperatur, Reaktionszeit, Gasatmosphäre, Fluß und Dosiertechnik des Benzaldehyds in die Gasphase- stimmen mit denen des im Kapitel 5.3.1 beschriebenen Versuches überein. Wie schon dort angesprochen, ermöglicht die Verwendung dieser ^{13}C -kohlenstoffhaltigen Modellflugasche die Unterscheidung der Produkte des Benzaldehyds (Vorläuferverbindung) von denen des partikulären Kohlenstoffs. Untersucht wurde ausschließlich die Bildung von PCBz, PCPh und PCDD/F aus Benzaldehyd und partikulärem ^{13}C -Kohlenstoff. Die Konzentrationen der einzelnen Produkte sind in der Tabelle 8-4 des Anhangs I aufgelistet. Eine Zusammenfassung der Gesamtkonzentrationen an PCBz, PCPh und PCDD/F liefert die Tabelle 5.3-2.

Tabelle 5.3-2 Gesamtkonzentration (ng/g) an PCBz, PCPh und PCDD/F bei der Reaktion von Benzaldehyd mit der Modellflugasche A (4 % ^{13}C -Kohlenstoff) bei 300 °C und 1 Stunde Reaktionszeit.

^{12}C - und ^{13}C -Produkte wurden ausschließlich aus Benzaldehyd bzw. aus makromolekularem ^{13}C -Kohlenstoff gebildet. $^{12}\text{C}/^{13}\text{C}$ -Produkte enthalten einen Benzolring aus ^{12}C -Kohlenstoff (aus Benzaldehyd) und einen Benzolring aus ^{13}C -Kohlenstoff.

	^{12}C	^{13}C	$^{12}\text{C}/^{13}\text{C}$
PCBz	353810	22500	-
PCPh	6340	1400	-
PCDD	1200	805	880
PCDF	65	5240	145

Sowohl aus Benzaldehyd als auch aus dem partikulären ^{13}C -Kohlenstoff bilden Chlorbenzole die Hauptmenge der untersuchten Produkte. Sie stellen etwa 98 % bzw. 82 % der Gesamtkonzentration (molar) der Produkte aus Benzaldehyd und partikulärem Kohlenstoff dar. Des weiteren kann die für die *de-novo*-Synthese (Bildung aus partikulärem Kohlenstoff) typische Dominanz der PCDF-Bildung gegenüber der Bildung von PCDD noch einmal sehr deutlich beobachtet werden. Hierbei beträgt das Verhältnis [PCDF]:[PCDD] der aus dem partikulären ^{13}C -Kohlenstoff entstandenen PCDD/F ca. 10,5. Bei der Umsetzung des Benzaldehyds (Vorläuferverbindung) in PCDD/F wird hingegen die Bildung chlorierter Dibenzodioxine bevorzugt.

Einen besseren Vergleich zwischen der Umsetzung des Benzaldehyds (Vorläuferverbindung) und des makromolekularen ^{13}C -Kohlenstoffs (*de-novo*-Synthese) liefert die nachfolgende Tabelle. Angegeben sind die prozentualen molaren Ausbeuten der untersuchten Produkte, die aus ^{13}C -Kohlenstoff und Benzaldehyd gebildet wurden.

Tabelle 5.3-3 Ausbeute (% / g) der Umsetzung von Benzaldehyd und partikulärem ^{13}C -Kohlenstoff in PCBz, PCPh und PCDD/F bei der Reaktion von gasförmigem Benzaldehyd (1392 ng/ml) mit der Modellflugasche A (4 % ^{13}C -Kohlenstoff) bei 300 °C und 1 Stunde Reaktionszeit.

	Benzaldehyd	^{13}C -Kohlenstoff
Summe PCBz	8,34E+00	1,72E-02
Summe PCPh	1,26E-01	1,03E-03
$^{12}\text{C}_{12}$ -PCDD	2,45E-02	-
$^{13}\text{C}_{12}$ -PCDD	-	7,36E-04
$^{12}\text{C}_6/^{13}\text{C}_6$ -PCDD	8,17E-03	4,17E-04
Summe PCDD	3,27E-02	1,15E-03
$^{12}\text{C}_{12}$ -PCDF	1,64E-03	-
$^{13}\text{C}_{12}$ -PCDF	-	4,69E-03
$^{12}\text{C}_6/^{13}\text{C}_6$ -PCDF	1,47E-03	7,51E-05
Summe PCDF	3,12E-03	4,77E-03
Gesamtausbeute	8,51E+00	2,41E-02

Wie aus der obigen Tabelle hervorgeht, weist die Gesamtumsetzung des Benzaldehyds viel höhere Ausbeuten -um Faktor 350- als die des makromolekularen ^{13}C -Kohlenstoffs auf. Das trifft insbesondere auf die Bildung von PCBz und PCPh zu. Auch die Ausbeute der PCDD-Bildung aus dieser Vorläuferverbindung liegt um Faktor 30 höher als die der PCDD-Bildung aus dem makromolekularen Kohlenstoff. Bei der PCDF-Bildung ist hingegen die Ausbeute aus dem makromolekularen Kohlenstoff höher als die aus Benzaldehyd. Diese Befunde bestätigen die bisherigen Ergebnisse und bekräftigten somit die Annahme, daß Benzaldehyd als Vorläuferverbindung eine viel größere Rolle bei der PCDD-Bildung als bei der Bildung von PCDF spielt.

Von besonderem Interesse ist die Entstehung isotopengemischter $^{12}\text{C}_6/^{13}\text{C}_6$ -PCDD/F. Hierbei handelt es sich um Dibenzodioxine bzw. Dibenzofurane, bei denen ein Benzolring aus Benzaldehyd und der andere aus partikulärem ^{13}C -Kohlenstoff stammt. Die Bildung dieser isotopengemischten Verbindungen erfordert die Reaktion zwischen $^{12}\text{C}_6$ - und $^{13}\text{C}_6$ -Vorläuferverbindungen. Wenngleich sowohl isotopengemischte PCDD als auch PCDF entstehen, weichen die Ausbeuten beider Substanzklassen sehr stark voneinander ab. Die Ausbeuten der $^{12}\text{C}_6/^{13}\text{C}_{12}$ -PCDD sind deutlich höher als die der $^{12}\text{C}_6/^{13}\text{C}_{12}$ -PCDF. Das gilt sowohl für die auf Benzaldehyd bezogene Ausbeute als auch für die Ausbeuten des partikulären Kohlenstoffs. Das deutet daraufhin, daß Kondensationsreaktionen zwischen C_6 -Strukturen bei der PCDD-Bildung eine größere Rolle spielen als bei der Bildung von PCDF. Dies stimmt mit den bisherigen Versuchen überein.

Vergleicht man die Ausbeuten der gemischten PCDD mit denen der reinen PCDD, so wird deutlich, daß sowohl aus Benzaldehyd als auch aus partikulärem Kohlenstoff die Bildung reiner PCDD bevorzugt wird. Hierzu sind die Ausbeuten der $^{12}\text{C}_{12}$ -PCDD (aus Benzaldehyd) und $^{13}\text{C}_{12}$ -PCDD (aus partikulärem Kohlenstoff) um Faktor 3 bzw. 1,8 höher als die Ausbeuten der gemischten PCDD. Diese Tendenz wird auch bei den PCDF beobachtet. So liegt die Ausbeute der Umsetzung des partikulären ^{13}C -Kohlenstoffs in reine $^{13}\text{C}_{12}$ -PCDF um Faktor 60 höher als die Ausbeute der Umsetzung in gemischte Furane. Daraus kann entnommen werden, daß die PCDF-Bildung aus partikulärem Kohlenstoff (*de-novo*-Synthese) nicht oder nur in sehr geringem Maß über Kondensationsreaktionen von C_6 -Zwischenprodukten verläuft. Die Vermutung, daß bei der Bildung chlorierter Dibenzofurane aus partikulärem Kohlenstoff das komplette Grundgerüst des Moleküls aus dem makromolekularen Kohlenstoff herausgelöst wird und nicht auf Kondensationsreaktionen zweier C_6 -Strukturen zurückzuführen ist, wird hier wieder offenbar. Diese Annahme stimmt mit den Ergebnissen anderer Autoren^{80,81} überein. Bei der Bildung von PCDF aus Benzaldehyd hingegen ist die Ausbeute der reinen PCDF nur doppelt so hoch wie die der gemischten Furane. Man darf aber nicht vergessen, daß es sich bei den Ausbeuten der PCDF aus Benzaldehyd um sehr geringe Werte handelt. Unter Berücksichtigung aller dieser Faktoren folgt, daß Benzaldehyd eine sehr unbedeutende Rolle als Vorläuferverbindung bei der PCDF-Bildung spielt. Wenn aus Benzaldehyd jedoch PCDF gebildet werden, muß ein großer Anteil dieser Bildung über Reaktionen von C_6 -Strukturen erfolgen.

Bezüglich der Verteilung der Produkte zwischen Gasphase und Feststoff werden die bisherigen Ergebnisse bestätigt. Chlorierte Benzole haben einen sehr hohen Dampfdruck und werden sehr leicht desorbiert. Bei der untersuchten Temperatur befinden sich diese Verbindungen fast ausschließlich in der Gasphase. Dagegen befinden sich Chlorphenole sowie PCDD/F hauptsächlich auf dem Feststoff. Des Weiteren wird keine Abhängigkeit des Desorptionsverhaltens der Produkte von ihrem Ursprung -aus Benzaldehyd oder aus partikulärem Kohlenstoff- beobachtet.

5.3.2.1 Chlorierungsgrade der Produkte

Die relativen Ausbeuten der einzelnen Chlorierungsstufen sind in der nachfolgenden Tabelle aufgelistet. Angegeben ist die prozentuale (molare) Verteilung der Gesamtkonzentrationen aller untersuchten Produkte zwischen den verschiedenen Chlorierungsstufen. Daraus werden sehr starke Unterschiede zwischen den Produkten des partikulären ^{13}C -Kohlenstoffs und des Benzaldehyds deutlich. Innerhalb einer Substanzklasse besitzen die Produkte, die ausschließlich aus Benzaldehyd gebildet wurden, die niedrigsten Chlorierungsgrade. Mit zunehmender Beteiligung des partikulären ^{13}C -Kohlenstoffs an der Bildung der Produkte steigt der Chlorierungsgrad. Dieser Effekt wurde auch bei der Umsetzung von Toluol mit derselben Modellflugasche beobachtet (s. Kapitel 5.2).

Tabelle 5.3-4 Prozentuale Verteilung der Gesamtkonzentrationen an PCDD, PCDF, PCBz und PCPh auf die einzelnen Chlorierungsstufen bei der Reaktion von Benzaldehyd (1392 ng/ml) mit der Modellflugasche A (4% ^{13}C -Kohlenstoff) bei 300°C und für 1 Stunde Reaktionszeit.

	Cl_2	Cl_3	Cl_4	Cl_5	Cl_6	Cl_7	Cl_8
$^{12}\text{C}_{12}$ -PCDD	n. u.	n. u.	7	40	34	16	3
$^{12}\text{C}_{6/13}\text{C}_6$ -PCDD	n. u.	n. u.	2	10	36	32	20
$^{13}\text{C}_{12}$ -PCDD	n. u.	n. u.	0	5	19	62	14
$^{12}\text{C}_{12}$ -PCDF	n. u.	n. u.	48	32	16	3	1
$^{12}\text{C}_{6/13}\text{C}_6$ -PCDF	n. u.	n. u.	23	28	33	13	3
$^{13}\text{C}_{12}$ -PCDF	n. u.	n. u.	1	2	8	20	69
$^{12}\text{C}_6$ -PCBz	54	43	3	0	0		
$^{13}\text{C}_6$ -PCBz	4	5	14	36	41		
$^{12}\text{C}_6$ -PCPh	45	26	23	6			
$^{13}\text{C}_6$ -PCPh	0	0	15	85			

5.3.2.2 Isomerenmuster der chlorierten Benzole

Neben den oben beschriebenen Unterschieden zwischen den Chlorierungsgraden der Chlorbenzole aus Benzaldehyd und partikulärem Kohlenstoff, unterscheidet sich die Bildung chlorierter Benzole aus Benzaldehyd und partikulärem Kohlenstoff deutlich in der Isomerenverteilung (s. Tabelle 5.3-5). Bemerkenswert ist die höhere Isomere Selektivität bei der Bildung aus Benzaldehyd. Ähnliches wurde bei der Reaktion von Toluol mit der ^{13}C -kohlenstoffhaltigen Modellflugasche festgestellt (s. Kapitel 5.2): die Umsetzung von Toluol zeigte eine höhere Isomere Selektivität als die Umsetzung des makromolekularen Kohlenstoffs.

Bezüglich des Isomerenmusters ähneln sich die Produkte aus den Versuchen mit Toluol und Benzaldehyd sehr. Aus beiden Vorläuferverbindungen -Toluol bzw. Benzaldehyd- werden dieselben Chlorbenzolisomere (1,3-Dichlorbenzol, 1,2,3-Trichlorbenzol und 1,2,3,4-Tetrachlorbenzol) bevorzugt. Das deutet auf verwandte Bildungswege dieser Substanzen aus Toluol und Benzaldehyd hin. Somit wird die Vermutung, daß Benzaldehyd ein wichtiges Zwischenprodukt bei der Umsetzung von Toluol in chlorierte Benzole darstellt (s. Kapitel 5.2.2), unterstützt.

Das Isomerenmuster der Chlorbenzole, die bei dem Versuch aus makromolekularem ^{13}C -Kohlenstoff gebildet wurden, stimmt mit dem Isomerenmuster aus vorherigen Versuchen überein.

Tabelle 5.3-5 Relative Ausbeuten (%) der Einzelisomere chlorierter Benzole aus Benzaldehyd und ^{13}C -Kohlenstoff bei der Reaktion von Benzaldehyd mit der Modellflugasche A (4% ^{13}C -Kohlenstoff).

	Benzaldehyd	^{13}C -Kohlenstoff
Cl₂Bz		
13	82	62
12	18	23
14	0	15
Cl₃Bz		
135	1	10
124	7	50
123	92	40
Cl₄Bz		
1235	13	32
1245	10	16
1234	77	52

5.3.2.3 Isomerenmuster der chlorierten Phenole

Die nachfolgende Tabelle stellt die Isomerenverteilung der PCPh zusammen, die bei der Umsetzung von Benzaldehyd mit der Modellflugasche gebildet wurden. Vergleicht man diese Isomerenmuster mit denen der Reaktion von Toluol mit derselben Flugasche, so wird eine große Ähnlichkeit beobachtet. Aus beiden Vorläuferverbindungen -Toluol bzw. Benzaldehyd- wird die Bildung von 2,6-Dichlorphenol, 2,4,6-Trichlorphenol und 2,3,4,6-Tetrachlorphenol sehr stark bevorzugt. Ein möglicher Bildungsweg dieser Substanzen wurde bereits im Kapitel 5.2.2.2 beschrieben.

Über die Bildungsrouten chlorierter Phenole aus makromolekularem Kohlenstoff können keine eindeutige Aussagen gemacht werden, denn die Konzentrationen an Di- und Trichlorphenolen liegen im Bereich der Blindwerte. Bei den Tetrachlorphenolen wird die Bildung der 2,3,4,6- und 2,3,4,5-Isomere bevorzugt.

Tabelle 5.3-6 Relative Ausbeuten der Einzelisomere chlorierter Phenole aus Benzaldehyd und ^{13}C -Kohlenstoff bei der Reaktion gasförmigen Benzaldehyds mit der Modellflugasche A (4% ^{13}C -Kohlenstoff).

n.g.: nicht gebildet bzw. Bildung im Bereich der Blindwerte.

	Benzaldehyd	^{13}C -Kohlenstoff
Cl₂Ph		
26	56	n. g.
24/25	19	n. g.
23	20	n. g.
34	5	n. g.
Cl₃Ph		
246	80	n. g.
236	7	n. g.
245	7	n. g.
234	6	n. g.
Cl₄Ph		
2356	0	0
2346	100	64
2345	0	36

5.3.2.4 Isomerenmuster der PCDD

Die Tabelle 5.3-7 faßt die relativen Ausbeuten der häufigsten PCDD-Isomere, die aus Benzaldehyd und partikulärem Kohlenstoff gebildet wurden, zusammen. In dieser Tabelle wurden keine Daten über die Isomerenverteilung der Cl₄DD, die aus makromolekularem ^{13}C -Kohlenstoff gebildet wurden, angegeben. Der Grund dafür liegt daran, daß die Konzentrationen der einzelnen Isomere im Bereich der Blindwerte liegen. Somit sind keine Aussagen über die Isomerenverteilung möglich. Das Isomerenmuster der restlichen PCDD ist mit dem PCDD-Isomerenmuster bei der analogen Umsetzung der Modellflugasche mit Toluol sehr ähnlich. Die dort vorgeschlagenen Bildungswege über Kondensationsreaktionen zwischen Chlorphenolen werden somit hier bestätigt.

Tabelle 5.3-7 Relative Ausbeuten (%) der Einzelisomere der PCDD aus Benzaldehyd und ^{13}C -Kohlenstoff bei der Reaktion von gasförmigem Benzaldehyd mit der Modellflugasche A (4% ^{13}C -Kohlenstoff).

n.g.: nicht gebildet bzw. Bildung im Bereich der Blindwerte.

	$^{12}\text{C}_{12}$ -PCDD	$^{12}\text{C}_6/^{13}\text{C}_6$ -PCDD	$^{13}\text{C}_{12}$ -PCDD
Cl₄DD			
1368	19	9	n. g.
1379	13	6	n. g.
1378	5	6	n. g.
1369/1247/1248	9	8	n. g.
1268	11	4	n. g.
2378	n. g.	n. g.	n. g.
1234/1246/1249/1238	21	45	n. g.
1236/1279	7	9	n. g.
Cl₅DD			
12468/12479	32	25	24
12368	27	23	19
12379	16	14	12
12469/12347	8	19	7
12346	10	12	n. g.
Cl₆DD			
124679/124689/123468	65	80	37
123679	11	5	15
123689	11	4	29
Cl₇DD			
1234679	55	45	51
1234678	45	55	49

5.3.2.5 Isomerenmuster der PCDF

Die Tabelle 5.3-8 listet die PCDF-Isomere, die aus Benzaldehyd und makromolekularem ^{13}C -Kohlenstoff bevorzugt gebildet wurden. Angegeben ist die prozentuale Verteilung einzelner Isomere bezogen auf die Gesamtkonzentration einer Chlorierungsstufe. Für ^{13}C -Cl₄DF wurden keine Daten angegeben. Der Grund dafür liegt daran, daß die Konzentrationen dieser Produkte im Bereich der Blindwerte liegen und somit eine Aussage über die Isomerenverteilung nicht möglich ist.

Der Bildungsweg der PCDF aus Benzaldehyd kann anhand der Isomerenmuster nicht geklärt werden. Reaktionen zwischen Chlorbenzolen und Chlorphenolen konnten nicht nachgewiesen werden. Bei der PCDF-Bildung aus partikulärem Kohlenstoff werden Isomere, bei denen die Chloratome im Grundgerüst des Moleküls möglichst benachbarte

Stellen besetzen, bevorzugt. Diese Tatsache wurde bereits bei früheren Versuchen beobachtet (s. Kapitel 5.2).

Tabelle 5.3-7 Relative Ausbeuten (%) der bevorzugten PCDF-Isomere bei der Reaktion von gasförmigem Benzaldehyd mit der Modellflugasche A (4% ^{13}C -Kohlenstoff).
n.g.: nicht gebildet bzw. Bildung im Bereich der Blindwerte.

	$^{12}\text{C}_{12}$ -PCDF	$^{12}\text{C}_6/^{13}\text{C}_6$ -PCDF	$^{13}\text{C}_{12}$ -PCDF
C₄DF			
1246/1268	13	n. g.	n. g.
1678/1234	16	38	n. g.
2468/1238/1467/1236	n. g.	17	n. g.
1249	13	5	n. g.
2467	11	10	n. g.
2347	n. g.	5	n. g.
2348	n. g.	4	n. g.
2346	17	4	n. g.
C₆DF			
12368/13478	6	n. g.	n. g.
12467	17	n. g.	n. g.
14678/12347	7	12	n. g.
12348/12378	4	n. g.	n. g.
12346	14	48	n. g.
12469/12678	10	n. g.	n. g.
23468	9	n. g.	10
12349	5	14	n. g.
23478	n. g.	n. g.	8
23467	10	n. g.	20
C₈DF			
123468	12	24	8
124678	19	n. g.	10
124679	n. g.	n. g.	7
123478/123479	n. g.	24	8
123678	9	n. g.	9
123467	13	43	11
123469/123689	n. g.	n. g.	9
234678	28	n. g.	11
C₁₀DF			
1234678	69	78	36
1234679	8	7	28
1234689	13	8	21
1234789	10	8	15

5.3.3 Einfluß von partikulärem Kohlenstoff auf die Reaktion von Benzaldehyd auf

In den Kapiteln 5.3.1 und 5.3.2 wurde die Bildung von PCBz, PCPh und PCDD/F bei der Umsetzung gasförmigen Benzaldehyds auf zwei verschiedenen Flugaschen -mit und ohne partikulärem ^{13}C -Kohlenstoff- beschrieben. Vergleicht man beide Versuche, so erhält man Information über den Einfluß partikulären Kohlenstoffs auf die Chemie des Benzaldehyds auf Flugaschen. Die Tabelle 5.3-9 faßt noch einmal die prozentualen Umsetzungen des Benzaldehyds auf beiden Matrices -mit und ohne makromolekularen ^{13}C -Kohlenstoff- zusammen. Hierbei muß jedoch berücksichtigt werden, daß die Benzaldehydkonzentration bei beiden Versuchen nicht identisch war. Aus der Tabelle geht hervor, daß die Ausbeuten der Umsetzungen Benzaldehyds zu PCBz und PCPh auf beiden Modellflugaschen fast gleich sind. Die Bildung von PCDD/F hingegen erreicht deutlich höhere Ausbeuten auf der Flugasche mit makromolekularem Kohlenstoff. Diese höheren Ausbeuten in Gegenwart partikulären Kohlenstoffs sind zum Teil auf die Bildung gemischter $^{12}\text{C}_6/^{13}\text{C}_6$ -PCDD/F zurückzuführen.

Tabelle 5.3-9 Vergleich zwischen der prozentualen Umsetzung von Benzaldehyd in PCBz, PCPh und PCDD/F auf einer Modellflugasche mit und ohne partikulären ^{13}C -Kohlenstoff.

	mit ^{13}C -Kohlenstoff Benzaldehyd: 1392 ng/ml	ohne Kohlenstoff Benzaldehyd: 2784 ng/ml
Summe PCBz	8,34E+00	8,11E+00
Summe PCPh	1,26E-01	1,29E-01
$^{12}\text{C}_{12}$ -PCDD	2,50E-02	1,10E-02
$^{12}\text{C}_6/^{13}\text{C}_6$ -PCDD	8,00E-03	-
Summe PCDD	3,30E-02	1,10E-02
$^{12}\text{C}_{12}$ -PCDF	2,00E-03	2,00E-03
$^{12}\text{C}_6/^{13}\text{C}_6$ -PCDF	2,00E-03	-
Summe PCDF	4,00E-03	2,00E-03
Gesamtausbeute	8,54E+00	8,27E+00

Bezüglich der Chlorierungsgrade und Isomerenverteilung der Produkte werden keine Unterschiede zwischen der Umsetzung Benzaldehyds auf der Modellflugasche mit und ohne partikulären ^{13}C -Kohlenstoff festgestellt.

5.3.3 Zusammenfassung

Gasförmiges Benzaldehyd wurde mit Modellflugaschen bei 300 °C umgesetzt. Die daraus resultierenden Befunde können wie folgt zusammengefaßt werden:

- (i) Auf den untersuchten Modellflugaschen wird Benzaldehyd in PCBz, PCPh, sowie PCDD/F umgesetzt.

-
- (ii) Chlorierte Benzole stellen die Hauptprodukte des Benzaldehyds gefolgt von Chlorphenolen und PCDD dar.
 - (iii) Als Vorläufer der PCDF spielt Benzaldehyd eine sehr unbedeutende Rolle.
 - (iv) Die Reaktion von Benzaldehyd auf der Flugasche ähnelt der von Toluol.
 - (v) Unter den Produkten aus Benzaldehyd werden bestimmte Isomere bevorzugt. Diese Isomerenselektivität ist bei Chlorbenzolen und Chlorphenolen besonders ausgeprägt.

