

Fallbeispiele

Auftreten von PCDD/PCDF in Brandfällen

¹Mark Lindert, ²Heidelore Fiedler

¹Umweltamt der Stadt Düsseldorf, Brinckmannstraße 7, D-40225 Düsseldorf

²Universität Bayreuth, Ökologische Chemie und Geochemie, D-95400 Bayreuth

Korrespondenzautor: Dr. Mark Lindert

Zusammenfassung

In den vergangenen Jahren wurden bei verschiedenen Bränden polychlorierte Dibenz-*p*-dioxine und -furane (PCDD/PCDF) im Brandruß in einem Ausmaß vorgefunden, das eine aufwendige Sanierung der betroffenen Gebäude notwendig machte. In diesen Fällen waren Dioxin-Vorläuferverbindungen, wie polychlorierte Biphenyle (PCB), oder größere Mengen anderer potentieller Vorläuferverbindungen, z.B. PVC-Kabelhüllen, in der Brandlast vorhanden. Abhängig von den Brandbedingungen und Ausgangsmaterialien variierten Konzentration und Kongenerenverteilung der PCDD/PCDF im Ruß. Diese Analysenwerte aus verschiedenen Bränden werden gegenübergestellt und mit Laboraten verglichen. Mittels hierarchischer Clusteranalyse konnte die Interpretation der Meßdaten gestützt werden und u.a. zeigte sich, daß die Belastung des Brandrußes des Düsseldorfer Flughafenbrandes mit PCDD/PCDF das Ergebnis einer Mischbelastung darstellt, das im wesentlichen durch PCB und PVC hervorgerufen wurde.

Schlagwörter: Brände, Dioxine; Clusteranalyse, Brandruß; Dioxine; Flughafenbrand, Dioxine; PAK; PCB; PCDD; PCDF; polychlorierte Biphenyle (PCB); polychlorierte Dibenzofurane (PCDF); polychlorierte Dibenz-*p*-dioxine (PCDD); polycyclische aromatische Kohlenwasserstoffe (PAK); PVC, Kabelhüllen

Abstract

Occurrence of PCDD/PCDF in Accidental Fires

Over the last years, polychlorinated dibenzo-*p*-dioxins and dibenzofurans (PCDD/PCDF) have been identified in the soot of various accidental fires at concentrations which have made an extensive reconstruction of the buildings necessary. In these cases, dioxin precursors like polychlorinated biphenyls (PCB) or large amounts of other halogenated organic compounds like PVC cable coatings were involved. Dependent on the circumstances of the fire and the materials burnt, the levels of contamination and the congener pattern of the PCDD/PCDF in the soot were different. The analytical results from various accidental fires were evaluated and compared with laboratory data. A hierarchical cluster analysis supports the interpretation of the data and shows that the contamination of the soot from the fire in the Düsseldorf Airport in April 1996 was a mixed contamination primarily caused by PCB and PVC.

Keywords: Airport fires, dioxins; cluster analysis, soot; dioxins; fires, dioxins; PAH; PCB; PCDD; PCDF; polychlorinated biphenyls (PCB); polychlorinated dibenzofurans (PCDF); polychlorinated dibenzo-*p*-dioxins (PCDD); polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH); PVC, cable coatings

1 Einleitung

Polychlorierte Dibenz-*p*-dioxine und Dibenzofurane (PCDD/PCDF) sind unerwünschte Nebenprodukte einer Vielzahl von Verbrennungsprozessen. Im Bereich der Müllverbrennung z.B. ist die Bildung von PCDD/PCDF in zahlreichen Labor- und großtechnischen Untersuchungen studiert und publiziert worden [1,2]. Die Gegenwart von PCDD/PCDF in Brandunfällen ist zwar seit langem bekannt und es liegen Untersuchungsergebnisse vor, die aber größtenteils nicht in der wissenschaftlichen Literatur veröffentlicht wurden. In diesem Beitrag werden die Ergebnisse der Dioxinmessungen, die nach dem Flughafenbrand in Düsseldorf am 11. April 1996 durchgeführt wurden, dargestellt und ausgewertet. Um einen Überblick darüber zu erhalten, unter wel-

chen Bedingungen möglicherweise erhöhte PCDD/PCDF-Konzentrationen anzutreffen sind, werden diese Meßergebnisse mit denen einer Reihe von anderen Realbränden und mit Ergebnissen aus Laboruntersuchungen, die unter definierten Bedingungen erhalten wurden, verglichen. Letztendlich werden auch andere Kontaminanten, wie polycyclische aromatische Kohlenwasserstoffe (PAK), insbesondere Benzo(a)pyren (BaP) und polychlorierte Biphenyle (PCB) sowie die Kontaminationshöhe mit einbezogen und die Ergebnisse in Relation zu den gegenwärtig anzuwendenden Verordnungen und Richtlinien gesetzt. Eine solche Bewertung ist notwendig, da im Falle deutlich erhöhter Konzentrationen in den Brandrückständen weitergehende Arbeitsschutzmaßnahmen für das mit der Entsorgung beschäftigte Personal einzuhalten sind und die entstandenen Abfälle oftmals be-

sonders überwachungsbedürftig sind. Alles zusammen führt zu Sanierungskosten, die deutlich höher ausfallen als bei "normalen" Bränden.