Zwischen der Bildung von PCBz, PCPh und PCDD aus Benzaldehyd (Vorläuferverbindung) und partikulärem ^{13}C -Kohlenstoff (*de-novo*-Synthese) werden große Unterschiede beobachtet, die wie folgt zusammengefaßt werden:

- (i) Der Gesamtumsatz des Benzaldehyds weist eine höhere Ausbeute als die des makromolekularen ^{13}C -Kohlenstoffs auf. Diese höhere Ausbeute wird bei allen untersuchten Produkten, mit Ausnahme der PCDF beobachtet.
- (ii) Die Produkte aus Benzaldehyd besitzen einen niedrigeren Chlorierungsgrad als die Produkte des partikulären Kohlenstoffs.
- (iii) Die Bildung von PCBz, PCPh und PCDD aus Benzaldehyd ist durch eine viel höhere Isomerenselektivität ausgeprägt als die aus makromolekularem Kohlenstoff.

Von besonderer Bedeutung ist die Bildung gemischter PCDD. Dieser Befund ist ein experimenteller Beweis dafür, daß bei der PCDD-Bildung Reaktionen zwischen C_6 -Strukturen eine wichtige Rolle spielen. Auch die Isomerenmuster der PCPh und PCDD deuten auf einen solchen Bildungsweg hin.

5.4 Reaktion von Benzol mit Modellflugaschen

Benzol stellt eine der Hauptkomponenten in den Abgasen in Müllverbrennungsanlagen⁹¹ dar. Seine Rolle bei der Bildung chlorierter Schadstoffe wurde deshalb seit Beginn der Untersuchung der Dioxinbildung studiert. So konnten einige Autoren^{29,98} die Bildung von PCDD und insbesondere PCDF aus Benzol experimentell nachweisen. In anderen Untersuchungen hingegen konnte eine solche Bildung nicht bestätigt werden. Somit ist es nicht klar, inwieweit Benzol als Vorläufersubstanz der PCDD/F anzusehen ist.

Die nachfolgenden Untersuchungen sollen dazu beitragen, die Chemie von Benzol auf Flugaschen -speziell die Umsetzung von Benzol zu PCDD/F-, besser zu verstehen.

In den vorherigen Kapiteln wurde die Rolle von Toluol und Benzaldehyd bei der Bildung chlorierter Organoverbindungen auf Flugaschen untersucht. Hierbei wurde festgestellt, daß aus beiden Verbindungen chlorierte Benzole in sehr hohen Konzentrationen entstehen. Es wurde vermutet, daß es sich bei dem Hauptbildungsweg dieser Substanzen nicht um die Chlorierung von Benzol handelt. Die Richtigkeit dieser Annahme wird in den nachfolgenden Experimenten überprüft.

5.4.1 Reaktion von Benzol mit einer Modellflugasche ohne Kohlenstoff

Die Reaktion von Benzol wurde zuerst an einer Modellflugasche ohne partikulären Kohlenstoff untersucht. In der Apparatur mit der Diffusionszelle (s. Kapitel 3.3.2) wurde 1g der Modellflugasche B (s. Kapitel 3.2) mit gasförmigem Benzol (3000 ng/ml) unter einem Luftstrom (50 ml/min) bei 300°C und einer Stunde Reaktionszeit umgesetzt. Die dabei resultierenden Produkte wurden mittels GC/MS (scan-Messung) identifiziert. Die geringe Anzahl an Produktsignalen des Totalionenchromatogramms (s. Abb. 5.4-1) zeigt, daß Benzol auf der Modellflugasche kaum reagiert. In erster Linie wird Benzol zu Monochlorbenzol chloriert. Bei den restlichen Verbindungen (Alkylbenzole, Cyclohexanon und Benzaldehyd), die identifiziert wurden, handelt es sich wahrscheinlich um Verunreinigungen aus dem Lösungsmittel.

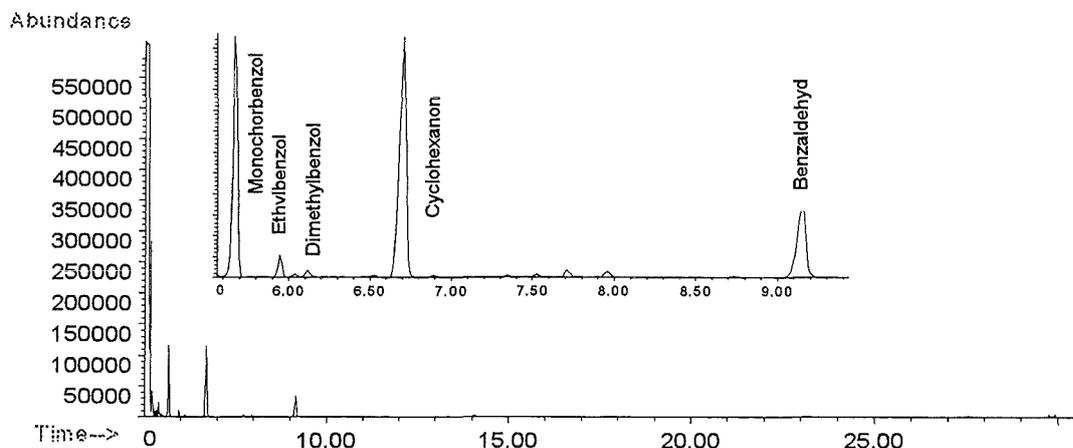


Abb. 5.4-1 Umsetzung von gasförmigem Benzol auf der Modellflugasche B bei 300 °C.

5.4.2 Reaktion von Benzol mit einer Modellflugasche mit ^{13}C -Kohlenstoff

Zur Ergänzung der oben beschriebenen Ergebnisse wurde die Reaktion gasförmigen Benzols mit der Modellflugasche A (s. Kapitel 3.2) untersucht. Die Verwendung dieser Flugasche, die partikulären ^{13}C -Kohlenstoff enthält, ermöglicht es, die Produkte aus Benzol von denen aus partikulärem Kohlenstoff zu differenzieren. Somit hat man den direkten Vergleich zwischen der Bildung aus der Vorläuferverbindung und der *de-novo*-Synthese.

Der thermische Versuch erfolgte in derselben Apparatur, die im Versuch mit der Modellflugasche ohne Kohlenstoff verwendet wurde. Die Benzolkonzentration in der Gasphase betrug 623 ng/ml. Alle andere Reaktionsbedingungen stimmten mit denen des obigen Experimentes überein.

Untersucht wurde die Bildung von PCBz, PCPh und PCDD/F aus Benzol und partikulärem Kohlenstoff. Die ermittelten Konzentrationen aller erfaßten Produkte sind in der Tabelle 8-5 des Anhangs I aufgelistet. Die Gesamtkonzentrationen an PCBz, PCPh und PCDD/F sind in der Tabelle 5.4-1 zusammengefaßt. Wie daraus zu erkennen ist, entstehen aus Benzol fast ausschließlich Chlorbenzole. In geringeren Konzentrationen werden auch aus Benzol chlorierte Benzole gebildet. Die Konzentrationen an PCDD/F liegen hingegen im Bereich der Blindwerte. Somit konnte die Bildung dieser Substanzen aus Benzol nicht nachgewiesen werden.

In Übereinstimmung mit den bisherigen Befunden, stellen Chlorbenzole, gefolgt von PCDF, die Hauptprodukte der Umsetzung des makromolekularen ^{13}C -Kohlenstoffs dar. Hierbei beträgt das Verhältnis [PCDF]:[PCDD] ca. 2,6. Die Bildung chlorierter Phenole weist die kleinsten Ausbeuten auf.

Tabelle 5.4-1 Gesamtkonzentration (ng/g) an PCBz, PCPh und PCDD/F bei der Reaktion von gasförmigem Benzol (623 ng/ml) mit der Modellflugasche A (4 % ^{13}C -Kohlenstoff) bei 300 °C und 1 Stunde Reaktionszeit.

	^{12}C	^{13}C	$^{12}\text{C}/^{13}\text{C}$
PCBz	2630	17275	-
PCPh	285	590	-
PCDD	85	1545	150
PCDF	45	4225	30

Um den direkten Vergleich zwischen der *de-novo*-Synthese und der Bildung aus der Vorläuferverbindung zu erleichtern, sind die Ausbeuten der Umsetzung des partikulären ^{13}C -Kohlenstoffs (*de-novo*-Synthese) und des Benzols (Vorläuferverbindung) in die untersuchten Produkten in der nachfolgenden Tabelle gegenübergestellt.

Tabelle 5.4-2 Ausbeuten (% / g) der Umsetzung von Benzol und partikulärem ^{13}C -Kohlenstoff in PCBz, PCPh und PCDD/F bei der Reaktion von gasförmigem Benzol (623 ng/ml) mit der Modellflugasche A (4 % ^{13}C -Kohlenstoff) bei 300 °C und 1 Stunde Reaktionszeit.

	Benzol	^{13}C -Kohlenstoff
Summe PCBz	5,12E-02	1,24E-02
Summe PCPh	6,10E-03	3,00E-04
$^{12}\text{C}_{12}$ -PCDD	1,60E-03	-
$^{13}\text{C}_{12}$ -PCDD	-	1,30E-03
$^{12}\text{C}_6/^{13}\text{C}_6$ -PCDD	1,30E-03	1,00E-04
Summe PCDD	2,90E-03	1,40E-03
$^{12}\text{C}_{12}$ -PCDF	1,00E-03	-
$^{13}\text{C}_{12}$ -PCDF	-	3,70E-03
$^{12}\text{C}_6/^{13}\text{C}_6$ -PCDF	3,00E-04	0,00E+00
Summe PCDF	1,30E-03	3,70E-03
Gesamtausbeute	6,15E-02	1,78E-02

Wie aus der obigen Tabelle hervorgeht, weist der Gesamtumsatz von Benzol eine höhere Ausbeute als die von partikulärem ^{13}C -Kohlenstoff auf. Diese höhere Gesamtausbeute aus Benzol ist jedoch hauptsächlich auf die Bildung chlorierter Benzole aus Benzol zurückzuführen. So liegt die Ausbeute an PCBz aus Benzol um Faktor 4 höher als die Ausbeute an PCBz aus makromolekularem ^{13}C -Kohlenstoff. Wie bereits oben erwähnt, liegen die Konzentrationen an PCDD/F, die aus Benzol gebildet wurden, im Bereich der Blindwerte. Die relativ hohen Ausbeuten, die für die Bildung dieser Substanzen, insbesondere PCDD, aus Benzol berechnet wurden, müssen deshalb mit Vorsicht interpretiert werden. Ein Grund für diese hohen PCDD- und PCDF-Ausbeuten aus Benzol liegt sicherlich zum Teil daran, daß die gesamten eingesetzte Menge an Benzol (ca. 2 mg/g) viel kleiner als die Mengen des eingesetzten ^{13}C -Kohlenstoff (40 mg/g) ist.

5.4.2.1 Bildung chlorierter Benzole

Vergleicht man die Bildung chlorierter Benzole aus Benzol und partikulärem Kohlenstoff miteinander, so werden große Unterschiede festgestellt. Wie die Tabelle 5.4-3 zeigt, besitzen Produkte aus Benzol einen geringeren Chlorierungsgrad als die Produkte partikulären Kohlenstoffs. Die Tendenz, daß aus Vorläuferverbindungen bevorzugt niederchlorierte Spezies und aus partikulärem Kohlenstoff hochchlorierte Produkte entstehen, wird somit noch einmal bestätigt (s. Kapitel 5.1 bis 5.3).

Tabelle 5.4-3 Prozentuale Verteilung der Konzentrationen der PCBz auf die einzelnen Chlorierungsstufen bei der Umsetzung von Benzol mit der Modellflugasche A (4 % ¹³C-Kohlenstoff) bei 300 °C und 1 Stunde Reaktionszeit.

	Cl ₂	Cl ₃	Cl ₄	Cl ₅	Cl ₆
Benzol	27	36	16	11	10
¹³ C-Kohlenstoff	1	2	7	26	64

Des weiteren unterscheiden sich die Chlorbenzole, die aus Benzol gebildet wurden, von denen aus partikulärem Kohlenstoff am Isomerenmuster. Bemerkenswert ist die Bevorzugung bestimmter Isomere bei den Produkten von Benzol (s. Tabelle 5.4-4). Diese Isomere-selektivität ist bei den Trichlorspezies besonders ausgeprägt. Bei den aus makromolekularem Kohlenstoff gebildeten Chlorbenzolen wird dagegen eine homogenere Isomerenverteilung beobachtet. Dieser Befund deutet darauf hin, daß das Auftreten von Benzol als Zwischenprodukt bei der Bildung chlorierter Benzole aus makromolekularem Kohlenstoff (*de-novo*-Synthese) unwahrscheinlich ist. Die Bildung dieser Substanzen aus makromolekularem Kohlenstoff beruht auf dem oxidativen Abbau der chlorierten Kohlenstoffstruktur.

Aus dem Isomerenmuster der Chlorbenzole, die aus Benzol entstehen, geht hervor, daß die Chlorierung von Benzol auf der Modellflugasche nicht über eine elektrophile Substitution verläuft. Ein radikalischer Mechanismus erscheint hier wahrscheinlicher. Bei den Dichlorbenzolen handelt es sich nahezu um eine statistische Verteilung aller Isomeren, wobei die thermodynamisch stabilsten Isomeren (meta und para) etwas stärker vertreten sind. Ungeklärt ist es, weshalb aus diesem Gemisch aus Dichlorbenzolisomeren fast ausschließlich das 1,2,3-Trichlorbenzol, das thermodynamisch instabilste Trichlorbenzolisomer, entsteht. Erfolgt die Chlorierung von 1,2,3-Trichlorbenzol nach dem Wahrscheinlichkeitsprinzip, so sollte 1,2,3,4- und 1,2,3,5-Tetrachlorbenzol im Verhältnis 75 : 25 entstehen. Da 1,2,3,5-Tetrachlorbenzol jedoch eine höhere thermische Stabilität besitzt, wird eine Verschiebung des Isomerenverhältnisses zu Gunsten dieses Isomers erwartet.

In den Kapiteln 5.2 und 5.3 wurde die Bildung chlorierter Benzole aus Toluol und Benzaldehyd untersucht. Dort wurde vermutet, daß aus diesen Substanzen PCBz nicht über Benzol als Zwischenprodukt entstehen. Vergleicht man das Isomerenmuster der PCBz aus Toluol, Benzaldehyd und Benzol (s. Tabelle 5.4-4), so wird festgestellt, daß aus Toluol und Benzaldehyd andere Dichlorbenzolisomere als aus Benzol bevorzugt werden. Diese Beobachtung spricht dafür, daß das Auftreten von Benzol als Zwischenprodukt bei der Bildung chlorierter Benzole aus Toluol und Benzaldehyd unwahrscheinlich ist.

Tabelle 5.4-4 Relative Ausbeuten (%) der einzelnen PCBz-Isomere innerhalb einer Homologen-
gruppe bei der Umsetzung von Benzol mit der Modellflugasche A (4 % ¹³C-
Kohlenstoff) bei 300°C und 1 Stunde Reaktionszeit.

Neben den Ergebnissen dieses Versuches sind die relativen Ausbeuten der
Chlorbenzolisomere bei der Umsetzung von Toluol und Benzaldehyd mit derselben
Modellflugasche (s. Tabelle 5.2-4 und 5.3-5) ebenfalls aufgelistet. Sie sollen den
Vergleich zwischen dem Isomerenmuster der Produkte aus Toluol, Benzaldehyd und
Benzol erleichtern.

	Toluol	Benzaldehyd	Benzol	¹³ C-Kohlenstoff
Cl₂Bz				
13	92	82	50	34
12	0	18	21	41
14	8	0	29	25
Cl₃Bz				
135	1	1	3	7
124	3	7	8	44
123	96	92	89	49
Cl₄Bz				
1235	20	13	37	37
1245	12	10	0	19
1234	68	77	63	44

Wie schon erwähnt, befaßt sich die gegenwärtige Untersuchung unter anderem mit der Frage, ob Benzol bei der Bildung chlorierter Benzole aus Toluol und Benzaldehyd als Zwischenprodukt auftritt. Wäre dies der Fall, so würde man ein ähnliches Isomerenmuster der aus Toluol, Benzaldehyd und Benzol gebildeten Chlorbenzole erwarten. Wie die obige Tabelle zeigt, trifft das aber nicht ganz zu. Bei den Tri- und Tetrachlorbenzolen handelt es sich um dieselben Isomeren. Bei den Dichlorbenzolen werden jedoch deutliche Unterschiede beobachtet.

5.4.2.2 Bildung von PCPh und PCDD/F

Wie schon erwähnt, werden PCDF aus Benzol nicht gebildet. Chlorphenole und PCDD entstehen in sehr kleinen Konzentrationen. Da die Konzentrationen der einzelnen Kongenere nahezu im Bereich der Blindwerte liegen, können keine Aussagen über das Muster der Chlorierungsstufen sowie über die Isomerenverteilung gemacht werden. Aus diesem Grund ist es nicht möglich, aus den vorhandenen experimentellen Daten Rückschlüsse über die Bildungswege dieser Produkte aus Benzol zu ziehen. Ein Vergleich zwischen der Bildung dieser Produkte aus Benzol und makromolekularem Kohlenstoff ist dadurch ebenfalls unmöglich.

Was die Bildung aus partikulärem Kohlenstoff betrifft, so wurden bei diesem Versuch keine neuen Ergebnisse erhalten. Sowohl das Isomerenmuster als auch der Chlorierungsgrad der PCPh und PCDD/F stimmen mit denjenigen im vorigen Kapitel kommentierten Ergebnissen überein.

5.4.3 Zusammenfassung

Gasförmiges Benzol wurde mit Modellflugaschen -mit und ohne partikulärem ^{13}C -Kohlenstoff- unter Luftstrom bei 300°C und einer Stunde Reaktionszeit umgesetzt. Dabei wurde die Bildung chlorierter Organoverbindungen -speziell PCBz, PCPh und PCDD/F- aus Benzol (Vorläuferverbindung) und aus makromolekularem Kohlenstoff untersucht. Die daraus resultierenden Ergebnisse können wie folgt zusammengefaßt werden:

- i) Auf den untersuchten Modellflugaschen zeigt Benzol eine sehr geringe chemische Reaktivität.
- ii) Aus Benzol werden fast ausschließlich PCBz gebildet. Chlorphenole entstehen in sehr kleinen Konzentrationen. PCDD und PCDF werden kaum gebildet.
- iv) Die Produkte aus Benzol besitzen einen niedrigeren Chlorierungsgrad als die Produkte des makromolekularen Kohlenstoffs.
- v) Die Isomerenmuster der Chlorbenzole, die aus Benzol gebildet wurden, unterscheiden sich von denen der PCBz aus makromolekularem ^{13}C -Kohlenstoff. Diese Beobachtung spricht für verschiedene Bildungswege dieser Produkte aus beiden Edukten. Somit ist das Auftreten von Benzol als Zwischenprodukt bei der Bildung chlorierter Benzole aus makromolekularem Kohlenstoff unwahrscheinlich.

5.5 Reaktion von 2-Chlorphenol mit einer Modellflugasche mit ^{13}C -Kohlenstoff

Über die Rolle der Chlorphenole bei der Bildung polychlorierter Dibenzodioxine und -furane wurde viel berichtet (s. Kapitel 5.2). In erster Linie stellen Chlorphenole wichtige Vorläuferverbindungen für die PCDD dar. Eine Umsetzung in PCDF wurde ebenfalls postuliert. Eine genaue Untersuchung der Bildung von PCDD/F aus dieser Vorläuferverbindung ist deshalb im Rahmen dieser Arbeit erforderlich.

Als Vertreter dieser Substanzklassen wurde für die gegenwärtige Studie 2-Chlorphenol ausgewählt. Die Verwendung einer niederchlorierten Verbindung ermöglicht die Untersuchung der Mechanismen der Bildung polychlorierter Phenole auf Flugaschen. Hiermit steht im Vordergrund, die Bildungswege chlorierter Phenole aus den bereits untersuchten Vorläuferverbindungen -Toluol und Benzaldehyd- besser zu verstehen. Des Weiteren ist der direkte Vergleich der Produktbildung aus 2-Chlorphenol (Vorläuferverbindung) und aus partikulärem Kohlenstoff (*de-novo*-Synthese) von besonderem Interesse. Um dieses Ziel zu erreichen, wurde die Reaktion von gasförmigem 2-Chlorphenol auf einer mit partikulärem ^{13}C -Kohlenstoff dotierten Modellflugasche untersucht.

In der Apparatur mit der Diffusionszelle wurde 1 g der Modellflugasche A (4% ^{13}C -Kohlenstoff) mit gasförmigem 2-Chlorphenol (115 ng/ml) umgesetzt. Alle Reaktionsbedingungen (Fluß, Temperatur und Reaktionszeit) wurden wie bei den vorigen Versuchen gewählt. Untersucht wurde die Bildung von PCBz, PCPh und PCDD/F aus dem eingesetzten 2-Chlorphenol, sowie aus dem makromolekularen ^{13}C -Kohlenstoff. Die Konzentrationen der einzelnen Produkte sind in der Tabelle 8-6 des Anhangs I aufgelistet. Die Gesamtkonzentrationen an PCBz, PCPh und PCDD/F sind in der Tabelle 5.5-1 zusammengefaßt.

Tabelle 5.5-1 Gesamtkonzentration (ng/g) an PCBz, PCPh und PCDD/F bei der Reaktion von gasförmigem 2-Chlorphenol (115 ng/ml) mit der Modellflugasche A (4 % ^{13}C -Kohlenstoff) bei 300 °C und 1 Stunde Reaktionszeit.

	^{12}C	^{13}C	$^{12}\text{C}/^{13}\text{C}$
PCBz	3550	23665	-
PCPh	2150	740	-
PCDD	1351	1780	180
PCDF	45	5286	25

Bei der Umsetzung von 2-Chlorphenol stellen Chlorbenzole, gefolgt von Chlorphenolen, die Hauptprodukte dar. Von besonderem Interesse ist die Bildung von PCDD aus dieser Vorläuferverbindung. Die Konzentrationen an PCDF liegen hingegen nahezu im Bereich der Blindwerte. Somit steht fest, daß 2-Chlorphenol eine wichtige Quelle für PCDD ist. Bei der Bildung von PCDF spielt 2-Chlorphenol hingegen eine unbedeutende Rolle. Die unterschiedliche Umsetzung dieser Vorläuferverbindung in PCDD und PCDF läßt sich an dem Verhältnis [PCDD]:[PCDF], das ca. 23 beträgt, sehr deutlich erkennen.

Die Produktverteilung bei der Umsetzung des partikulären ^{13}C -Kohlenstoffs ist mit der in

Gegenwart von anderen Vorläuferverbindungen (s. vorgehendes Kapitel) vergleichbar. In erster Linie entstehen aus dem makromolekularen Kohlenstoff PCBz. Mit einem Verhältnis [PCDD]:[PCDF] von ca. 0,34 wird die für die *de-novo*-Synthese typische Dominanz der PCDF-Bildung gegenüber der Bildung von PCDD bestätigt.

Wie die Tabelle 5.5-2 zeigt, weist die Umsetzung der Vorläuferverbindung höhere Ausbeuten als die des makromolekularen Kohlenstoffs (*de-novo*-Synthese) auf. Am deutlichsten lassen sich die unterschiedlichen Ausbeuten bei der Bildung von PCPh und PCDD erkennen. Daraus kann man entnehmen, daß 2-Chlorphenol eine wichtige Vorläuferverbindung bei der Bildung von PCPh und PCDD darstellt.

Tabelle 5.5-2 Ausbeuten (% / g) der Umsetzung von 2-Chlorphenol und partikulärem ^{13}C -Kohlenstoff in PCBz, PCPh und PCDD/F bei der Reaktion gasförmigen 2-Chlorphenols (115 ng/ml) mit der Modellflugasche A (4 % ^{13}C -Kohlenstoff) bei 300 °C und 1 Stunde Reaktionszeit.

	2-Cl-Phenol	^{13}C -Kohlenstoff
Summe PCBz	6,07E-01	1,25E-02
Summe PCPh	4,10E-01	5,00E-04
$^{12}\text{C}_{12}$ -PCDD	2,36E-01	-
$^{13}\text{C}_{12}$ -PCDD	-	1,50E-03
$^{12}\text{C}_6/^{13}\text{C}_6$ -PCDD	1,49E-02	1,00E-04
Summe PCDD	2,51E-01	1,60E-03
$^{12}\text{C}_{12}$ -PCDF	8,70E-03	-
$^{13}\text{C}_{12}$ -PCDF	-	4,70E-03
$^{12}\text{C}_6/^{13}\text{C}_6$ -PCDF	2,10E-03	0,00E+00
Summe PCDF	1,08E-02	4,70E-03
Gesamtausbeute	1,28E+00	1,93E-02

In Analogie mit früheren Untersuchungen (s. Kapitel 5.2 bis 5.3) werden gemischte $^{12}\text{C}_6/^{13}\text{C}_6$ -PCDD gebildet. Wie schon erwähnt, handelt es sich um Dioxine, bei denen ein Benzolkern aus der Vorläuferverbindung und der andere aus dem makromolekularen Kohlenstoff stammt. Die Bildung dieser gemischten PCDD ist auf Kondensationsreaktionen zwischen C_6 -Verbindungen, wahrscheinlich Chlorphenole, zurückzuführen. Bemerkenswert ist, daß die Bildung reiner $^{12}\text{C}_{12}$ - bzw. $^{13}\text{C}_{12}$ -PCDD gegenüber der Bildung gemischter PCDD deutlich bevorzugt wird.

Gemischte PCDF werden in sehr geringen Konzentrationen gebildet. Das deutet daraufhin, daß bei der PCDF-Bildung solche Kondensationsreaktionen eine untergeordnete Rolle spielen. Diese Tatsache wurde auch bei den Umsetzungen mit anderen Vorläuferverbindungen festgestellt.

5.5.1 Chlorierungsgrade der Produkte

Wie aus der Tabelle 5.5-3 deutlich zu erkennen ist, unterscheidet sich der Chlorierungsgrad der Produkte aus 2-Chlorphenol von denen aus partikulärem ^{13}C -Kohlenstoff sehr deutlich. Aus 2-Chlorphenol wird die Bildung niederchlorierter Verbindungen begünstigt. Mit zunehmender Beteiligung partikulären Kohlenstoffs steigt der Chlorierungsgrad der Produkte an. Ähnliches wurde bei der Umsetzung dieser Modellflugasche mit anderen Vorläuferverbindungen beobachtet (s. Kapitel 5.2 bis 5.4).

Tabelle 5.5-3 Prozentuale Verteilung der Konzentrationen der PCDD, PCDF, PCBz und PCPh auf die einzelnen Chlorierungsstufen bei der Umsetzung von 2-Chlorphenol (115 ng/ml) mit der Modellflugasche A (4 % ^{13}C -Kohlenstoff) bei 300 °C und 1 Stunde Reaktionszeit.

	Cl ₂	Cl ₃	Cl ₄	Cl ₅	Cl ₆	Cl ₇	Cl ₈
$^{12}\text{C}_{12}$ -PCDD	0	0	6	23	60	5	6
$^{12}\text{C}_8/^{13}\text{C}_6$ -PCDD	0	0	1	5	48	16	30
$^{13}\text{C}_{12}$ -PCDD	0	0	0	1	6	27	66
$^{12}\text{C}_{12}$ -PCDF	0	0	17	26	35	11	11
$^{12}\text{C}_8/^{13}\text{C}_6$ -PCDF	0	0	6	10	34	18	32
$^{13}\text{C}_{12}$ -PCDF	0	0	0	1	7	21	71
$^{12}\text{C}_6$ -PCBz	22	39	19	12	8		
$^{13}\text{C}_6$ -PCBz	1	2	11	26	60		
$^{12}\text{C}_6$ -PCPh	69	27	1	3			
$^{13}\text{C}_6$ -PCPh	0	0	19	81			

5.5.2 Bildung chlorierter Benzole

Weitere Informationen über die Bildungswege chlorierter Benzole erhält man aus der Isomerenverteilung. Die Ergebnisse aus der isomeren-spezifischen Analyse sind in der Tabelle 5.5-4 aufgeführt. Der besseren Vergleichbarkeit wegen sind die relativen Ausbeuten innerhalb einer Chlorierungsstufe in % aufgelistet.

Insbesondere bei den aus 2-Chlorphenol gebildeten Chlorbenzolen fällt die Dominanz einzelner Isomere auf. Bei den Produkten aus partikulärem Kohlenstoff hingegen wird eine homogenere Isomerenverteilung beobachtet.

Das Isomerenmuster chlorierter Benzole, die aus partikulärem Kohlenstoff entstehen, stimmt mit dem Isomerenmuster aus den bisher durchgeführten Untersuchungen überein (s. Tabelle 5.2-4 und 5.3-5). Aus diesem Grund wird auf eine weitere Diskussion verzichtet.

Born konnte in seiner Dissertationsarbeit⁹⁵ experimentell beweisen, daß Flugasche die Oxychlorierung von Phenol unter Bildung chlorierter Benzole katalysiert. Basierend auf dem Isomerenmuster der Produkte behauptet dieser Autor, daß Chlorbenzole direkt aus Phenol mittels ipso-Substitution und nicht über Benzol als Zwischenprodukt gebildet werden. Das Isomerenmuster der aus 2-Chlorphenol entstandenen Chlorbenzole deutet ebenfalls auf einen solchen Bildungsweg hin. In der nachfolgenden Abbildung sind die denkbaren Chlorierungsrouten, die aus 1,2-Dichlorbenzol zu Chlorbenzolen führen, dargestellt. Erfolgt die 1. Chlorierung in die ipso-Stellung, so wird 1,2-Dichlorbenzol gebildet. Die Chlorierung in die o-Stelle führt zur Bildung von 2,6-Dichlorphenol. Dieses kann wiederum in die ipso-Position chloriert werden, wobei 1,2,3-Trichlorbenzol entsteht. Durch weitere o-Chlorierung resultiert 1,2,3,4-Tetrachlorbenzol. Die Bildung von 1,3-Dichlorbenzol ist wahrscheinlich auf Dechlorierungsreaktionen zurückzuführen.

Tabelle 5.5-4 Relative Ausbeuten der einzelnen PCBz-Isomere innerhalb einer Homologengruppe bei der Umsetzung von 2-Chlorphenol (115 ng/ml) mit der Modellflugasche A (4 % ¹³C-Kohlenstoff) bei 300 °C und 1 Stunde Reaktionszeit.

	2-Cl-Phenol	¹³ C-Kohlenstoff
Cl₂Bz		
13	71	64
12	22	27
14	7	14
Cl₃Bz		
135	10	7
124	12	44
123	78	56
Cl₄Bz		
1235	21	34
1245	1	17
1234	78	59

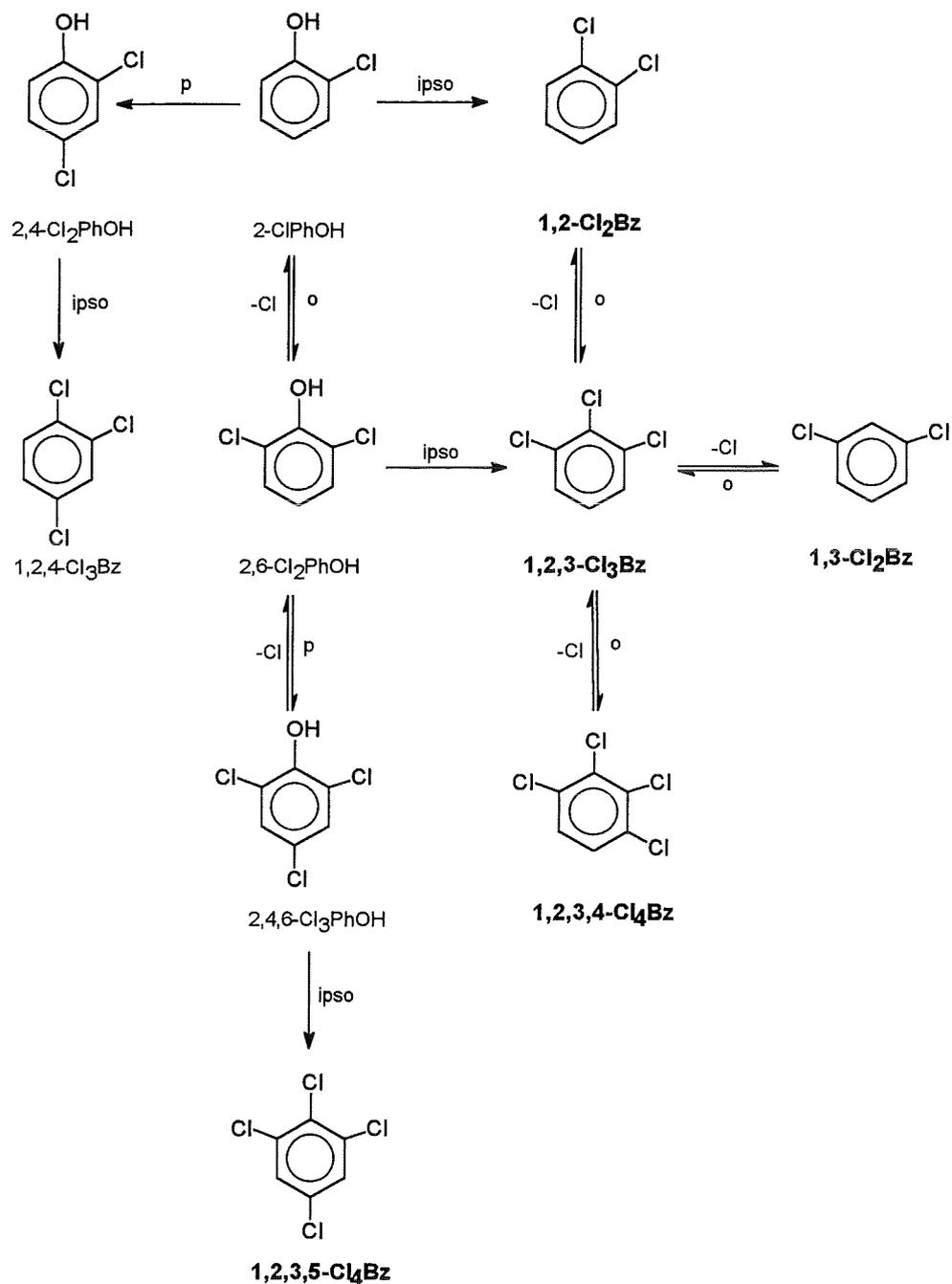


Abb. 5.5-1 Mögliche Bildungswege chlorierter Benzole aus 2-Chlorphenol.

5.5.3 Bildung chlorierter Phenole

Von besonderem Interesse ist die Isomerenverteilung der aus 2-Chlorphenol gebildeten Chlorphenole. Diese kann aus der Tabelle 5.5-5 entnommen werden. Aus dem Isomerenmuster erhält man Informationen über den Mechanismus der Chlorierung von Phenolen auf der Modellflugasche. Dadurch ist es möglich, die Entstehung chlorierter Phenole aus Vorläuferverbindungen, sowie aus makromolekularen Kohlenstoff besser zu verstehen.

Tabelle 5.5-5 Relative Ausbeuten der einzelnen PCPh-Isomere innerhalb einer Homologengruppe bei der Umsetzung von 2-Chlorphenol (115 ng/ml) mit der Modellflugasche A (4 % ¹³C-Kohlenstoff) bei 300 °C und 1 Stunde Reaktionszeit.

	2-Cl-Phenol	¹³ C-Kohlenstoff
Cl₂Ph		
26	12	n. g.
24/25	88	n. g.
23	0	n. g.
34	0	n. g.
Cl₃Ph		
246	100	n. g.
236	0	n. g.
245	0	n. g.
234	0	n. g.
Cl₄Ph		
2356	3	6
2346	84	38
2345	13	56

Wie aus der obigen Tabelle hervorgeht, weist die Bildung chlorierter Phenole aus 2-Chlorphenol eine sehr hohe Isomerenselektivität auf. Die Chlorierung von 2-Chlorphenol zu PCPh erfolgt bevorzugt in den Positionen ortho und para zum Sauerstoff. Hierbei muß jedoch angenommen werden, daß es sich bei dem Peak, der 2,4- und 2,5-Chlorphenol enthält, hauptsächlich um das erste Isomer handelt. Eine chromatographische Trennung dieser beiden Isomeren ist mit den verwendeten Analysemethoden nicht möglich. Wie schon im Kapitel 5.2.2.2 beschrieben wurde, kann eine solche Substitution durch einen elektrophilen Mechanismus oder einen Ligandentransfermechanismus erklärt werden.

Ein Ziel dieser Untersuchung war, den Bildungsweg chlorierter Phenole aus Toluol und Benzaldehyd zu klären (s. Kapitel 5.2.2.2 und 5.3.2.3). Vergleicht man die Isomerenmuster der aus diesen Verbindungen gebildeten PCPh, so wird keine Übereinstimmung festgestellt. Aus allen drei Edukten entstehen dieselben Tri- und Tetrachlorisomeren. Bei den Dichlorisomeren werden allerdings große Unterschiede beobachtet. Aus Benzaldehyd und Toluol stellt 2,6-Dichlorphenol das Hauptisomer dar. Aus 2-Chlorphenol hingegen entsteht das 2,4-Isomer bevorzugt. Das deutet daraufhin, daß die Bildung chlorierter Phenole aus Toluol und Benzaldehyd nicht nur über 2-Chlorphenol als Zwischenprodukt stattfindet. Das p-Chlorphenol wird vermutlich auch gebildet. Für einen endgültigen Beweis ist jedoch eine isomerenspezifische Analyse der Monochlorphenole notwendig. Diese war aus analytischen Gründen nicht möglich.

Die Isomerenverteilung der aus partikulärem Kohlenstoff gebildeten Chlorphenole, sind in der obigen Tabelle mitaufgeführt. Da diese Ergebnisse denen in den Kapiteln 5.2 bis 5.4 sehr ähneln, wird für eine genaue Diskussion auf diese Kapitel hingewiesen.

5.5.4 Bildung von PCDD

Die bisher durchgeführten Untersuchungen deuten daraufhin, daß Kondensationsreaktionen zwischen Chlorphenolen eine wichtige Rolle bei der Bildung von PCDD spielen. Auch das Chlorierungsmuster der bei diesem Versuch gebildeten PCDD spricht für einen solchen Bildungsweg.

In der nachfolgenden Tabelle sind die relativen Ausbeuten der häufigsten PCDD-Isomere, die aus 2-Chlorphenol und partikulärem Kohlenstoff gebildet wurden, aufgelistet. Daraus läßt sich deutlich, die Dominanz bestimmter Isomere erkennen. Hierbei handelt es sich um dieselben Isomeren, die bei den vorigen Versuchen (s. Kapitel 5.2 bis 5.4) die Hauptisomere darstellten. Wie in diesen Kapiteln ausführlich erklärt wurde, läßt sich die Bildung dieser PCDD-Isomere sehr gut anhand von Kondensationsreaktionen zwischen Chlorphenolen erklären.

Tabelle 5.5-6 Relative Ausbeuten (%) der einzelnen PCDD-Isomere innerhalb einer Homologen-
gruppe bei der Umsetzung von 2-Chlorphenol (115 ng/ml) mit der Modellflugasche A
(4 % ^{13}C -Kohlenstoff) bei 300 °C und 1 Stunde Reaktionszeit.

	$^{12}\text{C}_{12}$ -PCDD	$^{12}\text{C}_8/^{13}\text{C}_8$ -PCDD	$^{13}\text{C}_{12}$ -PCDD
Cl₄DD			
1368	35	10	n. g
1379	40	8	n. g
1378	2	5	n. g
1369/1247/1248	4	4	n. g
1268	2	3	n. g
2378			n. g
1234/1246/1249/1238	7	40	n. g
1236/1279	7	8	n. g
Cl₆DD			
12468/12479	32	30	25
12368	25	24	12
12379	22	13	20
12469/12347	8	16	6
12346	8	10	
Cl₆DD			
124679/124689/123468	90	75	60
123679	3	5	10
123689	2	4	13
Cl₇DD			
1234679	45	51	52
1234678	55	49	48

5.5.5 Bildung von PCDF

Wie schon erwähnt, entstehen aus 2-Chlorphenol kaum PCDF. Aus partikulärem Kohlenstoff hingegen werden diese Substanzklassen in relativ hohen Konzentrationen gebildet. Die Isomerenverteilung der PCDF, die bei der *de-novo*-Synthese in Gegenwart von 2-Chlorphenol beobachtet wird, stimmt mit der aus vorigen Untersuchungen überein. Aus diesem Grund wird auf eine weitere Diskussion der Ergebnisse verzichtet.

5.5.6 Zusammenfassung

Die Rolle des gasförmigen 2-Chlorphenols als Vorläuferverbindung bei der Bildung von PCPh, PCBz sowie PCDD/F wurde an einer mit partikulärem ^{13}C -Kohlenstoff dotierten Modellflugasche untersucht. Hierbei konnte bewiesen werden, daß die verwendete Modellflugasche die Chlorierung der Vorläuferverbindung, sowie ihre Umsetzung in PCBz und PCDD, katalysiert. Die Bildung von PCDF fand nicht statt. Durch den Vergleich der Produktbildung aus 2-Chlorphenol und aus makromolekularem ^{13}C -Kohlenstoff ergeben sich folgende Unterschiede:

- i) Die Umsetzung von 2-Chlorphenol zu den untersuchten Produkten, insbesondere in PCPh und PCDD, verläuft mit höherer Ausbeute als die Umsetzung des makromolekularen ^{13}C -Kohlenstoffs (*de-novo*-Synthese).
- ii) Die Produkte der Vorläuferverbindung besitzen einen niedrigeren Chlorierungsgrad als die Produkte des makromolekularen Kohlenstoffs.
- iii) Die Chlorierung von 2-Chlorphenol zu PCPh erfolgt bevorzugt in den Positionen ortho und para zum Sauerstoff.
- iv) Die Isomerenmuster der PCDD aus 2-Chlorphenol und makromolekularem ^{13}C -Kohlenstoff deuten darauf hin, daß bei der Bildung dieser Substanzen Kondensationsreaktionen zwischen Chlorphenolen beteiligt sind.

5.6 Reaktion von Benzol und 2-Chlorphenol auf einer Modellflugasche

Einige Autoren⁴⁶ haben postuliert, daß Kondensationsreaktionen zwischen chlorierten Benzolen und Phenolen für die Bildung von PCDF auf Flugaschen verantwortlich sind. Bei den bisher durchgeführten Untersuchungen konnte ein solcher Bildungsweg nicht bestätigt werden. Weder bei der Umsetzung von Benzol noch bei der von 2-Chlorphenol (s. Kapitel 5.4 bis 5.5) konnte die Bildung von PCDF beobachtet werden. Um einen endgültigen Beweis zu bekommen, wurde als nächstes eine Modellflugasche mit Benzol und 2-Chlorphenol umgesetzt. Hierbei wurde die Modellflugasche B (s. Kapitel 3.2), die keinen Kohlenstoff enthält, verwendet.

Der thermische Versuch erfolgte in der im Kapitel 3.3.2 beschriebene Apparatur. Hierbei wurden zwei nacheinander geschaltete Diffusionszellen verwendet. Dadurch gelang die gleichzeitige Dosierung von Benzol und 2-Chlorphenol in die Gasphase. Alle Reaktionsparameter -Fluß, Temperatur und Reaktionszeit- wurden wie gewohnt gewählt. Die Konzentration von Benzol und 2-Chlorphenol betragen jeweils 623 ng/ml und 120 ng/ml.

Bei dieser Untersuchung konnte nicht bestätigt werden, daß PCDF durch Kondensationsreaktionen von chlorierten Benzolen und Phenolen gebildet werden. Mit einem Wert von ca. 37 ng/g liegt die Gesamtkonzentration der aus der Reaktion zwischen Benzol und 2-Chlorphenol entstandenen PCDF im Bereich der Blindwerte. Die Bildung dieser Substanzen kann somit vernachlässigt werden.

5.7 Reaktion von Naphthalin mit einer Modellflugasche ohne Kohlenstoff

In den vorigen Kapiteln wurde die Rolle einiger Aromaten als Vorläuferverbindung bei der Bildung von PCBz, PCPh und PCDD/F auf Flugaschen beschrieben. Bei allen bisher untersuchten Substanzen handelte es sich um einfache Aromaten.

Für eine weitere Untersuchung wurde Naphthalin als Modellsubstanz ausgewählt. Diese polycyclische aromatische Verbindung, sowie ihre chlorierten Derivate, werden in Abgasen von Müllverbrennungsanlagen gefunden^{91,99}. Polychlorierte Naphthaline (PCN) sind in der Umwelt sehr verbreitet und besitzen eine ähnliche Toxizität wie die Dioxine¹⁰⁰.

In der im Kapitel 3.3.2 beschriebenen Apparatur wurde gasförmiges Naphthalin (1012 ng/ml) mit der Modellflugasche B (s. Kapitel 3.2) bei 300°C und einer Stunde Reaktionszeit umgesetzt. Untersucht wurde die Bildung von PCBz, PCPh, PCDD/F, sowie PCN aus dem eingesetzten Naphthalin. Die Konzentrationen der einzelnen Produkte sind in der Tabelle 8-7 des Anhangs I aufgelistet.

Mit einer Gesamtkonzentration von 10,05 µg/g stellen chlorierte Naphthaline die Hauptprodukte der Reaktion. Hierbei beträgt die Ausbeute der Umsetzung Naphthalins in PCN ca. 6% (molar). Auch Chlorbenzole entstehen in bedeutenden Mengen (3,3 µg/g). Die Umsetzung Naphthalins in PCN ist um Faktor 6 höher als die Umsetzung in PCBz. Auch chlorierte Phenole, wenngleich in kleineren Konzentrationen (820 ng/g), werden aus Naphthalin gebildet. PCDD/F entstehen hingegen nicht.

5.7.1 Bildung chlorierter Benzole

Bei den aus Naphthalin gebildeten PCBz handelt es sich fast ausschließlich um Di- bis Tetrachlorbenzole. Hochchlorierte Spezies werden nicht oder nur im Bereich der Blindwerte gebildet. Wie aus nachfolgender Tabelle 5.7-1 hervorgeht, stellen Trichlorbenzole die Hauptmenge dar.

Tabelle 5.7-1 Prozentuale Verteilung (molar) der Konzentration an PCBz auf die einzelnen Chlorierungsstufen bei der Reaktion Naphthalins auf der Modellflugasche B bei 300 °C und 1 Stunde Reaktionszeit.

	Cl ₂	Cl ₃	Cl ₄	Cl ₅	Cl ₆
PCBz	14	50	26	10	0

Die PCBz-Bildung aus Naphthalin weist eine sehr hohe Isomerenspezifität auf. Es entstehen nahezu ausschließlich 1,3-Dichlorbenzol, 1,2,3-Trichlorbenzol sowie 1,2,3,4-Tetrachlorbenzol (s. Tabelle 5.7-2).

Tabelle 5.7-2 Relative Ausbeuten (%) der einzelnen PCBz-Isomere innerhalb einer Homologen-
gruppe bei der Umsetzung von Naphthalin auf der Modellflugasche B bei 300 °C und
1 Stunde Reaktionszeit.

Cl₂Bz	
13	89
12	11
14	0
Cl₃Bz	
135	2
124	9
123	89
Cl₄Bz	
1235	8
1245	9
1234	83

Bei der Umsetzung von Toluol und Benzaldehyd auf Modellflugaschen wurde ähnliches beobachtet (s. Kapitel 5.2.2. und 5.3.2). Sowohl der Chlorierungsgrad als auch das Isomerenmuster der aus diesen Vorläuferverbindungen entstandenen Chlorbenzole stimmen mit denen aus Naphthalin überein. Diese Tatsache deutet darauf hin, daß es sich um ähnliche Bildungswege handeln kann. Das genaue Reaktionsgeschehen ist allerdings nicht klar und wahrscheinlich sehr komplex, denn die Entstehung chlorierter Benzole stellt das Resultat des Zusammenspiels zwischen Abbau- und Chlorierungsreaktionen dar. Hierbei stellt sich die zentrale Frage, welcher von diesen Prozessen - der oxidative Abbau oder die Chlorierung des Naphthalins - zuerst stattfindet.

Prinzipiell kann die Bildung chlorierter Benzole aus Naphthalin auf drei verschiedenen Wegen erfolgen:

- i) Naphthalin wird zuerst chloriert. Die daraus entstandenen Chlornaphthaline unterliegen anschließend einem oxidativen Abbau unter Bildung chlorierter Benzole. Da chlorierte Naphthaline gegen einen Abbau stabiler sind als unchlorierte Naphthaline, ist dieser Bildungsweg jedoch unwahrscheinlich.
- ii) Eine zweite Möglichkeit ist die Bildung über Benzol als Zwischenprodukt. In Folge eines oxidativen Abbaus wird Benzol aus Naphthalin gebildet. Die weitere Chlorierung dieses Zwischenprodukts führt zu Chlorbenzolen. Gegen diesen Bildungsweg spricht der experimentelle Befund, daß die Chlorierung von Benzol auf dieser Modellflugasche zur Bildung anderer Dichlorbenzolisomere führt als die Bildung aus Naphthalin.

- iii) Eine weitere Möglichkeit besteht darin, daß Naphthalin in einem ersten oxidativen Schritt zu einem mit einer aliphatischen Seitenkette substituierten Aromat -eventuell mit Funktionalgruppen- abgebaut wird. Dieser Benzolderivat könnte dann in ähnlicher Weise wie Toluol und Benzaldehyd in Chlorbenzole umgesetzt werden. Dieser Bildungsweg kommt am wahrscheinlichsten in Frage.

5.7.2 Bildung chlorierter Phenole

Wie die Tabelle 5.7-3 zeigt, werden aus Naphthalin bevorzugt niederchlorierte Phenole, insbesondere Dichlorspezies, gebildet. Hierbei wird allerdings keine Isomere Selektivität beobachtet (s. Tabelle 5.7-4). Der Bildungsweg dieser Produkte aus Naphthalin ist deswegen nicht klar.

Tabelle 5.7-3 Prozentuale Verteilung (molar) der Konzentration an PCPh auf die einzelnen Chlorierungsstufen bei der Umsetzung von Naphthalin auf der Modellflugasche B bei 300 °C und 1 Stunde Reaktionszeit.

	Cl ₂	Cl ₃	Cl ₄	Cl ₅
PCPh	58	27	9	6

Tabelle 5.7-4 Relative Ausbeuten (%) der einzelnen PCPh-Isomere innerhalb einer Homologen-Gruppe bei der Umsetzung von Naphthalin auf der Modellflugasche B bei 300 °C und 1 Stunde Reaktionszeit.

Cl ₂ Ph	
26	27
24/25	28
23	25
34	20
Cl ₃ Ph	
246	15
236	21
245	18
234	34
345	12
Cl ₄ Ph	
2356	0
2346	49
2345	51

5.7.3 Bildung chlorierter Naphthaline

Wie bei den restlichen Naphthalinprodukten handelt es sich bei den chlorierten Naphthalinen ausschließlich um niederchlorierte Spezies (s. Tabelle 5.7-5). Hierbei bilden Mono- und Dichlornaphthaline die Hauptmenge. Bemerkenswert ist, daß mit zunehmendem Chlorgehalt der Naphthaline die Konzentrationen sehr rasch abnehmen.

Tabelle 5.7-5 Prozentuale Verteilung (molar) der Konzentration an PCN auf die einzelnen Chlorierungsstufen bei der Umsetzung von Naphthalin auf der Modellflugasche B bei 300 °C und 1 Stunde Reaktionszeit.

	Cl	Cl ₂	Cl ₃	Cl ₄	Cl ₅	Cl ₆	Cl ₇	Cl ₈
PCN	57	33	8	2	0	0	0	0

Die nachfolgende Tabelle faßt die relative Ausbeuten der häufigsten Chlornaphthalin-isomeren zusammen. Die dazu gehörenden Chromatogramme sind im Anhang II dargestellt.

Tabelle 5.7-6 Relative Ausbeuten der einzelnen PCN-Isomere innerhalb einer Homologengruppe bei der Umsetzung von Naphthalin auf der Modellflugasche B bei 300 °C und 1 Stunde Reaktionszeit.

ClN		Cl ₂ N		Cl ₃ N		Cl ₄ N		Cl ₅ N	
2	22	13	3	136	13	12357/12467	14	1357	6
1	78	14/16	47	146	45	12457	1	1257/1246/1257	29
		15/27	21	124	10	12468	12	1467	8
		26/17	17	125	6	12346	9	1368/1256	4
		12	9	126	5	12356	5	1235/1358	14
		23	1	127	4	12367	1	1234	4
		18	2	167	1	12456	8	1267	2
				145	13	12478	16	1245	7
				128	3	12358 (12368)	9	1248	10
						12458	20	1268	7
						12345	3	1238	6
						12378	2	1278	3

Die klassische Chemie Naphthalins ist seit langem bekannt. Bei seiner Chlorierung handelt es sich um eine elektrophile Substitution. Unter milden Reaktionsbedingungen ist die Chlorierung Naphthalins kinetisch kontrolliert und findet überwiegend in der α -Stellung statt. So beträgt das α/β -Isomerenverhältnis bei der Monochlorierung von Naphthalin in Gegenwart von Eisen etwa 95/5^{101, 102}.

Auch auf der untersuchten Modellflugasche erfolgt die Monochlorierung Naphthalins bevorzugt in der α -Stellung. Das deutet auf eine kinetisch kontrollierte Substitution hin. Hierbei entsteht das thermodynamisch stabilere β -Isomer jedoch in höheren Mengen als bei der in der Literatur berichteten Chlorierung in Gegenwart von Eisen. Noch ähnlicher ist das auf der Modellflugasche gefundene Isomerenmuster mit dem Muster von Halowaxen¹⁰³. Dies sind technische Gemische aus Chlornaphthalinen, die durch Chlorierung von Naphthalin mit Chlorgas in Gegenwart von ca. 0,5% Eisen(III)- und/oder Antimon(V)chloriden hergestellt werden.

Nach der klassischen Chemie kann die Zweitsubstitution Naphthalins sowohl in den bereits substituierten Kern als auch im anderen Ring stattfinden. Hierbei dirigieren Substituenten 1. Ordnung (z.B. Cl), die in der α -Stellung stehen, bevorzugt in o- bzw. p-Stellung. Substitutionen in die 5- und 7-Positionen können ebenfalls erfolgen. Sie sind allerdings weniger favorisiert. Besitzt Naphthalin ein Substituent 1. Ordnung in der β -Stellung, so findet die Zweitsubstitution bevorzugt in den Positionen 1, 8 und 6 statt.

Wendet man diese Substitutionsregeln auf die Chlorierung von α - und β -Chlornaphthalin an, so erhält man als Hauptprodukte 1,4-, 1,2-, 1,5-, 1,7- und 2,6-Dichlornaphthalin (s. Abb. 5.7-1). Im Fall der elektrophilen Substitution eines chlorierten Benzolkernes muß zusätzlich der -I-Effekt des Cl-Atoms berücksichtigt werden. Der chlorierte Kern ist elektronenarm und dadurch gegenüber einem elektrophilen Angriff deaktiviert. Aus diesem Grund wird erwartet, daß ein elektrophiles Reagens bevorzugt den nicht chlorierten Ring angreift.

Wie aus der Tabelle 5.7-6 hervorgeht gelang mit den verwendeten analytischen Methoden die Trennung einiger Dichlornaphthalin-isomere nicht. Bei den überlagerten Isomeren handelt es sich um die häufigsten Isomere. Das erschwert die Aufgabe, die Chlorierungsmechanismen der Naphthaline zu klären.

Anhand der Isomerenmuster der obigen Tabelle können die in der Abb. 5.7-1 dargestellten Chlorierungswege vorgeschlagen werden. Hierbei sind die in der Literatur beschriebenen Substitutionsrouten von den restlichen abgehoben.

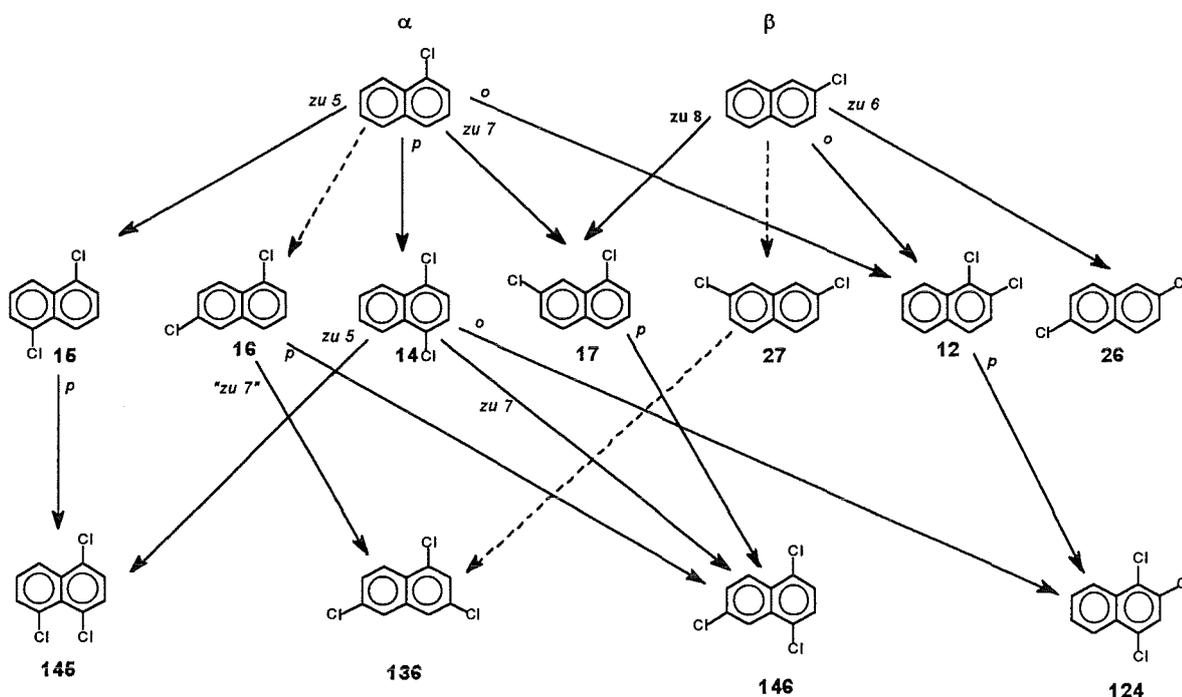


Abb. 5.7-1 Chlorierung von α - und β -Chlornaphthalin zur Bildung von Di- und Trichlornaphthalinen. Die Chlorierungswege nach den in der Literatur angegebenen Substitutionsregeln sind mit einem durchgehenden Pfeil gekennzeichnet.

Bemerkenswert sind die relativ hohen Mengen an 1,2,4-Trichlornaphthalin (s. Tabelle 5.7-6). Trotz des elektronenziehenden Charakters der Cl-Atome findet eine mehrfache Substitution am selben Ring statt.

Bei den PCN, die auf Flugaschen von Müllverbrennungsanlagen gefunden werden, handelt es sich um andere Kongenere als bei der Umsetzung Naphthalins auf dieser Modellflugasche. In Müllverbrennungsanlagen entstehen α - und β -Monochlornaphthalin in Verhältnis 1/1¹⁰⁴. Das deutet daraufhin, daß sich bei der Bildung von PCN in Müllverbrennungsanlagen nicht um eine elektrophile Substitution von Naphthalin handelt.

5.7.4 Zusammenfassung

Gasförmiges Naphthalin wurde auf einer Modellflugasche bei einer Reaktionstemperatur von 300 °C und bei einer Reaktionszeit von einer Stunde thermisch behandelt. Als Hauptprodukte dieser Umsetzung wurden Chlornaphthaline identifiziert. Neben PCN wurden Chlorbenzole in hohen Konzentrationen gebildet. Die Umsetzung des Naphthalins in Chlorphenole fand ebenfalls statt, wenngleich mit einer viel niedrigeren Ausbeute. PCDD/F wurden hingegen nicht gebildet. Bemerkenswert ist, daß es sich bei allen Naphthalinprodukten hauptsächlich um niederchlorierte Verbindungen handelt.

Aus dem Isomerenmuster der Produkte können folgende Rückschlüsse über ihre Entstehung gezogen werden:

- i) Die Bildung chlorierter Benzole aus Naphthalin mit Benzol als Zwischenprodukt ist unwahrscheinlich.
- ii) Bei der Bildung von PCN aus Naphthalin handelt es sich wahrscheinlich um eine elektrophile Substitution. Die PCN-Isomeren, die aus Naphthalin entstehen, unterscheiden sich deutlich von denen der PCN in Flugaschen von Müllverbrennungsanlagen. Das deutet daraufhin, daß in Müllverbrennungsanlagen PCN nicht aus Naphthalin als Zwischenprodukt gebildet werden.

5.8 Reaktion von Fluoren mit Modellflugaschen

Im vorhergehenden Kapitel wurde die Rolle von Naphthalin als Vorläuferverbindung bei der Bildung chlorierter organischer Verbindungen auf Flugaschen untersucht. Als Ergänzung hierzu beschäftigt sich die gegenwärtige Studie mit der Umsetzung von Fluoren -wie Naphthalin ein polycyclischer Aromat- zu Organochlorverbindungen auf Flugaschen.

Fluoren, das ebenfalls in den Abgasen von Müllverbrennungsanlagen gefunden wird⁹¹, unterscheidet sich in seiner chemischen Struktur deutlich von Naphthalin. Aus diesem Grunde wird eine unterschiedliche Reaktivität und somit eine unterschiedliche Rolle bei der Bildung chlorierter Organoverbindungen auf Flugaschen dieser beiden PAKs erwartet.

5.8.1 Reaktion von Fluoren mit einer Modellflugasche ohne Kohlenstoff

Zu Beginn wurde die Reaktion von gasförmigem Fluoren auf der Modellflugasche B untersucht (s. Kapitel 3.2). Der thermische Versuch erfolgte in der Apparatur mit Diffusionszelle (s. Kapitel 3.3.2) bei denselben Reaktionsbedingungen wie bei den Experimenten aus den vorigen Kapiteln (50 ml/min Luftstrom, 300 °C und eine Stunde Reaktionszeit). Hierbei betrug die Fluorenkonzentration in der Gasphase 2246 ng/ml.

Bei der Dosierung von Fluoren in die Gasphase wurde festgestellt, daß sich diese Verbindung beim Erhitzen in einer sauerstoffhaltigen Atmosphäre zersetzt. Als Hauptprodukt dieser Zersetzung wurde Fluorenon identifiziert. In kleineren Mengen wurde auch Dibenzofuran gebildet. Um die Zersetzung des Fluorens zu verhindern, mußten bei der Dosierung in die Gasphase besondere Maßnahmen getroffen werden. Hierbei erfolgte die Verdampfung und Diffusion des Fluorens in die Gasphase unter Stickstoff. Um die gewünschte Gaszusammensetzung, eine verdünnte Lösung von Fluoren in Luft, zu erreichen, wurde der konzentrierte fluorenhaltige Stickstoffstrom mit synthetischer Luft gemischt.

Das Ziel dieser Untersuchung war, möglichst alle Produkte des Fluorens zu identifizieren. Aus diesem Grund wurde ausschließlich eine qualitative Analyse der Produkte durchgeführt. Auf eine Quantifizierung der Konzentrationen der einzelnen Produkte wurde daher verzichtet.

Auf der Modellflugasche reagiert Fluoren zu einer Vielzahl von Produkten. Hierbei weist die Methylengruppe des Fluorens eine besonders hohe Reaktivität auf. Wie aus dem Chromatogramm der Abb. 5.8-1 zu erkennen ist, stellt die Oxidation zu 9-Fluorenon die Hauptreaktion dar. Dieses Ergebnis überrascht nicht, denn schon bei der Dosierung von Fluoren in die Gasphase konnte die leichte Oxidierbarkeit dieser Verbindung festgestellt werden. Der vollständige Ersatz der Methylengruppe durch Sauerstoff findet ebenfalls statt und führt zur Bildung von Dibenzofuran. Des weiteren wurde auch die Bildung von Benzylfluoren und Bifluoren beobachtet. Sowohl Fluoren als auch seine Produkte unterliegen Chlorierungsreaktionen. So konnten Monochlorfluoren, Monochlorfluorenon, chlorierte Benzole, Biphenyle und Dibenzofuranen identifiziert werden.

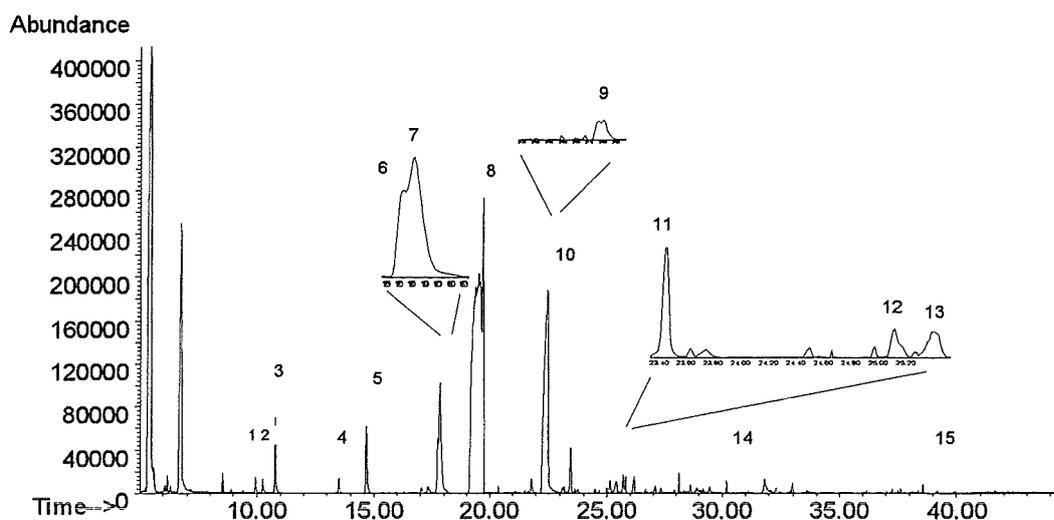


Abb. 5.8-1 Produkte der Umsetzung von gasförmigem Fluoren mit der Flugasche B bei 300 °C. Erklärung der Produktsignale: **1,2,3:** Trichlorbenzol; **4,5:** Tetrachlorbenzol; **6:** Dibenzofuran; **7:** Bibenzyl (aus Lösungsmittel); **8:** Fluoren; **9:** Dichlorbiphenyl; **10:** Fluorenon; **11:** Monochlorfluoren; **12,13:** Dichlordibenzofuran; **14** Benzylfluoren; **15** Bifluoren.

5.8.2 Reaktion von Fluoren mit einer Modellflugasche mit ^{13}C -Kohlenstoff

Um einen direkten Vergleich zwischen der Produktbildung aus Fluoren und partikulärem Kohlenstoff zu bekommen, wurde Fluoren mit der Modellflugasche A (s. Kapitel 3), die partikulären ^{13}C -Kohlenstoff enthält, umgesetzt. Das thermische Experiment erfolgte in derselben Apparatur und bei denselben Reaktionsbedingungen wie beim obigen Versuch. Die Fluorenkonzentration in der Gasphase betrug ebenfalls 2246 ng/ml. Untersucht wurde die Bildung von PCBz, PCPh und PCDD/F, sowohl aus dem eingesetzten Fluoren als auch aus dem partikulären Kohlenstoff der Modellflugasche. Die Konzentrationen dieser Produkte sind in der Tabelle 8-8 des Anhangs I aufgeführt und in der Tabelle 5.8-1 zusammengefasst.

Tabelle 5.8-1 Gesamtkonzentrationen (ng/g) an PCBz, PCPh und PCDD/F bei der Reaktion von gasförmigem Fluoren (2246 ng/ml) mit der Modellflugasche A (^{13}C -Kohlenstoff) bei 300 °C und 1 Stunde Reaktionszeit.

	^{12}C	^{13}C	$^{12}\text{C}/^{13}\text{C}$
PCBz	889250	29150	-
PCPh	220	1350	-
PCDD	70	1630	115
PCDF	6260	4720	80

Im Einklang mit den Ergebnissen aus den vorgehenden Kapiteln stellen Chlorbenzole die Hauptprodukte aus partikulärem ^{13}C -Kohlenstoff dar. Die für die *de-novo*-Synthese typische

Bevorzugung der Bildung von PCDF gegenüber der PCDD-Bildung wird ebenfalls bei dieser Untersuchung beobachtet. Hierbei beträgt das Verhältnis [PCDF]:[PCDD] etwa 2,9.

Auch die Umsetzung von Fluoren führt in erster Linie zur Bildung von Chlorbenzolen und PCDF. Die Konzentrationen der aus Fluoren entstandenen PCPh und PCDD sind sehr gering und liegen nahezu im Bereich der Blindwerte.

Um die Produktbildung aus Fluoren und aus makromolekularem ^{13}C -Kohlenstoff besser vergleichen zu können, sind die Ausbeuten der Umsetzungen beider Edukte in der Tabelle 5.8-2 aufgelistet. Deutlich zu erkennen ist die höhere Ausbeute der Gesamtumsetzung von Fluoren, verglichen mit der Umsetzung von makromolekularem ^{13}C -Kohlenstoff. So liegen die Ausbeuten der Umsetzung von Fluoren in PCBz und PCDF um Faktor 13 bzw. 8 höher als die von makromolekularem Kohlenstoff.

Wie aus den Ausbeuten der PCDF hervorgeht, handelt es sich bei diesen Substanzen fast ausschließlich um isotopenreine $^{12}\text{C}_{12}$ - bzw. $^{13}\text{C}_{12}$ -PCDF. Gemischte PCDF entstehen nicht. Diese Tatsache wurde bereits bei der Reaktion dieser Modellflugasche mit anderen Vorläuferverbindungen (s. voriges Kapitel) festgestellt. Wie schon erwähnt, ist dies ein Zeichen dafür, daß bei der PCDF-Bildung Kondensationsreaktionen zwischen C_6 -Zwischenprodukten eine sehr untergeordnete Rolle spielen.

Tabelle 5.8-2 Ausbeuten (% / g) der Umsetzung von Fluoren und partikulärem ^{13}C -Kohlenstoff in PCBz, PCPh und PCDD/F bei der Reaktion von gasförmigem Fluoren (2246 ng/ml) mit der Modellflugasche A (4 % ^{13}C -Kohlenstoff) bei 300 °C und einer Stunde Reaktionszeit.

	Fluoren	^{13}C -Kohlenstoff
Summe PCBz	2,84E-01	2,17E-02
Summe PCPh	1,83E-03	1,00E-03
$^{12}\text{C}_{12}$ -PCDD	7,69E-04	-
$^{13}\text{C}_{12}$ -PCDD	-	1,41E-03
$^{12}\text{C}_6/^{13}\text{C}_6$ -PCDD	4,97E-04	5,33E-05
Summe PCDD	1,27E-03	1,47E-03
$^{12}\text{C}_{12}$ -PCDF	3,66E-02	-
$^{13}\text{C}_{12}$ -PCDF	-	4,25E-03
$^{12}\text{C}_6/^{13}\text{C}_6$ -PCDF	4,26E-04	4,57E-05
Summe PCDF	3,71E-02	4,29E-03
Gesamtausbeute	3,24E-01	2,85E-02

5.8.2.1 Chlorierungsgrade der Produkte

Wie aus den Muster der Chlorierungsstufen hervorgeht (s. Tabelle 5.8-3) handelt es sich bei den Produkten aus Fluoren hauptsächlich um niederchlorierte Spezies. Aus partikulärem ^{13}C -Kohlenstoff wird hingegen die Bildung hochchlorierter Verbindungen bevorzugt.

Dieser Unterschied im Chlorierungsgrad der Produkte aus Vorläuferverbindungen und aus makromolekularem Kohlenstoff wurde ebenfalls in den vorigen Untersuchungen beobachtet.

Tabelle 5.8-3 Prozentuale Verteilung der Konzentrationen an PCDD/F, PCBz und PCPh auf die einzelnen Chlorierungsstufen bei der Umsetzung von Fluoren mit der Modellflugasche A (4 % ^{13}C -Kohlenstoff) bei 300 °C und 1 Stunde Reaktionszeit.

	Cl	Cl ₂	Cl ₃	Cl ₄	Cl ₅	Cl ₆	Cl ₇	Cl ₈
$^{13}\text{C}_{12}$ -PCDD	0	0	0	0	2	8	26	64
$^{12}\text{C}_{12}$ -PCDF	5	15	30	39	10	1	0	0
$^{13}\text{C}_{12}$ -PCDF	0	0	0	1	3	10	24	62
$^{12}\text{C}_6$ -PCBz	n. u.	18	49	22	9	2		
$^{13}\text{C}_6$ -PCBz	n. u.	3	6	14	20	57		
$^{13}\text{C}_6$ -PCPh	0	0	0	21	79			

5.8.2.2 Bildung chlorierter Benzole

Um weitere Aussagen über die Bildungswege der Produkte zu erhalten, wurde eine isomerspezifische Analyse durchgeführt. Ein Vergleich zwischen dem Isomerenmuster der aus Fluoren und partikulärem ^{13}C -Kohlenstoff gebildeten Chlorbenzolen ist in der nachfolgenden Tabelle dargestellt.

Tabelle 5.8-4 Relative Ausbeuten(%) der einzelnen PCBz-Isomere innerhalb einer Homologen-
gruppe bei der Umsetzung von Fluoren mit der Modellflugasche A (4 % ¹³C-
Kohlenstoff) bei 300 °C und 1 Stunde Reaktionszeit.

	Fluoren	¹³ C-Kohlenstoff
Cl₂Bz		
13	76	59
12	5	12
14	19	29
Cl₃Bz		
135	1	5
124	12	29
123	87	66
Cl₄Bz		
1235	15	35
1245	8	18
1234	77	47

Bei allen Chlorierungsstufen sind deutliche Unterschiede zwischen der Isomerenverteilung der Chlorbenzole aus Fluoren und partikulärem ¹³C-Kohlenstoff zu erkennen. Das deutet auf unterschiedliche Bildungswege hin.

Das Isomerenmuster der chlorierten Benzole aus makromolekularem Kohlenstoff unterscheidet sich nur unwesentlich von den PCBz-Isomerenmuster, die aus ¹³C-Kohlenstoff in den vorangehenden Versuchen resultierten.

Bei den aus Fluoren entstandenen Dichlorbenzolen handelt es sich um ein Gemisch aus 1,3- und 1,4-Dichlorbenzol, wobei das 1,3-Isomer deutlich bevorzugt wird. Das Isomerenmuster der Tri- und Tetrachlorbenzole deutet auf eine o-Chlorierung hin. Die eigentlichen Bildungswege chlorierter Benzole aus Fluoren sind allerdings sehr komplex. Hierbei sind sowohl Abbau- als auch Chlorierungsreaktionen involviert. Entscheidend dabei ist, ob zuerst Fluoren chloriert oder abgebaut wird. Wie im Kapitel 5.8.1 erläutert wurde, entstehen aus Fluoren neben chlorierten Fluorenen, auch Produkte seines Abbaus. Die vorhandenen experimentellen Daten deuten daraufhin, daß der oxidative Abbau von Fluoren Gegenüber der Chlorierung bevorzugt wird. Um eine endgültige Aussage treffen zu können, ist jedoch eine quantitative Analyse erforderlich.

Unterliegt Fluoren zuerst einem Abbauprozess, so können verschiedene Zwischenprodukte, wie Benzol und Alkylaromaten, auftreten. Im Falle, daß Fluoren zu Benzol oxidativ abgebaut wird und dieses anschließend zu PCBz chloriert wird, sollten aus Benzol und Fluoren ähnliche PCBz-Isomere gebildet werden. Beim Vergleich der Isomerenmuster der chlorierten Benzole aus Fluoren mit denen aus Benzol können einige Ähnlichkeiten erkannt

werden (vergl. Tabelle 5.4-4 und 5.8-4). Ein eindeutiger Beweis für das Auftreten von Benzol als Zwischenprodukt liegt jedoch nicht vor.

5.8.2.3 Bildung von PCPh und PCDD

Wie schon am Anfang dieses Kapitels erläutert wurde, entstehen aus Fluoren PCPh und PCDD in unbedeutenden Konzentrationen. Eine nähere Untersuchung der Chlorierungsmuster dieser Substanzen ist deshalb nicht möglich. Aus makromolekularem ^{13}C -Kohlenstoff werden hingegen bedeutende PCDF-Konzentrationen gebildet. Sowohl das Muster der Chlorierungsstufen als auch die Isomerenverteilung stimmen mit den bisher präsentierten Ergebnissen überein.

5.8.2.4 Bildung von PCDF

Um einen Einblick über das Chlorierungsmuster und die Kongenerenverteilung der Bildung von PCDF aus Fluoren und partikulärem ^{13}C -Kohlenstoff zu bekommen, sind die relativen Ausbeuten der häufigsten PCDF-Isomere aus beiden Edukten in der nachfolgenden Tabelle gegenübergestellt.

Tabelle 5.8-5 Relative Ausbeuten (%) der einzelnen PCDF-Isomere innerhalb einer Homologen-
gruppe bei der Umsetzung von Fluoren mit der Modellflugasche A (4 % ¹³C-
Kohlenstoff) bei 300 °C und 1 Stunde Reaktionszeit.

	¹² C ₁₂ -PCDF	¹³ C ₁₂ -PCDF
C₄DF		
1478/1369/1237	8	3
1678/1234	n. g.	11
2468/1238/1467/1236	6	5
1278	25	4
2467	n. g.	13
2347	5	9
2378	22	n. g.
2348	12	5
2346		11
2367	5	5
1289	n. g.	11
C₆DF		
12368/13478	8	6
12478	11	3
14678/12347	7	5
12348/12378	32	6
12469/12678	10	6
23468	n. g.	10
23478	7	8
23467	n. g.	18
C₆DF		
123468	11	9
134678	5	10
124678	11	12
123478/123479	28	8
123678	17	8
123467	5	10
123469/123689	5	6
234678	4	13
C₇DF		
1234678	69	48
1234679	7	24
1234689	14	19
1234789	10	9

Vergleicht man das Isomerenmuster der PCDF aus Fluoren und partikulärem ¹³C-Kohlenstoff miteinander, so werden deutliche Unterschiede beobachtet. Daraus folgt, daß

sich bei der Bildung dieser Substanzklassen aus beiden Edukten um verschiedene Reaktionsgeschehen handelt.

Die Bildung von PCDF aus Fluoren verläuft sehr wahrscheinlich über Dibenzofuran als Zwischenprodukt. Für diese Behauptung spricht die Beobachtung der Bildung von Dibenzofuran aus Fluoren, sowie das Isomerenmuster der aus Fluoren entstandenen PCDF. Des weiteren stützt sich diese Annahme auf experimentelle Untersuchungen⁹⁵, bei denen die Chlorierung von Dibenzofuran auf Flugasche untersucht wurde. Hierbei wurde festgestellt, daß Dibenzofuran auf Flugasche bevorzugt in den Positionen 2,3,7 und 8 chloriert wird. Für diese durch Flugasche katalysierte Chlorierung von Dibenzofuran wurde ein elektrophiler Mechanismus vorgeschlagen. Bei den PCDF-Kongeneren aus Fluoren liegt eine solche Dominanz der Chlorierung in den 2,3,7 und 8-Stellungen vor. Toxikologisch gesehen, ist diese Beobachtung von besonderem Interesse, denn die Chlorierung in diesen Positionen führt zur Bildung von hochtoxischen Spezies. Hierzu muß betont werden, daß 2,3,7,8-Cl₄DF -das PCDF-Isomer mit der höchsten Toxizität- zu den aus Fluoren am meisten gebildeten PCDF-Isomeren zählt.

Die Bildung der hochchlorierten Spezies läßt sich durch Chlorierung der Tetrachlor-dibenzofurane wie folgt ableiten:

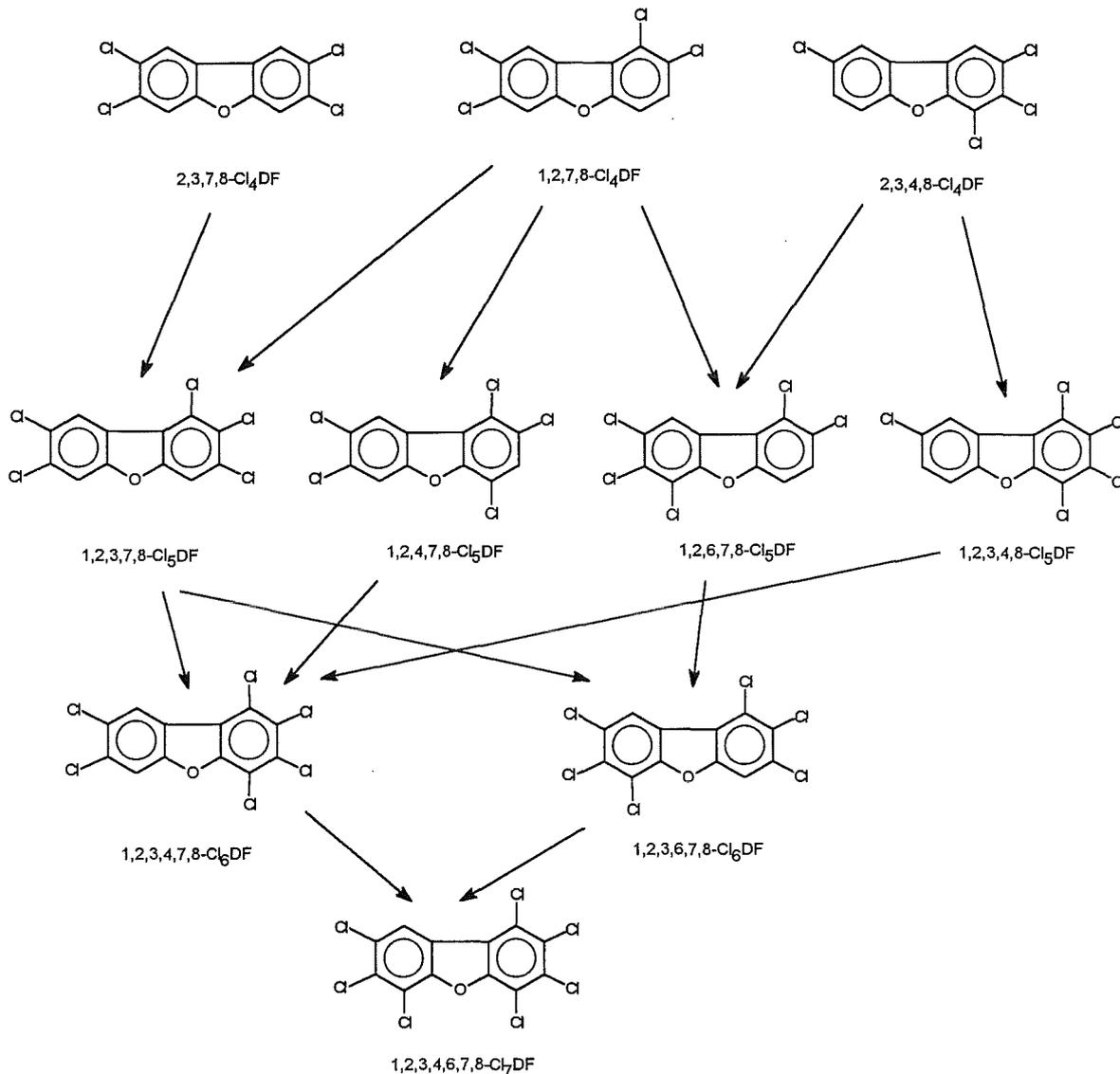


Abb. 5.8-2 Chlorierungsrouten von Cl₄DF zur Bildung von Cl₅-, Cl₆- und Cl₇-PCDF

Bei den aus partikulärem ¹³C-Kohlenstoff gebildeten Kongeneren handelt es sich hauptsächlich um Spezies, bei denen die Chloratome möglichst vicinale Positionen im Molekülgrundgerüst besetzen. Ähnliches wurde in den vorigen Untersuchungen festgestellt (s. Tabelle 5.2-7).

5.8.3 Zusammenfassung

In einer Reihe von thermischen Versuchen, bei denen gasförmiges Fluoren mit Modellgasen umgesetzt wurde, konnten folgende Befunde festgestellt werden:

- i) Fluoren weist eine vielfältige Reaktivität auf. Die Oxidation von Fluoren zu Fluorenon stellt die Hauptreaktion dar. Neben Abbauprozessen unterliegt Fluoren Kondensations-, sowie Chlorierungsreaktionen.

- ii) Bei den untersuchten Organochlorprodukten aus Fluoren stellen Chlorbenzole, gefolgt von PCDF die Hauptkomponenten dar. Chlorphenole und PCDD werden in unbedeutenden Konzentrationen gebildet.
- iii) Aus Fluoren werden PCDF-Isomere bevorzugt gebildet, die in den Positionen 2,3,7,8 chloriert sind und somit eine hohe Toxizität besitzen. Die Bildung dieser Isomeren deutet darauf hin, daß Fluoren zu Dibenzofuran oxidiert und anschließend zu PCDF chloriert wird.
- v) Beim Vergleich zwischen der Umsetzung von Fluoren und partikulärem Kohlenstoff lassen sich deutliche Unterschiede in der Ausbeute der Umsetzung, sowie in dem Chlorierungs- und Isomerenmuster der Produkte erkennen. Hierbei liefert die Umsetzung partikulären Kohlenstoffs höhere Ausbeuten, sowie höherchlorierte Produkte als die Umsetzung von Fluoren.

5.9 Reaktion von n-Hexan mit Modellflugaschen

Zum Abschluß dieser Studie wird die Rolle von n-Hexan -als Vertreter der aliphatischen Verbindungen- bei der Bildung von PCBz, PCPh und PCDD/F auf Modellflugaschen untersucht.

In der Apparatur mit Diffusionszelle (s. Kapitel 3.3.2) wurde gasförmiges n-Hexan (1181 ng/ml) mit der Modellflugasche A (4 % ^{13}C -Kohlenstoff) bei 300 °C und einer Stunde Reaktionszeit umgesetzt. Dabei wurde die Bildung von PCBz, PCPh und PCDD/F aus dem eingesetzten n-Hexan, sowie aus dem partikulären ^{13}C -Kohlenstoff der Flugasche untersucht. Die Konzentrationen der einzelnen Produkte sind in der Tabelle 8-9 des Anhangs I aufgelistet. Die Gesamtkonzentrationen an PCBz, PCPh und PCDD/F sind in der Tabelle 5.9-1 zusammengefaßt. Wie man daraus erkennen kann, weist n-Hexan eine sehr geringe Reaktivität auf der Modellflugasche auf. Mit Ausnahme der Chlorbenzole sind die Konzentrationen der Produkte, die aus n-Hexan gebildet wurden, vernachlässigbar klein. Somit spielt n-Hexan als Vorläuferverbindung bei der Bildung von PCPh sowie PCDD/F eine unbedeutende Rolle. Diese Ergebnisse widersprechen den experimentellen Beobachtungen von Addink et al.¹⁰⁵. Hierbei wurden PCDD/F bei der Umsetzung von gasförmigem n-Hexan mit Flugasche gebildet. Ein Vergleich zwischen beiden Versuchen ist jedoch sehr schwierig, denn die eingesetzten n-Hexan-Konzentrationen weichen sehr stark voneinander ab.

Tabelle 5.9-1 Gesamtkonzentration (ng/g) an PCBz, PCPh und PCDD/F bei der Reaktion von gasförmigem n-Hexan (1181 ng/ml) mit der Modellflugasche A (4 % ^{13}C -Kohlenstoff) bei 300 °C und 1 Stunde Reaktionszeit.

	^{12}C	^{13}C	$^{12}\text{C}/^{13}\text{C}$
PCBz	2720	14270	-
PCPh	210	940	-
PCDD	15	780	80
PCDF	45	8430	90

Vergleicht man die Ausbeuten der Umsetzung von n-Hexan und makromolekularem ^{13}C -Kohlenstoff miteinander (s. Tabelle 5.9-2), so fallen die höheren Ausbeuten aus der Vorläuferverbindung auf. Die stärkere Umsetzung von n-Hexan ist jedoch hauptsächlich auf die Bildung von PCBz zurückzuführen. Auch bei den berechneten Ausbeuten der PCPh und PCDD aus Hexan handelt es sich um höhere Werte als aus der *de-novo*-Synthese. Hierbei muß jedoch berücksichtigt werden, daß die Konzentrationen der aus Hexan gebildeten PCPh und PCDD nahezu im Bereich der Blindwerte liegen. Damit sind eindeutige Schlüsse über Bildungswege nicht möglich.

Tabelle 5.9-2 Ausbeuten (% / g) der Umsetzung von n-Hexan und partikulärem ^{13}C -Kohlenstoff in PCBz, PCPh und PCDD/F bei der Reaktion von gasförmigem n-Hexan (1181 ng/ml) mit der Flugasche A (4 % ^{13}C -Kohlenstoff) bei 300 °C und 1 Stunde Reaktionszeit.

	n-Hexan	^{13}C -Kohlenstoff
Summe PCBz	6,10E-02	1,09E-02
Summe PCPh	4,40E-03	7,00E-04
$^{12}\text{C}_{12}$ -PCDD	2,00E-04	-
$^{13}\text{C}_{12}$ -PCDD	-	7,00E-04
$^{12}\text{C}_6/^{13}\text{C}_6$ -PCDD	7,00E-04	0,00E+00
Summe PCDD	9,00E-04	7,00E-04
$^{12}\text{C}_{12}$ -PCDF	1,00E-03	-
$^{13}\text{C}_{12}$ -PCDF	-	7,50E-03
$^{12}\text{C}_6/^{13}\text{C}_6$ -PCDF	8,00E-04	0,00E+00
Summe PCDF	1,80E-03	7,50E-03
Gesamtausbeute	6,81E-02	1,98E-02

In Übereinstimmung mit den Ergebnissen aus den vorigen Untersuchungen stellen Chlorbenzole, gefolgt von PCDF, die Hauptprodukte aus partikulärem Kohlenstoff dar. Hierbei beträgt das Verhältnis [PCDF]:[PCDD] 10,2.

5.9.1 Bildung chlorierter Benzole

Im Einklang mit den bisher diskutierten Ergebnissen besitzen die Chlorbenzole, die aus n-Hexan gebildet wurden (Vorläuferverbindung), einen niedrigeren Chlorierungsgrad als die Produkte aus partikulärem Kohlenstoff (s. Tabelle 5.9-3).

Auch anhand der Isomerenmuster unterscheidet sich die Bildung chlorierter Benzole aus beiden Edukten. Der besseren Vergleichbarkeit wegen sind die relativen Ausbeuten sämtlicher Chlorbenzolisomere aus n-Hexan und makromolekularem Kohlenstoff in der Tabelle 5.9-4 gegenübergestellt. Dabei fällt es auf, daß aus n-Hexan ähnliche Chlorbenzolisomere entstehen, wie bei der Umsetzung dieser Modellflugasche mit gasförmigem Benzol (s. Tabelle 5.4-4). Das deutet daraufhin, daß bei der Bildung chlorierter Benzole aus n-Hexan Benzol als Zwischenprodukt auftritt. So wird n-Hexan in einer Reihe von komplexen Reaktionen aromatisiert, wobei Benzol gebildet wird. Die anschließende Chlorierung des Benzols auf der Flugasche führt dann zu PCBz. Das eigentliche Reaktionsgeschehen ist jedoch nicht klar.

Tabelle 5.9-3 Prozentuale Verteilung der PCBz-Konzentration auf die einzelnen Chlorierungsstufen bei der Umsetzung von n-Hexan mit der Modellflugasche A (4 % ¹³C-Kohlenstoff) bei 300 °C und 1 Stunde Reaktionszeit.

	Cl ₂	Cl ₃	Cl ₄	Cl ₅	Cl ₆
¹² C ₆ -PCBz	47	34	10	7	2
¹³ C ₆ -PCBz	3	7	14	34	42

Tabelle 5.9-4 Relative Ausbeuten (%) der einzelnen PCBz-Isomere innerhalb einer Homologen-Gruppe bei der Umsetzung von n-Hexan mit der Modellflugasche A (4 % ¹³C-Kohlenstoff) bei 300 °C und 1 Stunde Reaktionszeit.

	n-Hexan	¹³ C-Kohlenstoff
Cl₂Bz		
13	55	67
12	22	0
14	23	33
Cl₃Bz		
135	3	6
124	12	32
123	84	62
Cl₄Bz		
1235	25	39
1245	15	19
1234	60	42

5.9.2 Bildung von PCPh und PCDD/F

Wie schon erwähnt, liegen die Konzentrationen der aus n-Hexan gebildeten PCPh und PCDD/F in Bereich der Blindwerte. Somit lassen sich keine Aussagen über die Konzentrationen sowie Bildungswege der einzelnen Kongeneren machen.

Bei den aus ¹³C-makromolekularem Kohlenstoff entstandenen PCPh und PCDD/F handelt es sich um ähnliche Kongeneren wie bei den bisher durchgeführten Versuchen. Eine ausführliche Diskussion zu dieser Problemstellung wurde bereits in den vorhergehenden Kapiteln durchgeführt.

5.9.3 Zusammenfassung

Die Rolle von n-Hexan bei der Bildung von PCBz, PCPh und PCDD/F wurde auf einer mit makromolekularem ^{13}C -Kohlenstoff dotierten Flugasche untersucht. Daraus wurde die chemische Trägheit von n-Hexan deutlich. Diese Vorläuferverbindung wird hauptsächlich in Chlorbenzole umgesetzt. Die Konzentrationen der restlichen Produkte liegen im Bereich der Blindwerte. Bei der PCBz-Bildung aus Hexan werden höhere Ausbeuten, sowie Spezies mit niedrigeren Chlorierungsgraden, als bei der Bildung aus makromolekularem ^{13}C -Kohlenstoff beobachtet.

5.10 Vergleich zwischen den verschiedenen Vorläuferverbindungen

In den vorangegangenen Kapiteln wurde das chemische Verhalten verschiedener organischer Verbindungen, unter besonderer Berücksichtigung der Bildung von PCBz, PCPh und PCDD/F, bei der Umsetzung auf Modellflugaschen ausführlich dargelegt. Dabei konnten große Unterschiede zwischen den verschiedenen Vorläuferverbindungen festgestellt werden.

Am besten läßt sich die unterschiedliche Reaktivität der verschiedenen Vorläuferverbindungen anhand der Ausbeuten einzelner Produkte vergleichen. Diese, sowie die Gesamtkonzentrationen der Produkte, sind in den Tabellen 5.10-1 und 5.10-2 zusammengefaßt. Hierbei handelt es sich um die Konzentrationen und die dazu berechneten prozentualen Ausbeuten der Produkte, die bei der Umsetzung der Verbindungen mit der Modellflugasche A (4 % ^{13}C -Kohlenstoff) ausschließlich aus der Vorläuferverbindung (^{12}C -Produkte) oder aus dieser und makromolekularem ^{13}C -Kohlenstoff ($^{12}\text{C}_6/^{13}\text{C}_6$ -Spezies) bei 300 °C und einer Stunde Reaktionszeit gebildet wurden. Die Ausbeuten der Produkte, die ausschließlich aus makromolekularem ^{13}C -Kohlenstoff (^{13}C -Produkte) gebildet wurden, sind nicht mit aufgeführt. Eine Ausnahme hierzu bereitet die Umsetzung von Naphthalin, die nicht auf der Modellflugasche A, sondern auf der Modellflugasche B (kein Kohlenstoff) erfolgte.

Tabelle 5.10-1 Konzentrationen (ng/g) an PCBz, PCPh und PCDD/F bei der Umsetzung verschiedener Vorläuferverbindungen auf der Modellflugasche A (4 % ^{13}C -Kohlenstoff) bei 300 °C und 1 Stunde Reaktionszeit.

Die Konzentrationen der isotopenreinen ^{13}C -Verbindungen sind in dieser Tabelle nicht berücksichtigt worden.

	Blindwert ohne Vorläuferverbindung	Toluol 872 ng/ml	Benzaldehyd 1392 ng/ml	Benzol 623 ng/ml	2Cl-Phenol 115 ng/ml	Naphthalin 1012 ng/ml	Fluoren 2246 ng/ml	Hexan 1181 ng/ml
Summe PCBz	800	57360	353830	4340	5700	32620	29580	3280
Summe PCPh	0	900	6330	290	2140	815	220	220
$^{12}\text{C}_{12}$ -PCDD	20	40	1200	90	1350	0	75	10
$^{12}\text{C}_6/^{13}\text{C}_6$ -PCDD	15	200	880	150	190	n.u.	110	80
Summe PCDD	35	240	2080	240	1540	0	185	90
$^{12}\text{C}_{12}$ -PCDF	30	20	70	50	50	20	6260	45
$^{12}\text{C}_6/^{13}\text{C}_6$ -PCDF	10	70	140	30	20	n.u.	110	80
Summe PCDF	40	90	210	80	70	20	6370	125

Vergleicht man die Gesamtausbeute aller untersuchten Vorläuferverbindungen, so fällt auf, daß Benzaldehyd, gefolgt von Toluol und 2-Chlorphenol die höchsten Gesamtausbeuten aufweisen. Sowohl bei Benzaldehyd als auch bei Toluol sind diese hohen Ausbeuten fast ausschließlich auf die Bildung chlorierter Benzole zurückzuführen.

Die Bewertung des Bildungspotentials an PCDD/F aus den einzelnen Vorläuferverbindungen ist eine zentrale Aufgabe der vorliegenden Arbeit. In Bezug auf die Bildung von PCDD kann aus der Tabelle 5.10-2 deutlich erkannt werden, daß 2-Chlorphenol die

effektivste Vorläuferverbindung ist. Somit steht fest, daß Chlorphenole, deren Kondensation zu PCDD führt, eine wichtige Rolle bei der Bildung dieser Substanzklassen spielen. Neben 2-Chlorphenol steckt ebenfalls in Benzaldehyd ein hohes PCDD-Bildungspotential. Diese Beobachtungen zeigt die hohe Reaktivität aromatischer Verbindungen mit sauerstoffhaltigen funktionellen Gruppen.

Tabelle 5.10-2 Prozentuale Ausbeuten (molar) an PCBz, PCPh und PCDD/F bei der Umsetzung verschiedener Vorläuferverbindungen auf der Modellflugasche A (4 % ^{13}C -Kohlenstoff) bei 300 °C und 1 Stunde Reaktionszeit. Ausschließlich die Ausbeuten an Produkten, die aus den Vorläuferverbindungen gebildet wurden sind aufgeführt.

	Toluol	Benzaldehyd	Benzol	2Cl-Phenol	Naphthalin	Fluoren	Hexan
	872 ng/ml	1392 ng/ml	623 ng/ml	115 ng/ml	1012 ng/ml	2246 ng/ml	1181 ng/ml
Summe PCBz	1,40E+00	8,30E+00	7,70E-02	6,07E-01	9,02E-01	2,81E-01	6,10E-02
Summe PCPh	2,00E-02	1,30E-01	6,00E-03	4,10E-01	2,50E-02	2,00E-03	4,00E-03
$^{12}\text{C}_{12}$ -PCDD	1,00E-03	2,40E-02	2,00E-03	2,36E-01	0,00E+00	3,96E-04	0,00E+00
$^{12}\text{C}_8/^{13}\text{C}_6$ -PCDD	2,00E-03	8,00E-03	1,00E-03	1,50E-02	n.u.	1,00E-03	1,00E-03
Summe PCDD	3,00E-03	3,20E-02	3,00E-03	2,51E-01	0,00E+00	1,40E-03	1,00E-03
$^{12}\text{C}_{12}$ -PCDF	1,00E-03	1,64E-03	1,00E-03	9,00E-03	1,00E-03	3,70E-02	1,00E-03
$^{12}\text{C}_8/^{13}\text{C}_6$ -PCDF	0,00E+00	1,47E-03	0,00E+00	2,00E-03	n.u.	4,26E-04	1,00E-03
Summe PCDF	1,00E-03	3,12E-03	1,00E-03	1,10E-02	1,00E-03	3,74E-02	2,00E-03
Summe	1,42E+00	8,47E+00	8,70E-02	1,28E+00	9,28E-01	3,22E-01	6,80E-02

Der sehr unterschiedliche Bildungsweg der PCDF, verglichen mit dem von PCDD, wird an den ebenfalls sehr unterschiedlichen chemischen Strukturen ihrer Vorläuferverbindungen deutlich. So weist Fluoren, welches das Grundgerüst der PCDF nahezu enthält, die höchsten PCDF-Ausbeuten auf. Daß so eine Verbindung eine wirksame Vorläuferverbindung bei der PCDF-Bildung darstellt, ist ein Zeichen dafür, daß bei der Entstehung dieser Substanzklassen Kondensationsreaktionen zwischen C_6 -Strukturen eine unbedeutende Rolle spielen. Diese Annahme stützt sich auch auf den sehr geringen Ausbeuten bei der Bildung der isotopengemischten $^{12}\text{C}_8/^{13}\text{C}_6$ -PCDF hervor.

5.11 Einfluß von gasförmigen Vorläuferverbindungen auf die Bildung von PCBz, PCPh und PCDD/F aus makromolekularem ¹³C-Kohlenstoff

Ein weiterer wichtiger Aspekt der vorliegenden Studie ist die Aufklärung der Frage, ob Vorläuferverbindungen die *de-novo*-Synthese, d.h. die Bildung chlorierter Organoverbindungen aus makromolekularem Kohlenstoff in irgendeiner Weise beeinflussen.

Vergleicht man den Chlorierungsgrad und das Isomerenmuster der Produkte, die aus makromolekularem ¹³C-Kohlenstoff bei der Umsetzung der Modellflugasche A (4 %) mit den verschiedenen Vorläuferverbindungen gebildet wurden, so werden -wie bereits in den vorangehenden Kapiteln dargelegt- keine bedeutende Unterschiede festgestellt. Unabhängig von den eingesetzten Vorläuferverbindungen entstehen aus makromolekularem ¹³C-Kohlenstoff dieselben Kongenere. Wenngleich keine qualitativen Unterschiede in der Umsetzung des makromolekularen Kohlenstoffs in Gegenwart der verschiedenen Vorläuferverbindungen erkennbar sind, wird dennoch die Ausbeute einzelner Substanzklassen leicht beeinflusst. Wie die Tabelle 5.11.1 zeigt, variiert die Gesamtausbeute der *de-novo*-Synthese zwischen 0,014% (in Abwesenheit jeglicher Vorläuferverbindungen) und 0,032 (in Gegenwart von Fluoren). Diese unterschiedlichen Ausbeuten sind insbesondere auf der erhöhte Bildung chlorierter Benzole und von PCDF zurückzuführen. Als Folge variierender PCDF-Ausbeuten bei gleichbleibenden PCDD-Ausbeuten resultieren unterschiedliche [PCDF] : [PCDD]-Verhältnisse (s. Tabelle 5.11-1).

Tabelle 5.11-1 Prozentuale molare Ausbeuten sowie PCDF/PCDD-Verhältnisse (unten) der Produkte aus makromolekularem ¹³C-Kohlenstoff bei der Umsetzung verschiedener Vorläuferverbindungen mit der Modellflugasche A (4 % ¹³C-Kohlenstoff) bei 300 °C und 1 Stunde Reaktionszeit.

	Ausbeuten (%)						
	ohne	Toluol	Benzaldehyd	Benzol	2Cl-Phenol	Fluoren	Hexan
	Vorläuferverbindung	872 ng/ml	1392 ng/ml	623 ng/ml	115 ng/ml	2246 ng/ml	1181 ng/ml
PCBz	9,00E-03	1,90E-02	1,70E-02	1,30E-02	1,30E-02	2,60E-02	1,10E-02
PCPh	1,00E-03	1,00E-03	1,00E-03	0,00E+00	1,00E-03	1,00E-03	1,00E-03
PCDD	1,00E-03	1,00E-03	1,00E-03	1,00E-03	2,00E-03	1,00E-03	1,00E-03
PCDF	3,00E-03	5,00E-03	5,00E-03	4,00E-03	5,00E-03	4,00E-03	2,00E-03
Summe	1,40E-02	2,60E-02	2,40E-02	1,80E-02	2,10E-02	3,20E-02	1,50E-02

[PCDF] : [PCDD]						
3,0	5,0	5,0	4,0	2,5	4,0	2,0

Die Gründe für einen solchen Einfluß der Vorläuferverbindungen auf die Umsetzung von makromolekularem ¹³C-Kohlenstoff auf die untersuchten Produkte konnten nicht geklärt werden. Einen Zusammenhang mit der chemischen Struktur der verschiedenen Vorläuferverbindungen bzw. mit den eingesetzten Konzentrationen der Vorläufersubstanzen konnte

nicht festgestellt werden. Hierbei spielen wahrscheinlich Veränderungen an der Reaktionsoberfläche, wie verschiedene Belegungen von aktiven Plätzen, eine wichtige Rolle.

6 Zusammenfassung

Seit der Entdeckung der Freisetzung chlorierter organischer Spurenstoffe, unter anderem polychlorierter Dibenzodioxine und -furane (PCDD/F), aus Müllverbrennungsanlagen (MVA) gab es große Bemühungen, die Mechanismen ihrer Bildung zu entschlüsseln. Die bisherigen Untersuchungen der Abfallverbrennungsprozesse ergaben, daß das Auftreten dieser chlorierten organischen Schadstoffe auf katalytische Reaktionen auf den Flugaschen zurückzuführen sind, die während der Abkühlphase stattfinden. Das genaue Reaktionsgeschehen auf dieser komplexen Matrix (Flugasche) ist jedoch nur unbefriedigend aufgeklärt.

Ein wichtiger Reaktand dieser katalytischen Prozesse stellt der Restkohlenstoff der Flugasche dar. In komplexen Reaktionsvorgängen, die mit dem Namen *de-novo*-Synthese zusammengefaßt werden, entstehen unter Einwirkung von Metallsalzen, insbesondere CuCl_2 und FeCl_3 , aus makromolekularem Kohlenstoff, anorganischem Chlorid und Sauerstoff zahlreiche Organochlorverbindungen, wie PCDD/F. Eine ebenfalls wesentliche Rolle bei der Bildung von PCDD/F auf Flugaschen wurde einigen organischen Substanzen zugeordnet, die in den Abgasen von MVA vorkommen. Diese Vorläuferverbindungen, wie chlorierte Phenole und Benzole, reagieren auf der Oberfläche der Flugasche katalytisch zu PCDD/F.

Im allgemeinen werden diese beiden Bildungswege -aus makromolekularem Kohlenstoff und aus Vorläuferverbindungen- als zwei unabhängige Prozesse betrachtet. So vertreten manche Forscher die Meinung, die Freisetzung von PCDD/F in MVA sei auf die *de-novo*-Synthese zurückzuführen. Andere hingegen postulieren die Bildung von PCDD/F aus Vorläuferverbindungen. Der direkte Vergleich, sowie der Zusammenhang zwischen diesen beiden Bildungswegen -aus Vorläuferverbindungen und aus makromolekularem Kohlenstoff- wurden bisher nicht angestellt.

Um die Rolle von Vorläuferverbindungen bei der Bildung von Organochlorverbindungen, insbesondere PCDD/F, in MVA zu klären, wurden verschiedene organische Substanzen - Toluol, Benzaldehyd, Benzol, 2-Chlorphenol, Fluoren, Naphthalin und Hexan- in der Gasphase mit Flugaschen umgesetzt.

Zu Beginn wurde die Flugasche einer kommunalen Müllverbrennungsanlage in An- und Abwesenheit von gasförmigem Toluol bei 300 °C und Reaktionszeiten von 1 - 5 Stunden thermisch behandelt. Dabei konnte festgestellt werden, daß in Gegenwart von Toluol polychlorierte Benzole (PCBz) in acht- bis hundertfach höheren Konzentrationen als in seiner Abwesenheit gebildet werden. Die Konzentrationen an polychlorierten Phenolen (PCPh) und PCDD/F blieben durch die Toluolzugabe unbeeinflusst. Bemerkenswert ist die Verschiebung der Chlorierungsgrade aller untersuchten Produkte zugunsten der niederchlorierten Spezies bei Zugabe von Toluol.

In weiteren thermischen Versuchen wurde eine ^{13}C -kohlenstoffhaltige Modellflugasche (Magnesiumsilikat, 4 % ^{13}C -Kohlenstoff, 14 % KCl, 1% $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) mit gasförmigem Toluol (86,7 µg/ml) in Gegenwart von synthetischer Luft umgesetzt. Die Reaktionszeit betrug

2 Stunden und die Reaktionstemperatur jeweils 250, 300 und 350 °C. Die Verwendung eines Modellsystems, das makromolekularen ^{13}C -markierten Kohlenstoff enthielt, ermöglichte es, die Produkte aus Toluol (^{12}C -Verbindungen) von denen aus makromolekularem Kohlenstoff (^{13}C -Produkte) zu differenzieren. Somit gelang der Vergleich zwischen der Produktbildung aus dieser Vorläuferverbindung und aus dem makromolekularen Kohlenstoff (*de-novo*-Synthese). Im gesamten Temperaturbereich zeigte Toluol einen höheren Gesamtumsatz (Gesamtausbeute in Molprozent: $3,8 \times 10^{-2}$ - $4,5 \times 10^{-1}$) in die untersuchten Produkte (PCBz, PCPh und PCDD/F) als makromolekularer ^{13}C -Kohlenstoff (Gesamtausbeute in Molprozent: $2,2 \times 10^{-2}$ - $6,9 \times 10^{-2}$). Diese höheren Ausbeuten bei der Umsetzung von Toluol sind hauptsächlich auf die starke PCBz-Bildung aus dieser Vorläuferverbindung zurückzuführen. Bezüglich der Umsetzung zu PCDD und PCDF sind die Ausbeuten aus makromolekularem ^{13}C -Kohlenstoff um Faktor 2,4 - 4 bzw. 4 - 11 höher als die von Toluol. Ferner unterscheiden sich die Umsetzungen von Toluol und makromolekularem ^{13}C -Kohlenstoff in der Isomerelektivität sowie im Chlorierungsgrad der Produkte. Bei Toluol stellen niederchlorierte Spezies die Hauptprodukte dar. Ferner ist bei den Produkten aus Toluol, insbesondere bei den PCBz und PCPh, die Bildung spezieller Isomere stark ausgeprägt. Bei den Produkten aus makromolekularem ^{13}C -Kohlenstoff handelt es sich hauptsächlich um hochchlorierte Verbindungen mit einer geringeren Isomerelektivität als bei Toluol.

Bemerkenswert ist, daß bei diesen Experimenten neben den isotopenreinen $^{12}\text{C}_{12}$ - und $^{13}\text{C}_{12}$ -PCDD auch isotopengemischte $^{12}\text{C}_6/^{13}\text{C}_6$ -PCDD gebildet wurden. Hierbei handelt es sich um Dioxine, bei denen ein Benzolring aus ^{12}C -Kohlenstoffatomen und der andere aus ^{13}C -Kohlenstoffatomen besteht. Die Bildung solcher gemischter PCDD ist auf Reaktionen zwischen $^{12}\text{C}_6$ - und $^{13}\text{C}_6$ -Vorläuferverbindungen, insbesondere Chlorphenole, zurückzuführen. Das Isomerenmuster der PCDD deutet ebenfalls daraufhin, daß Kondensationsreaktionen zwischen Chlorphenolen ein wichtiger Bildungsweg dieser Substanzen darstellen. Die relevante Rolle solcher Kondensationsreaktionen bei der PCDD-Bildung aus makromolekularem ^{13}C -Kohlenstoff (*de-novo*-Synthese) läßt sich an den hohen Konzentrationen an isotopengemischten $^{12}\text{C}_6/^{13}\text{C}_6$ -PCDD (1370 ng/g bei 300 °C) im Vergleich zu den Konzentrationen an isotopenreinen $^{13}\text{C}_6$ -PCDD (342 ng/g bei 300 °C) erkennen.

Die sehr geringen Konzentrationen an isotopengemischten $^{12}\text{C}_6/^{13}\text{C}_6$ -PCDF (430 ng/g bei 300 °C) verglichen mit den Konzentrationen an isotopenreinen $^{12}\text{C}_{12}$ - und $^{13}\text{C}_{12}$ -PCDF (3405 bzw. 3285 ng/g bei 300 °C) deuten daraufhin, daß bei der Bildung dieser Substanzklassen Kondensationsreaktionen zwischen C_6 -Vorläuferverbindungen eine untergeordnete Rolle spielen.

In weiteren thermischen Versuchen wurde der Einfluß der Toluolkonzentration in der Gasphase auf die Bildung von PCBz, PCPh und PCDD/F untersucht. Hierbei wurde die oben verwendete Modellflugasche (Magnesiumsilikat, 4 % ^{13}C -Kohlenstoff, 14 % KCl, 1 % $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) mit gasförmigem Toluol in verschiedenen Konzentrationen (336 ng/ml, 872 ng/ml und 86,7 µg/ml), unter synthetischer Luft, bei 300 °C und einer Stunde Reaktionszeit umgesetzt. Die Ergebnisse haben gezeigt, daß die Konzentrationen der Toluolprodukte, insbesondere die der PCBz, stark von der Toluolkonzentration in der Gasphase abhängig sind. Bei zunehmender Toluolkonzentration wird eine erhöhte Bildung

beobachtet. Auch das Verhältnis zwischen den Konzentrationen an isotenreinen und isotopengemischtem PCDD wird von der Toluolkonzentration beeinflusst.

Mit dem Ziel, die Bildung von PCBz, PCPh und PCDD/F aus verschiedenen Vorläuferverbindungen zu untersuchen und miteinander zu vergleichen, wurde die obige Modellflugasche (Magnesiumsilikat, 4 % ^{13}C -Kohlenstoff, 14 % KCl, 1 % $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) jeweils mit Toluol (872 ng/ml), Benzaldehyd (1392 ng/ml), 2-Chlorphenol (115 ng/ml), Benzol (623 ng/ml), Fluoren (2246 ng/ml) und n-Hexan (1181 ng/ml) in der Gasphase umgesetzt. Die Reaktionszeit und -temperatur betragen 1 Stunde sowie 300 °C. Unter gleichen Reaktionsbedingungen wurde die Bildung von PCBz, PCPh, PCDD/F, sowie polychlorierten Naphthalinen (PCN) aus Naphthalin auf einer Modellflugasche (Magnesiumsilikat, 14 % KCl, 1% $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) ohne Kohlenstoff untersucht.

Mit Ausbeuten von jeweils $2,51 \times 10^{-1}$ und $3,2 \times 10^{-2}$ (Molprozent) zeigten sich 2-Chlorphenol und Benzaldehyd als die effektivsten Vorläuferverbindungen bei der Bildung von PCDD. Das deutet auf eine besonders hohe Reaktivität aromatischer Verbindungen mit sauerstoffhaltigen funktionellen Gruppen bezüglich einer Umsetzung zu PCDD hin. Die Ausbeuten bei der Umsetzung des makromolekularen Kohlenstoffs ($0,7 \times 10^{-3}$ - $1,6 \times 10^{-3}$, Molprozent) lagen bei diesen Versuchen um Faktor 150 bzw. 30 niedriger als die Ausbeuten bei der Umsetzung von 2-Chlorphenol und Benzaldehyd. Die Isomerenverteilung der PCDD deutet auf eine Bildung durch Kondensationsreaktionen zwischen Chlorphenolen hin. Dieser Befund bestätigt die Ergebnisse aus den thermischen Experimenten mit gasförmigem Toluol.

Bezüglich der Bildung von PCDF wurden bei Fluoren die höchste Ausbeute ($3,7 \times 10^{-2}$, Molprozent) gefunden. Aus dieser Vorläuferverbindung wurden hauptsächlich niederchlorierte PCDF gebildet. Bemerkenswert ist die Bevorzugung von Spezies, die in den Positionen 2,3,7 und 8 chloriert sind. Toxikologisch gesehen ist diese Tatsache von besonderem Interesse. Dibenzofurane, die nur in den Stellungen 2,3,7 und 8 chloriert sind, besitzen die höchste Toxizität. Aus diesem Isomerenmuster geht hervor, daß Fluoren zu Dibenzofuran oxidiert und anschließend zu PCDF chloriert wird.

Bei der Umsetzung von makromolekularem ^{13}C -Kohlenstoff in PCDF lagen die Ausbeuten im Bereich von 2×10^{-3} - 5×10^{-3} (Molprozent). Die Chlorierungsgrade sowie das Isomerenmuster der aus makromolekularem ^{13}C -Kohlenstoff gebildeten PCDF unterscheiden sich deutlich von den Chlorierungsgraden und der Isomerenverteilung der PCDF, die aus Fluoren gebildet wurden. Das bedeutet, daß Fluoren bei der Bildung von PCDF aus makromolekularem Kohlenstoff keine bedeutende Rolle als Vorläuferverbindung spielt. Aus makromolekularem Kohlenstoff entstehen hauptsächlich hochchlorierte Spezies. Bei den bevorzugten PCDF-Isomeren handelt es sich um solche Moleküle, bei denen die Chloratome möglichst vicinale Positionen im Molekülgrundgerüst besetzen. Dieses Isomerenmuster spricht dafür, daß PCDF nicht bei Kondensationsreaktionen zwischen C_6 -Vorläuferverbindungen gebildet werden. Wahrscheinlicher ist, daß PCDF als Moleküle durch einen oxidativen Abbau und anschließende Chlorierung aus dem makromolekularen Kohlenstoff herausgelöst werden oder entsprechende Biphenyleinheiten gebildet werden, die dann zu PCDF reagieren. Das Auftreten von Dibenzofuran ist ebenfalls unwahrscheinlich.

In Anbetracht der obigen Befunde konnte bei der vorliegenden Arbeit festgestellt werden, daß die Freisetzung von PCDD und PCDF in MVA auf sehr unterschiedlichen Reaktionen beruht. Polychlorierte Dioxine werden zum Teil bei Kondensationsreaktionen zwischen Chlorphenolen gebildet. Diese Art von Reaktionen konnte ebenfalls bei der Bildung von PCDD aus makromolekularem Kohlenstoff (*de-novo*-Synthese) nachgewiesen werden. Somit besteht ein Zusammenhang zwischen der PCDD-Bildung aus Vorläuferverbindungen und der *de-novo*-Synthese. Bei den PCDF hingegen wurde kein Zusammenhang zwischen der Bildung aus Vorläuferverbindungen und aus makromolekularem Kohlenstoff beobachtet.

7 Literaturverzeichnis

- ¹ Fortuani G. U.: The Seveso accident. *Chemosphere* 14 (1985) 729-737
- ² Olie K., Vermeulen P.L., Hutzinger O.: Chlorodibenzo-p-dioxins and dibenzofurans are trace components of fly ash and flue gas of some municipal waste incinerators in the Netherlands. *Chemosphere* 8 (1977) 455-459
- ³ Lahaniatis E.S., Parlar H., Korte F.: Über das Vorkommen chlorierter Kohlenwasserstoffe in Flugaschen von Müllverbrennungsanlagen. *Chemosphere* 6 (1977) 11-16
- ⁴ BimSch V, BGB.IS.2545, ver.: S.2832
- ⁵ Cikryt P.: Die Gefährdung des Menschen durch Dioxin und verwandte Verbindungen. *Nachr. Chem. Tech. Lab.* 39 (1991) 648-656
- ⁶ Cikryt P.: Toxische Wirkungen von polychlorierten Dibenzo-p-dioxinen und Dibenzofuranen, die für die Gefährdungsabschätzung beim Menschen von Bedeutung sind. *Organohalogen Compounds* 22 (1995) 105-130
- ⁷ Hansen D.J.: Dioxin toxicity: New studies prompt debate, regulatory action. *Chem. Eng. News* 69 (1991) 7-14
- ⁸ Neubert D.: Peculiarities of the toxicity of polyhalogenated dibenzo-p-dioxins and dibenzofurans in animals and man. *Chemosphere* 23 (1991) 1869-1893
- ⁹ Neubert D., Golor D., Stahlmann R., Neubert R., Helge H.: Einige Ausführungen zur Toxizität von polyhalogenierten Dibenzo-p-dioxinen und Dibenzofuranen. *Organohalogen Compounds* 6 (1991) 79-132
- ¹⁰ Skene S.A., Dewhurst I.C., Greenberg M.: Polychlorinated dibenzo-p-dioxins and polychlorinated dibenzofurans: the risks to human health, a review. *Human. Toxicol.* 8 (1989) 173-203
- ¹¹ Safe S.H., Mason G., Keys B., Farrel K., Zmudzka B., Sawyer T.W., Piskorska-Pliszczynska J., Safe L.M., Romkes M., Bandiera S.M.: polychlorinated dibenzo-p-dioxins and dibenzofurans: correlation between in vitro and in vivo structure-activity relationships (SARs). *Chemosphere* 15 (1986) 1725-1731
- ¹² Bumb R.R., Crummett W.B., Cutie S.S., Gledhill J.R., Hummel R.H., Kagel R.O., Lamparski L.L., Luoma E.V., Miller D.L., Nestruck T.J., Schadoff L.A., Stehl R.H., Woods J.S.: Trace chemistries of fire: a source of chlorinated dioxins. *Science* 210 (1980) 385-390
- ¹³ Crummett W.B., Townsend D.I.: The chemistries of fire hypothesis: review and update. *Chemosphere* 13 (1984) 777-788
- ¹⁴ Shaub W.M., Tsang W.: Dioxin Formation in Incinerators. *Environ. Sci. Technol.* 17 (1983) 721-730
- ¹⁵ Hiraoka H., Fujii T., Kashiwabara, K., Kondo, M.: The removal efficiency of dioxin in flue gas of MSW incinerator of a fabric filter with an electrostatic precipitator. *Organohalogen Compounds*. 3 (1990) 71-75
- ¹⁶ Altwicker E.R.: Some laboratory experimental designs for obtaining dynamic property data on dioxins. *Sci. Total Environ.* 104 (1991) 47-72
- ¹⁷ Shaub W.M., Tsang W.: Overview of dioxin formation in gas and solid phases under municipal incinerator conditions, in Keith L.H., Rappe C., Choundhary G., (Eds.), *Chlorinated Dibenzodioxins and Dibenzofurans in the Total Environment II*; Butterworth: Stoneham, M. A. (1985) 469-487
- ¹⁸ Vogg H., Stieglitz L.: Thermal behaviour of PCDD/PCDF in fly ash from municipal incinerators. *Chemosphere* 15 (1986) 1373-1378

- 19 Karasek F.K., Dickson L.C.: Model studies of PCDD formation during municipal refuse incineration. *Science* 237 (1987) 754-756
- 20 Stieglitz L., Zwick G., Beck J., Bautz H., Roth W.: Carbonaceous particles in fly ash - a source for the "de-novo-synthesis" of organochlorocompounds. *Chemosphere* 19 (1989) 283-290
- 21 Hagenmeier H., Kraft H.M., Brunner H., Haag R.: Catalytic effects of fly ash from waste incineration facilities on the formation and decomposition of polychlorinated dibenzo-p-dioxins and polychlorinated dibenzofurans. *Environ. Sci. Technol.* 21 (1987) 1080
- 22 Gullet B.K., Bruce K.R., Beach L.O.: *Proceedings of the International Conference on Municipal Waste Combustion*, April 11-14 (1989) Hollywood, Florida, USA., Vol 2, 8C-1 -9C-25
- 23 Buser H.R.: Formation of chlorinated dibenzofurans (PCDF) and dibenzo-p-dioxins (PCDD) from the pyrolysis of chlorobenzenes. *Chemosphere* 8 (1979) 415-424
- 24 Buser H.R., Lindahl R., Rappe C.: Formation of polychlorinated dibenzofurans (PCDF) and polychlorinated dibenzo-p-dioxins from the pyrolysis of polychlorinated Diphenylethers *Chemosphere* 9 (1980) 351-361
- 25 Dickson L.C., Karasek F.W.: Mechanism of formation of polychlorinated dibenzo-p-dioxins produced on municipal incinerator fly ash from reaction of chlorinated phenols. *J. Chromat.* 389 (1987) 127-137
- 26 Froese K.L., Hutzinger O.: Chlorinated aromatic hydrocarbons in heterogeneous combustion reactions of C₂ aliphatics. Part I. Acetylene. *Organohalogen Compounds* 23 (1995) 335-343
- 27 Froese K., Hutzinger O.: Mechanisms of the formation of polychlorinated benzenes and phenols by heterogeneous reactions of C₂ aliphatics. *Environ. Sci. Technol.* 31 (1997) 542-547
- 28 Mulder P., Jarmohamed W.: Oxychlorination and combustion of propen on fly-ash. Formation of chlorinated benzenes, dibenzodioxins and dibenzofurans. *II* (1993) 273-277
- 29 Nestruck T.J., Lamparski L.L., Crummett W.B.: Thermolytic surface-reaction of benzene and iron (III) chloride to form chlorinated dibenzo-p-dioxins and dibenzofurans. *Chemosphere* 16 (1987) 777-790
- 30 De Leer W.B., Lexmond R.J., de Zeeuw M.A.: „de novo“-synthesis of chlorinated biphenyls, dibenzofurans and dibenzo-p-dioxins in the fly ash catalysed reaction of toluene with hydrochloric acid. *Chemosphere* 19 (1989) 1141-1152
- 31 Mandl B.: Die Bildung organischer Verbindungen bei der Reaktion von Toluol mit Flugasche in flüssiger und Gasphase. Dissertation (1993) Universität Heidelberg
- 32 Jimenez Leal P.: Zum Einfluß von gasförmigem Toluol auf die Bildung von Organochlorverbindungen in Flugaschen. Diplomarbeit (1994) Universität Heidelberg
- 33 Born J.G.P., Low R.: Fly ash mediated (oxy)chlorination of phenol and its role in PCDD/F formation. *Chemosphere* 26 (1993) 2087-2095
- 34 Schoonboom M.H., Olie K.: Formation of PCDDs and PCDFs from anthracen and chloroanthracen in a model fly ash system. *Environ. Sci. Technol.* 29 (1995) 2005-2009
- 35 Vogg H., Hunsinger H., Kreis S.: Erfahrungen mit der Beprobung von Chloraromaten im Rohgas von Abfallverbrennungsanlagen. *Staub-Reinhaltung der Luft* 54 (1994) 369-377
- 36 Altwicker E., Milligan M.S.: Dioxin formation from tetrachlorophenol over fly ash under breakthrough conditions. *Organohalogen Compounds* 11 (1993) 269-272
- 37 Born J.G.P., Mulder P., Low R.: Fly ash mediated reactions of phenol and monochlorophenols: Oxychlorination, deep oxidation, and condensation. *Environ. Sci. Technol.* 27 (1993) 1849-1863

-
- ³⁸ Sakurai T., Kobayashi T., Watanabe T., Kondo T.: Formation of PCDD/Fs from chlorophenols (Cps) on fly ash produced by municipal solid waste incinerators. *Organohalogen Compounds* 27 (1997) 183-186
- ³⁹ Milligan S., Altwicker E. R.: Chlorophenol reactions on fly ash. 2. Equilibrium surface coverage and global kinetics. *Environ. Sci. Technol.* 30 (1996) 230-236
- ⁴⁰ Milligan S., Altwicker E. R.: Chlorophenol reactions on fly ash. 1. Adsorption/desorption equilibria and conversion to polychlorinated dibenzo-p-dioxins. *Environ. Sci. Technol.* 30 (1996) 225-229
- ⁴¹ Hell K.: persönliche Mitteilung
- ⁴² Scholz M.: Reaktionen von Polychlorierten Biphenylen an Flugaschen von Müllverbrennungsanlagen. Dissertation (1997) Universität Heidelberg
- ⁴³ Weingarten H.: Mechanism of the Ullmann Condensation. *J. Chem. Soc* 29 (1964) 3624-3626
- ⁴⁴ Gray A.P., Cepa S.P., Cantrell J.S.: Intervention of the Smiles rearrangement in synthesis of dibenzodioxins: 1,2,3,6,7,8- and 1,2,3,7,8,9-hexachlorodioxin (HCDD). *Tetrahedron Lett.* 33 (1975) 2873-2876
- ⁴⁵ Tuppurainen K., Halonen I., Ruuskanen J.: Dioxaspiro-type structures as intermediates in the formation of polychlorinated dibenzo-p-dioxin. A semi-empirical AM1 molecular orbital study. *Chemosphere* 32 (1996) 1349-1356
- ⁴⁶ Ross B.J., Naikwadi K.P., Karasek F.W.: Effect of Temperature, Carrier Gas and Precursor Structure on PCDD and PCDF Formed from Precursors by Catalytic Activity of MSW Incinerator Fly Ash. *Chemosphere* 19 (1989) 291-298
- ⁴⁷ Weber R., Hagenmeier H.: On the mechanism of the formation of polychlorinated dibenzofurans from chlorophenols. *Organohalogen Compounds* 31 (1997) 480-485
- ⁴⁸ Gullet B.K., Bruce K.R., Beach L.O.: Mechanistic steps in the formation of PCDD and PCDF during waste combustion. *Chemosphere.* 25 (1992) 1387-1392
- ⁴⁹ Wilhelm J.: Die Halogenierung polycyclischer Aromaten auf Modellflugaschen. Diplomarbeit (1996) Universität Heidelberg
- ⁵⁰ Vogg H., Stieglitz L.: Thermal behaviour of PCDD/PCDF in fly ash from municipal incinerators. *Chemosphere* 15 (1986) 1373-1378
- ⁵¹ Stieglitz L., Zwick G., Beck J., Roth W., Vogg H.: On the de-novo synthesis of PCDD/PCDF on fly ash of municipal waste incinerators. *Chemosphere* 18 (1989) 1219-1226
- ⁵² Addink R., Olie K.: Mechanisms of formation and destruction of polychlorinated dibenzo-p-dioxins and dibenzofurans in heterogeneous systems. *Environ. Sci. Technol.* 29 (1995) 1425-1435
- ⁵³ Stieglitz L., Vogg H.: New aspects of PCDD/PCDF formation in incineration processes. *Int. Workshop on Municipal Waste Incineration* (1987), Montreal
- ⁵⁴ Stieglitz L., Vogg H., Zwick G., Beck J., Bautz H.: On formation conditions of organohalogen compounds from particulate carbon of fly ash. *Chemosphere* 23 (1991) 1255-1264
- ⁵⁵ Addink R., Bakker W.C.M., Olie K.: Influence of H₂O and HCl on the formation of PCDD/F in a carbon/fly ash mixture *Organohalogen Compounds* 8 (1993) 205-208
- ⁵⁶ Mahle N.H., Whiting L.F. The formation of PCDD's by air oxidation and chlorination of bituminous coal. *Chemosphere* 9 (1980) 693-699

-
- ⁵⁷ Addink R., Van Bavel B., Visser R., Wever H., Slot P., Olie K.: surface catalyzed formation of polychlorinated dibenzo-p-dioxins, dibenzofurans during municipal waste incineration. *Chemosphere* 20 (1990) 1929-1934
- ⁵⁸ Bruce K.R., Beach L.O., Gullet B.K.: The role of gas-phase Cl₂ in the formation of PCDD/PCDF during waste combustion. *Waste Manage.* 11 (1991) 97-102
- ⁵⁹ Gullet B.K., Bruce K.R., Beach L.O.: Formation of chlorinated organics during solid waste combustion. *Waste Manage. Res.* 8(1991) 203-214
- ⁶⁰ Schleihau J.: Der Einfluß von HCl und SO₂ auf die Bildung von Organochlorverbindungen auf Flugaschen. Dissertation 1996. Universität Heidelberg.
- ⁶¹ Addink R., Olie K.: The influence of oxygen concentration on PCDD/PCDF formation during de novo synthesis on fly ash. *Organohalogen Compounds* 11 (1993) 355-358
- ⁶² Altwicker E.R., Xun Y., Milligan M.S.: Dioxin formation over fly ash: oxygen dependence, temperature dependence and phase distribution. *Organohalogen Compounds* 20 (1994) 381-384
- ⁶³ Laue G., Herzschuh R.: Influence of carbon morphology and various metal catalysis on the de-novo synthesis of PCDD/F. *Organohalogen Compounds* 31 (1997) 452-545
- ⁶⁴ Eichberger M.: Zusammenhang zwischen der Kohlenstoffstruktur und der Bildung organischer Spurenstoffe auf Flugaschen. Dissertation 1995, Universität Heidelberg.
- ⁶⁵ Milligan M.S., Altwicker E.: The relationship between de novo synthesis of PCDD/F and low-temperature carbon gasification in fly ash. *Environ. Sci. Technol.* 27 (1993) 1595-1601
- ⁶⁶ Schwarz G., Stieglitz L.: Formation of organohalogen compounds in fly ash by metal-catalyzed oxidation of residual carbon. *Chemosphere* 25 (1992) 277-282
- ⁶⁷ Schwarz G.: Bildung und Verhalten von organischen Spurenstoffen auf Flugaschen der Müllverbrennung. Dissertation 1991. Universität Heidelberg.
- ⁶⁸ Luijk R.: Formation of polyhalogenated dibenzo-p-dioxins and -dibenzofurans during thermal degradation process. Dissertation 1993. Universität Amsterdam.
- ⁶⁹ Nishiyama Y., Haga T., Tamura O., Sonehara N.: A kinetic feature of catalytic gasification of carbons-activation of nickel and iron catalyts during gasification. *Carbon* 28 (1990) 185-191
- ⁷⁰ Pan Z.J., Yang R.T.: catalytic behaviour of transition metal oxide in graphite gasification by oxygen, water, and carbon dioxide. *Journal of Catalysis* 130 (1991) 161-172
- ⁷¹ Meijer R., Weeda M., Kapteijn F., Moulijn J.A.: catalyst loss and retention during alkali.catalysed carbon gasification in CO₂. *Carbon* 29 (1991) 929-941
- ⁷² Walker jr. P.L., Shelef M., Anderson R.A.: Catalysis of carbon gasification. In Chemistry and Physics of carbon. Walker jr. P.L. (edt.), Edward Arnold, London (1968) 287-383
- ⁷³ Milligan M.S., Altwicker E.: The catalytic gasification of carbon on incinerator fly ash. *Carbon* 31 (1993) 977-987
- ⁷⁴ Griffin R.D.: A new theory of dioxin formation in municipal solid waste combustion. *Chemosphere* 15 (1986) 1987-1990
- ⁷⁵ Eiceman G.A., Rghei H.O.: Products from laboratory chlorination of fly ash from a municipal incinerator. *Environ. Sci. Technol.* 13 (1982) 53-56
- ⁷⁶ Addink R., Bakker C.M., Olie K.: Influence of HCl and Cl₂ on the formation of polychlorinated dibenzo-p-dioxins/dibenzofurans in a carbon/fly ash mixture. *Environ. Sci. Technol.* 29 (1995) 2055-2058

-
- ⁷⁷ Hoffman R. V., Eiceman G.A., Long Yao-Ting, Collings M.C., Lu Mao-Quin: Mechanism of chlorination of aromatic compounds adsorbed on the surface of fly ash from municipal incinerators. *Environ. Sci. Technol.* **24** (1990) 1635-1641
- ⁷⁸ Jay K., Stieglitz L.: On the mechanism of formation of polychlorinated aromatic compounds with copper (II) chlorid. *Chemosphere* **22** (1991) 987-996
- ⁷⁹ Nonhebel D.C.: Copper-catalysed single-electron oxidations and reductions. *Chem. Soc.(London), Spec. Publ.* **24** (1970) 409-437
- ⁸⁰ Stieglitz L., Bautz H., Roth W., Zwick G.: Investigation of precursor reactions in the de-novo-synthesis of PCDD/PCDF on fly ash. *Chemosphere* **34** (1997) 1083-1090
- ⁸¹ Hell K., Stieglitz L., Zwick G., Will R.: Mechanistic aspects of the de-novo-synthesis of PCDD/PCDF on model fly ash. *Organohalogen Compounds* **31** (1997) 492-496
- ⁸² Scaringelli F.P., O'Keeffe A.E., Rosenberg E., Bell J.P.: Preparation of known concentrations of gases and vapors with permeation devices calibrated gravimetrically. *Analytical Chemistry* **42** (1970) 871
- ⁸³ Linqvist, F. und Lanting, R.W.: a modified permeation device for preparation of trace gas mixtures. *Atmospheric Environment* **6** (1972) 943-946
- ⁸⁴ Axelrod, H.A.; Techk, R.J., Lodge, J.P. und Allen, R.H.: Ceramic pressure device for preparation of known gas concentrations at the 100 part-per-million level. *Analytical Chemistry* **43**(1971) 496
- ⁸⁵ McKelvey, J.M. und Hoelscher, H.E.: apparatus for preparation of very dilute gas mixtures. *Analytical Chemistry* **29** (1957) 123
- ⁸⁶ Fortuin, J.M.H.: low constant vapour concentrations obtained by a dynamic method based on diffusion. *Analitica Chimica. Acta* **15** (1956) 521-533
- ⁸⁷ Altshuller, A.P., Cohen, R.: Application of diffusion cells to the production of known concentrations of gaseous hydrocarbons. *Analytical Chemistry* **32** (1960) 802-810
- ⁸⁸ Miguel, I.H.; Natusch, D.F.S.: Diffusion Cell for the Preparation of Dilute Vapour Concentrations. *Analytical Chemistry* **47** (1975) 1705-1707
- ⁸⁹ Brunner, H.: Untersuchungen zu Herkunft und Vorkommen polychlorierter Dibenzodioxine und Dibenzofurane in der Umwelt. Dissertation 1990, Universität Tübingen.
- ⁹⁰ Schomburg, G.: Gaschromatography - A practical course. VCH Verlag Weinheim 1990
- ⁹¹ Jay K., Stieglitz L.: Identification and quantification of volatile organic components in emissions of waste incineration plants. *Chemosphere* **30** (1995) 1249-1260
- ⁹² Kaeding W.W.: How dow makes phenol from toluene. *Hydrocarbon Processing* **43** (1964) 173-176
- ⁹³ Lars S., Anderson T.: Reaction networks in the catalytic vapour-phase oxidation of toluene and xylenes. *Journal of Catalysis* **98** (1986) 138-149
- ⁹⁴ Suresh Singh, Das H.C., Mazumdar S., Sharma R.N.: Catalytic vapour phase oxidation of toluene. *Symposium on Science of Catalysis and its Application in Industry, FPDIL, Sindri, 22-24 February, 1979. Paper N. 8. Seiten 58-67*

- ⁹⁵ Born J.G.P.: On the formation of dibenzo-p-dioxins and dibenzofurans in combustion processes. *Ph.D. Thesis* (1992) Leiden University, The Netherlands
- ⁹⁶ Kosower E.M., Cole W.J., Wu G.-S., Cardy D.E.: *J. Org. Chem.* **28** (1963) 630
- ⁹⁷ Beyer H., Walter W.: *Lehrbuch der Organischen Chemie* (1988) 21. Auflage. S. Hirzel Verlag Stuttgart. 532
- ⁹⁸ Gorishi S.B., Altwicker E.R.: Rapid formation of polychlorinated dioxins/furans during the heterogeneous combustion of 1,2-dichlorobenzene and 2,4-dichlorophenol. *Chemosphere* **32** (1996) 133-144
- ⁹⁹ Takasuga T., Inoue T., Ohi E., Ireland P., Suzuki T., Takeda N.: Determination of halogenated aromatic and polycyclic aromatic hydrocarbons formed during MSW incineration. *Organohalogen Compounds* **19** (1994) 41-45
- ¹⁰⁰ Sandermann W.: Polychlorierte aromatische Verbindungen als Umweltgifte. *Naturwissenschaften* **61** (1974) 207-213
- ¹⁰¹ Beyer H., Walter W.: *Lehrbuch der Organischen Chemie* (1988) 21. Auflage. S. Hirzel Verlag Stuttgart. 630-631
- ¹⁰² Streitwieser A., Heathcock C.H.: *Química Organica*. Editorial Interamericana 1987
- ¹⁰³ Schneider M.: Entwicklung einer Isomerenspezifischen Analyse für Polychlorierte Naphthaline in Halowaxen und auf Flugaschen. *Diplomarbeit* (1996) Universität Heidelberg
- ¹⁰⁴ Schneider M., Stieglitz L., Will R., Zwick G.: Formation of naphthalenes on fly ash. *Chemosphere*, Special Issue Dioxin 96 (noch nicht publiziert)
- ¹⁰⁵ Addink R., Cnubben P.A.J.P., Olie K.: Formation of polychlorinated dibenzo-p-dioxins/dibenzofurans on fly ash from precursors and carbon model compounds. *Carbon* **33** (1995) 1463-1471

Anhang I: Tabellen

Tabelle 8-1 Konzentrationen (ng/g) an PCBz, PCPh und PCDD/F bei der Umsetzung der Flugasche Göppingen in Ab- und Anwesenheit von gasförmigem Toluol bei 300 °C und Reaktionszeiten von 0 (Blindwert), 1, 3, 4 und 5 Stunden.

	ohne Toluol				Blindwert
	1	3	4	5	
Cl ₂ Bz	13950	17820	11680	2560	400
Cl ₃ Bz	5290	11045	10260	5915	10
Cl ₄ Bz	5820	13280	12410	7075	10
Cl ₅ Bz	3100	6055	4960	3490	15
Cl ₆ Bz	2160	4415	4230	2680	10
Summe PCBz	30320	52615	43540	21720	445
Cl ₂ Ph	50	50	45	35	40
Cl ₃ Ph	110	75	80	80	60
Cl ₄ Ph	230	110	115	115	90
Cl ₅ Ph	100	50	50	55	90
Summe PCPh	490	285	290	285	280
Cl ₄ DD	30	70	60	35	0
Cl ₅ DD	50	120	110	80	0
Cl ₆ DD	115	260	220	135	1
Cl ₇ DD	145	250	230	160	7
Cl ₈ DD	150	230	210	130	27
Summe PCDD	490	930	830	540	36
Cl ₄ DF	255	560	540	360	1
Cl ₅ DF	280	710	690	400	0
Cl ₆ DF	440	1030	970	530	1
Cl ₇ DF	320	700	660	415	2
Cl ₈ DF	230	360	320	240	3
Summe PCDF	1525	3360	3180	1945	8
	mit Toluol				
	1	3	4	5	
Cl ₂ Bz	172280	768800	953050	1312640	
Cl ₃ Bz	37970	212200	237740	30270	
Cl ₄ Bz	4720	31230	44690	2810	
Cl ₅ Bz	1950	11845	17980	14345	
Cl ₆ Bz	710	2680	10415	3065	
Summe PCBz	217630	1026755	1357575	1363130	
Cl ₂ Ph	70	230	50	455	
Cl ₃ Ph	60	85	10	130	
Cl ₄ Ph	40	5	3	40	
Cl ₅ Ph	145	35	130	80	
Summe PCPh	315	355	193	705	
Cl ₄ DD	170	380	315	275	
Cl ₅ DD	200	400	280	190	
Cl ₆ DD	105	130	230	100	
Cl ₇ DD	55	65	130	50	
Cl ₈ DD	50	50	100	20	
Summe PCDD	580	1025	1055	635	
Cl ₄ DF	530	1560	1600	935	
Cl ₅ DF	355	775	505	415	
Cl ₆ DF	340	550	675	315	
Cl ₇ DF	170	155	480	90	
Cl ₈ DF	1	20	40	7	
Summe PCDF	1395	3060	3300	1762	

Tabelle 8-2 Konzentrationen (ng/g) an PCBz, PCPh und PCDD/F bei der Umsetzung von gasförmigem Toluol (86,7 µg/ml) mit der Modellflugasche A (4 % ¹³C-Kohlenstoff). Reaktionszeit: 2 Stunden.

	275 °C	300 °C	350 °C	275 °C	300 °C	350 °C
¹²C₈-PCBz						
Cl ₂	1459005	466700	1038100	110	200	540
Cl ₃	165130	840780	3021400	390	940	2320
Cl ₄	16040	91420	306900	2480	4860	13120
Cl ₅	11320	2900	57300	10060	12780	33240
Cl ₆	16200	20600	19500	13300	10500	40340
Summe	1667695	1422400	4443200	26340	29280	89560
¹³C₈-PCBz						
Cl ₂				9	30	0
Cl ₃				14	120	0
Cl ₄				180	540	90
Cl ₅				730	1210	210
Summe	13740	41790	5730	933	1900	300
¹²C₈-PCPh						
Cl ₂	2160	8430	3680			
Cl ₃	8300	17830	1330			
Cl ₄	2215	12180	570			
Cl ₅	1065	3350	150			
Summe	13740	41790	5730	933	1900	300
¹³C₈-PCPh						
Cl ₂				9	30	0
Cl ₃				14	120	0
Cl ₄				180	540	90
Cl ₅				730	1210	210
Summe	13740	41790	5730	933	1900	300
¹²C₁₂-PCDD						
Cl ₄	70	360	130	0	2	1
Cl ₅	275	1100	220	4	10	3
Cl ₆	460	1220	140	30	70	10
Cl ₇	145	560	50	82	160	15
Cl ₈	95	300	40	44	100	10
Summe	1045	3540	580	160	342	39
¹³C₁₂-PCDD						
Cl ₄				0	2	1
Cl ₅				4	10	3
Cl ₆				30	70	10
Cl ₇				82	160	15
Cl ₈				44	100	10
Summe	1045	3540	580	160	342	39
¹²C₁₂-PCDF						
Cl ₄	160	1060	450	3	15	10
Cl ₅	225	1220	280	18	70	35
Cl ₆	125	830	160	120	330	100
Cl ₇	20	150	35	350	830	110
Cl ₈	3	25	1	780	2160	60
Summe	533	3285	926	1271	3405	315
¹³C₁₂-PCDF						
Cl ₄				3	15	10
Cl ₅				18	70	35
Cl ₆				120	330	100
Cl ₇				350	830	110
Cl ₈				780	2160	60
Summe	533	3285	926	1271	3405	315
¹²C₈/¹³C₈-PCDD						
Cl ₄	10	50	30	10	70	120
Cl ₅	95	220	65	30	120	100
Cl ₆	220	540	80	40	160	90
Cl ₇	90	220	25	10	60	10
Cl ₈	140	340	30	3	20	2
Summe	555	1370	230	93	430	322
¹²C₈/¹³C₈-PCDF						
Cl ₄				10	70	120
Cl ₅				30	120	100
Cl ₆				40	160	90
Cl ₇				10	60	10
Cl ₈				3	20	2
Summe	555	1370	230	93	430	322

Tabelle 8-3 Konzentrationen (ng/g) an PCBz, PCPh und PCDD/F bei der Umsetzung von gasförmigem Benzaldehyd (2784 ng/ml) auf der Modellflugasche B bei 300°C und 1 Stunde Reaktionszeit.

PCBz			
	Gasphase	Feststoff	Summe
Cl ₂	271980	10280	282260
Cl ₃	362070	29850	391920
Cl ₄	19310	2670	21980
Cl ₅	5190	2250	7440
Cl ₆	360	1010	1370
Summe PCBz	658910	46060	704970

PCPh			
	Gasphase	Feststoff	Summe
Cl ₂	200	6190	6390
Cl ₃	240	3790	4030
Cl ₄	70	1390	1460
Cl ₅	0	250	250
Summe PCPh	510	11620	12130

PCDD			
	Gasphase	Feststoff	Summe
Cl ₄	20	120	140
Cl ₅	5	270	275
Cl ₆	10	130	140
Cl ₇	5	50	55
Cl ₈	0	10	10
Summe PCDD	40	580	620

PCDF			
	Gasphase	Feststoff	Summe
Cl ₄	15	45	60
Cl ₅	2	35	37
Cl ₆	0	15	15
Cl ₇	3	3	6
Cl ₈	0	2	2
Summe PCDF	20	100	120

Tabelle 8-4 Konzentrationen (ng/g) an PCBz, PCPh und PCDD/F bei der Umsetzung von gasförmigem Benzaldehyd (1392 ng/ml) mit der Modellflugasche A (4 % ¹³C-Kohlenstoff) bei 300°C und 1 Stunde Reaktionszeit.

	¹² C ₈ -PCBz			¹³ C ₈ -PCBz		
	Gasphase	Feststoff	Summe	Gasphase	Feststoff	Summe
Cl ₂	163420	9630	173050	490	0	490
Cl ₃	158080	12270	170350	820	30	850
Cl ₄	6350	1330	7680	2640	130	2770
Cl ₅	1520	910	2430	6950	1020	7970
Cl ₆	60	240	300	4810	5610	10420
Summe	329430	24380	353810	15710	6790	22500
	¹² C ₈ -PCPh			¹³ C ₈ -PCPh		
	Gasphase	Feststoff	Summe	Gasphase	Feststoff	Summe
Cl ₂	150	2270	2420	0	0	0
Cl ₃	50	1630	1680	0	0	0
Cl ₄	40	1710	1750	0	190	190
Cl ₅	0	490	490	20	1190	1210
Summe	240	6100	6340	20	1380	1400
	¹² C ₁₂ -PCDD			¹³ C ₁₂ -PCDD		
	Gasphase	Feststoff	Summe	Gasphase	Feststoff	Summe
Cl ₄	0	70	70	0	5	5
Cl ₅	0	450	450	0	30	30
Cl ₆	0	420	420	0	140	140
Cl ₇	0	210	210	0	510	510
Cl ₈	0	50	50	0	120	120
Summe	0	1200	1200	0	805	805
	¹² C ₁₂ -PCDF			¹³ C ₁₂ -PCDF		
	Gasphase	Feststoff	Summe	Gasphase	Feststoff	Summe
Cl ₄	0	30	30	0	20	20
Cl ₅	0	20	20	0	100	100
Cl ₆	0	10	10	0	360	360
Cl ₇	0	4	4	0	990	990
Cl ₈	0	1	1	0	3770	3770
Summe	0	65	65	0	5240	5240
	¹² C ₈ / ¹³ C ₈ -PCDD			¹² C ₈ / ¹³ C ₈ -PCDF		
	Gasphase	Feststoff	Summe	Gasphase	Feststoff	Summe
Cl ₄	0	20	20	0	30	30
Cl ₅	0	80	80	0	40	40
Cl ₆	0	300	300	0	50	50
Cl ₇	0	290	290	0	20	20
Cl ₈	0	190	190	0	5	5
Summe	0	880	880	0	145	145

Tabelle 8-5 Konzentrationen (ng/g) an PCBz, PCPh und PCDD/F bei der Umsetzung von gasförmigem Benzol (623 ng/ml) mit der Modellflugasche A (4 % ¹³C-Kohlenstoff) bei 300°C und 1 Stunde Reaktionszeit.

	¹² C ₆ -PCBz			¹³ C ₆ -PCBz		
	Gasphase	Feststoff	Summe	Gasphase	Feststoff	Summe
Cl ₂	360	170	530	70	0	70
Cl ₃	600	280	880	140	65	205
Cl ₄	220	250	470	550	460	1010
Cl ₅	170	200	370	650	3590	4240
Cl ₆	20	360	380	810	10940	11750
Summe	1370	1260	2630	2220	15055	17275
	¹² C ₆ -PCPh			¹³ C ₆ -PCPh		
	Gasphase	Feststoff	Summe	Gasphase	Feststoff	Summe
Cl ₂	115	40	155	0	0	0
Cl ₃	0	130	130	0	0	0
Cl ₄	0	0	0	0	150	150
Cl ₅	0	0	0	0	440	440
Summe	115	170	285	0	590	590
	¹² C ₁₂ -PCDD			¹³ C ₁₂ -PCDD		
	Gasphase	Feststoff	Summe	Gasphase	Feststoff	Summe
Cl ₄	1	0	1	0	2	2
Cl ₅	10	1	11	0	8	8
Cl ₆	40	2	42	2	50	52
Cl ₇	9	2	11	3	360	363
Cl ₈	10	10	20	0	1120	1120
Summe	70	15	85	5	1540	1645
	¹² C ₁₂ -PCDF			¹³ C ₁₂ -PCDF		
	Gasphase	Feststoff	Summe	Gasphase	Feststoff	Summe
Cl ₄	0	5	5	0	5	5
Cl ₅	0	10	10	0	30	30
Cl ₆	0	15	15	5	200	205
Cl ₇	0	5	5	5	600	605
Cl ₈	5	5	10	20	3360	3380
Summe	5	40	45	30	4195	4225
	¹² C ₆ / ¹³ C ₆ -PCDD			¹² C ₆ / ¹³ C ₆ -PCDF		
	Gasphase	Feststoff	Summe	Gasphase	Feststoff	Summe
Cl ₄	0	5	5	0	2	2
Cl ₅	0	5	5	0	3	3
Cl ₆	2	30	32	0	10	10
Cl ₇	1	30	31	0	5	5
Cl ₈	2	75	77	0	10	10
Summe	5	145	150	0	30	30

Tabelle 8-6 Konzentrationen (ng/g) an PCBz, PCPh und PCDD/F bei der Umsetzung von gasförmigem 2-Chlorphenol (115 ng/ml) mit der Modellflugasche A (4 % ^{13}C -Kohlenstoff) bei 300°C und 1 Stunde Reaktionszeit.

	$^{12}\text{C}_6$ -PCBz			$^{13}\text{C}_6$ -PCBz		
	Gasphase	Feststoff	Summe	Gasphase	Feststoff	Summe
Cl ₂	240	330	570	60	80	140
Cl ₃	550	740	1290	120	150	270
Cl ₄	300	450	750	7065	730	7795
Cl ₅	100	420	520	800	3670	4470
Cl ₆	40	380	420	1220	9770	10990
Summe	1230	2320	3550	9265	14400	23665
	$^{12}\text{C}_6$ -PCPh			$^{13}\text{C}_6$ -PCPh		
	Gasphase	Feststoff	Summe	Gasphase	Feststoff	Summe
Cl ₂	1170	210	1380	0	0	0
Cl ₃	140	500	640	0	0	0
Cl ₄	0	50	50	0	130	130
Cl ₅	0	80	80	0	610	610
Summe	1310	840	2150	0	740	740
	$^{12}\text{C}_{12}$ -PCDD			$^{13}\text{C}_{12}$ -PCDD		
	Gasphase	Feststoff	Summe	Gasphase	Feststoff	Summe
Cl ₄	0	80	80	0	0	0
Cl ₅	0	290	290	0	10	10
Cl ₆	1	820	821	1	95	96
Cl ₇	0	70	70	5	450	455
Cl ₈	0	90	90	9	1210	1219
Summe	1	1350	1351	15	1765	1780
	$^{12}\text{C}_{12}$ -PCDF			$^{13}\text{C}_{12}$ -PCDF		
	Gasphase	Feststoff	Summe	Gasphase	Feststoff	Summe
Cl ₄	0	5	5	0	10	10
Cl ₅	0	10	10	0	40	40
Cl ₆	0	20	20	5	320	325
Cl ₇	0	5	5	10	1050	1060
Cl ₈	0	5	5	10	3840	3850
Summe	0	45	45	25	5260	5285
	$^{12}\text{C}_6/^{13}\text{C}_6$ -PCDD			$^{12}\text{C}_6/^{13}\text{C}_6$ -PCDF		
	Gasphase	Feststoff	Summe	Gasphase	Feststoff	Summe
Cl ₄	0	0	0	0	1	1
Cl ₅	0	10	10	0	1	1
Cl ₆	0	80	80	0	8	8
Cl ₇	0	30	30	0	5	5
Cl ₈	0	60	60	0	10	10
Summe	0	180	180	0	25	25

Tabelle 8-7 Konzentrationen (ng/g) an PCBz, PCPh und PCDD/F bei der Umsetzung von gasförmigem Naphthalin (1012 ng/ml) mit der Modellflugasche B bei 300°C und 1 Stunde Reaktionszeit.

PCBz			
	Gasphase	Feststoff	Summe
Cl ₂	3150	400	3550
Cl ₃	12080	3420	15500
Cl ₄	6320	3350	9670
Cl ₅	3060	610	3670
Cl ₆	60	160	220
Summe	24670	7940	32610

PCPh			
	Gasphase	Feststoff	Summe
Cl ₂	100	310	410
Cl ₃	0	240	240
Cl ₄	0	90	90
Cl ₅	0	80	80
Summe	100	720	820

PCDD			
	Gasphase	Feststoff	Summe
Cl ₄	0	0	0
Cl ₅	0	0	0
Cl ₆	0	0	0
Cl ₇	0	0	0
Cl ₈	0	0	0
Summe	0	0	0

PCDF			
	Gasphase	Feststoff	Summe
Cl ₄	8	0	8
Cl ₅	0	0	0
Cl ₆	12	0	12
Cl ₇	0	0	0
Cl ₈	0	0	0
Summe	20	0	20

PCCN			
	Gasphase	Feststoff	Summe
Cl ₁	48890	2100	50990
Cl ₂	28140	8340	36480
Cl ₃	6250	3910	10160
Cl ₄	880	1570	2450
Cl ₅	0	310	310
Cl ₆	0	60	60
Cl ₇	0	0	0
Cl ₈	0	0	0
Summe	84160	16290	100450

Tabelle 8-8 Konzentrationen (ng/g) an PCBz, PCPh und PCDD/F bei der Umsetzung von gasförmigem Fluoren (2246 ng/ml) mit der Modellflugasche A (4 % ¹³C-Kohlenstoff) bei 300°C und 1 Stunde Reaktionszeit.

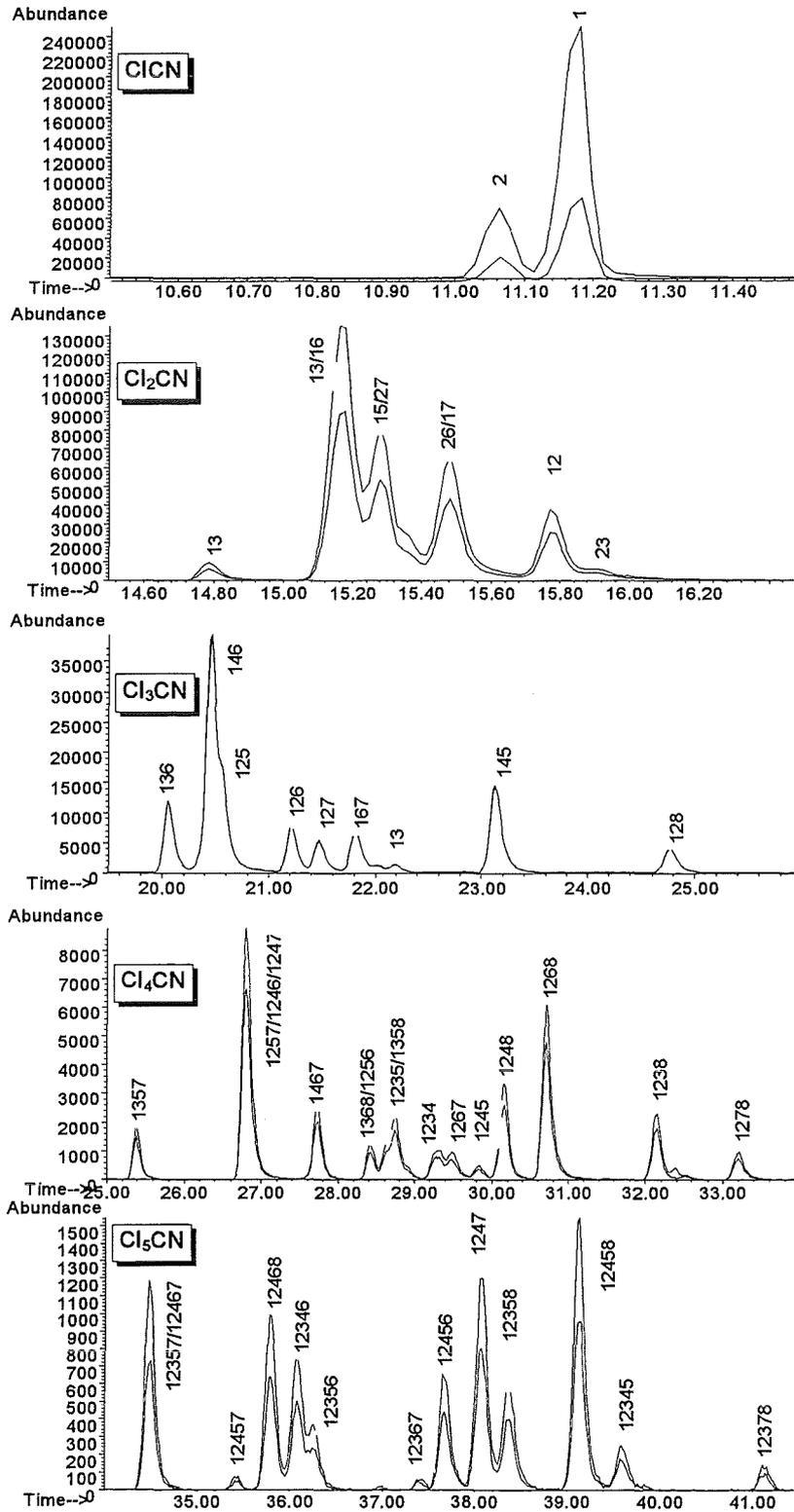
	¹² C ₆ -PCBz			¹³ C ₆ -PCBz		
	Gasphase	Feststoff	Summe	Gasphase	Feststoff	Summe
Cl ₂	3180	860510	863690	360	110	470
Cl ₃	10800	2970	13770	1060	200	1260
Cl ₄	5410	2020	7430	2730	670	3400
Cl ₅	2220	1300	3520	3920	1770	5690
Cl ₆	370	470	840	7810	10520	18330
Summe	21980	867270	889260	15880	13270	29150
	¹² C ₆ -PCPh			¹³ C ₆ -PCPh		
	Gasphase	Feststoff	Summe	Gasphase	Feststoff	Summe
Cl ₂	0	0	0	0	0	0
Cl ₃	0	100	100	0	0	0
Cl ₄	0	70	70	0	250	250
Cl ₅	0	50	50	0	1100	1100
Summe	0	220	220	0	1350	1350
	¹² C ₁₂ -PCDD			¹³ C ₁₂ -PCDD		
	Gasphase	Feststoff	Summe	Gasphase	Feststoff	Summe
Cl	0	0	0	0	0	0
Cl ₂	0	0	0	0	0	0
Cl ₃	30	0	30	0	0	0
Cl ₄	0	1	1	0	0	0
Cl ₅	2	10	12	0	25	25
Cl ₆	1	15	16	5	110	115
Cl ₇	1	5	6	10	400	410
Cl ₈	0	5	5	20	1060	1080
Summe	34	36	70	35	1595	1630
	¹² C ₁₂ -PCDF			¹³ C ₁₂ -PCDF		
	Gasphase	Feststoff	Summe	Gasphase	Feststoff	Summe
Cl	230	100	330	0	0	0
Cl ₂	370	570	940	0	0	0
Cl ₃	170	1680	1850	0	0	0
Cl ₄	70	2320	2390	5	30	35
Cl ₅	10	670	680	5	100	105
Cl ₆	1	50	51	10	420	430
Cl ₇	2	10	12	30	1080	1110
Cl ₈	7	0	7	60	2980	3040
Summe	860	5400	6260	110	4610	4720
	¹² C ₆ / ¹³ C ₆ -PCDD			¹² C ₆ / ¹³ C ₆ -PCDF		
	Gasphase	Feststoff	Summe	Gasphase	Feststoff	Summe
Cl	0	0	0	0	0	0
Cl ₂	0	0	0	0	0	0
Cl ₃	0	0	0	0	0	0
Cl ₄	0	3	3	2	20	22
Cl ₅	1	7	8	1	15	16
Cl ₆	2	40	42	1	20	21
Cl ₇	1	30	31	1	15	16
Cl ₈	1	30	31	0	5	5
Summe	5	110	115	5	75	80

Tabelle 8-9 Konzentrationen (ng/g) an PCBz, PCPh und PCDD/F bei der Umsetzung von gasförmigem n-Hexan (1181 ng/ml) mit der Modellflugasche A (4 % ¹³C-Kohlenstoff) bei 300°C und 1 Stunde Reaktionszeit.

	¹² C ₆ -PCBz			¹³ C ₆ -PCBz		
	Gasphase	Feststoff	Summe	Gasphase	Feststoff	Summe
Cl ₂	900	160	1060	290	0	290
Cl ₃	960	65	1025	660	40	700
Cl ₄	190	60	250	1500	220	1720
Cl ₅	180	100	280	3140	1620	4760
Cl ₆	30	75	105	2200	4600	6800
Summe	2260	460	2720	7790	6480	14270
	¹² C ₆ -PCPh			¹³ C ₆ -PCPh		
	Gasphase	Feststoff	Summe	Gasphase	Feststoff	Summe
Cl ₂	0	130	130	0	0	0
Cl ₃	0	40	40	0	0	0
Cl ₄	0	20	20	0	160	160
Cl ₅	0	20	20	0	780	780
Summe	0	210	210	0	940	940
	¹² C ₁₂ -PCDD			¹³ C ₁₂ -PCDD		
	Gasphase	Feststoff	Summe	Gasphase	Feststoff	Summe
Cl	0	0	0	0	0	0
Cl ₂	0	0	0	0	0	0
Cl ₃	0	0	0	0	0	0
Cl ₄	0	1	1	0	5	5
Cl ₅	0	5	5	0	25	25
Cl ₆	0	5	5	0	100	100
Cl ₇	0	2	2	0	470	470
Cl ₈	0	2	2	0	180	180
Summe	0	15	15	0	780	780
	¹² C ₁₂ -PCDF			¹³ C ₁₂ -PCDF		
	Gasphase	Feststoff	Summe	Gasphase	Feststoff	Summe
Cl	0	0	0	0	0	0
Cl ₂	0	0	0	0	0	0
Cl ₃	0	0	0	0	0	0
Cl ₄	0	20	20	0	30	30
Cl ₅	0	10	10	0	100	100
Cl ₆	0	10	10	0	420	420
Cl ₇	0	3	3	0	1110	1110
Cl ₈	0	2	2	0	6770	6770
Summe	0	45	45	0	8430	8430
	¹² C ₆ / ¹³ C ₆ -PCDD			¹² C ₆ / ¹³ C ₆ -PCDF		
	Gasphase	Feststoff	Summe	Gasphase	Feststoff	Summe
Cl	0	0	0	0	0	0
Cl ₂	0	0	0	0	0	0
Cl ₃	0	0	0	0	0	0
Cl ₄	0	5	5	0	30	30
Cl ₅	0	10	10	0	20	20
Cl ₆	0	20	20	0	20	20
Cl ₇	0	15	15	0	10	10
Cl ₈	0	30	30	0	10	10
Summe	0	80	80	0	90	90

Anhang II: Chromatogramme

Abb. 8-1 Chromatogramme und Zuordnung der PCN-Isomere bei der Umsetzung von Naphthalin auf der Modellflugasche B bei 300°C und 1 Stunde Reaktionszeit.



Anhang III: Abkürzungen

Cl ₂ Bz	Dichlorbenzol
Cl ₃ CN	Trichlornaphthalin
Cl ₄ DD	Tetrachlordibenzodioxin
Cl ₅ DF	Pentachlordibenzofuran
Cl ₆ Ph	Hexachlorphenol
FAGP	Flugasche der Müllverbrennungsanlage Göppingen
FID	Flammenionisationsdetektor
GC	Gaschromatographie
HRGC	High Resolution Gaschromatography
LRGC	Low Resolution Gaschromatography
min	Minuten
MS	Massenspektrometrie
MSD	massenselektiver Detektor
MVA	Müllverbrennungsanlage
ng	Nanogram
n. g.	nicht gebildet
nmol	Nanomol
n. u.	nicht untersucht
PAK	Polycyclische aromatische Kohlenwasserstoffe
PCBz	Polychlorierte Benzole
PCDD	Polychlorierte Dibenzo-p-dioxine
PCDF	Polychlorierte Dibenzofurane
PCN	Polychlorierte Naphthaline
PCPh	Polychlorierte Phenole
µl	Mikroliter
h	Stunden