2 Brandfälle und Auswertungsmethoden

Für den Ablauf eines Brandunfalles gilt allgemein, daß bei einem Vollbrand mit ausreichender Sauerstoffzufuhr damit zu rechnen ist, daß der Verbrennungsprozeß vollständig abläuft, d.h. als Hauptprodukte Kohlendioxid (CO₂) und Wasser (H₂O) und im Falle des Vorhandenseins von Chlor in der Brandlast auch Chlorwasserstoffgas bzw. Salzsäure (HCl) entstehen. Die Bildung von kondensierten Brandfolgeprodukten findet kaum statt. Im Gegensatz hierzu stehen die sog. Schwelbrände, das sind Brände unter Sauerstoffmangelbedingungen, die durch intensive Ruß- und Rauchkondensatverschmutzungen und damit auch durch Schadstoffbildung in erhöhtem Ausmaß gekennzeichnet sind. Die im Verbrennungsprozeß erzeugten Brandfolgeprodukte sind nach Art und Menge entscheidend bestimmt durch das Brandgut und die Abbrandbedingungen (Vollbrand vs. Schwelbrand) [3].

2.1 Untersuchte Brandfälle

Probenahmen und Analysen wurden bei den in diesem Beitrag beschriebenen Brandfällen von spezialisierten und zertifizierten Laboratorien durchgeführt. Die Analysen auf PAK und PCB erfolgten nach Standardmethoden. Die Dioxinanalytik umfaßte Soxhletextraktion und mehrstufige Säulenchromatographie zur Abtrennung der Analyten. Auftrennung und Identifizierung der PCDD/PCDF-Kongenerere erfolgte mittels hochauflösender Gaschromatographie über zwei Säulen und interner Standards (¹³C₁₂-markiert) und hochauflösender Massenspektroskopie. Die Ergebnisse der kongenerenspezifischen Analysen der nachfolgend aufgeführten Brandfälle sind in Tabelle 1 zusammengestellt.

2.1.1 Flughafen, Düsseldorf

Der Brand am 11. April 1996 am Flughafen Düsseldorf wurde durch Schweißarbeiten verursacht und breitete sich vor allem in einer abgehängten Zwischendecke des Flughafen-Hauptgebäudes aus. Primäre Brandlast waren Polystyrol-Schaumplatten, des weiteren war eine größere Menge PVC-ummantelter Kabel beteiligt [4]. PCB-haltige Kondensatoren von Langfeldleuchten verbrannten ebenfalls mit. Die PCDD/PCDF-Flächenbelastungen erreichten eine Maximalbelastung von 334 ng I-TEQ/m². Vermutlich u.a. durch die Anwesenheit des Flammschutzmittels Hexabromcyclododecan in den Polystyrol-Platten entstanden weiterhin polybromierte Dibenzofurane sowie gemischthalogenierte Dibenzo-*p*-dioxine und Dibenzofurane (PXDD/PXDF) mit Konzentrationen im Ruß um 0,9 mg/kg.

2.1.2 U-Bahnhof Heinrich-Heine-Allee, Düsseldorf

Im Oktober 1991 kam es im U-Bahnhof Heinrich-Heine-Allee in der Düsseldorfer Altstadt zu einem Kabelbrand, wobei die Zersetzung der PVC-Kabelummantelungen u.a. zur Bildung von PCDD/PCDF in nicht unerheblichen Mengen führte. Die Belastung des Brandrußes mit PCDD/PCDF überstieg den Sanierungsrichtwert von 10 ng/m² bis um den Faktor 5, so daß der Bahnhof zeitweise stillgelegt werden mußte. Für die Sanierungsarbeiten wurde der engere Brandbereich eingehaust, die Arbeiten erfolgten unter Vollschutz, was zu erheblichen Kosten führte. Die entstandene Salzsäure führte zu Korrosionsschäden, z.B. an Fahrstühlen, Rolltreppen und Lüftungen, die ebenfalls aufwendig saniert werden mußten.

2.1.3 Kunstmuseum, Düsseldorf

Der Brand einer Videoinstallation im Düsseldorfer Kunstmuseum im September 1993 verursachte, durch die Zersetzung von halogenierten Flammschutzmitteln und PVC, PCDD/PCDF-Belastungen im Ruß bis zu 180 ng TEQ/m². Die Anwesenheit bromierter Flammschutzmittel führte weiterhin zur Bildung größerer Mengen polybromierter Dibenzofurane (PBDF), die im Ruß in Konzentrationen von ca. 50 mg/kg vorlagen. Für die Sanierung mußte deshalb bis zum Mai 1994 ein Schwarz-Weiß-Bereich eingerichtet werden. Die beim Brand entstandene Salzsäure schädigte u.a. eine Fahrstuhlanlage so nachhaltig, daß ein Kompletttausch notwendig war.

2.1.4 Klinikum, Aachen

Bei einem Brand in einem Versorgungsschacht des Aachener Klinikums im April 1995 verbrannten PVC-ummantelte Kabel. Im Brandruß traten PCDD/PCDF-Flächenbelastungen bis zu 358 ng I-TEQ/m² auf [5].

2.1.5 Gesamtschule Kikweg, Düsseldorf

Nach dem Brand in einem Werkraum der Schule im Februar 1996, u.a. unter Beteiligung von PVC-Bodenbelägen, entstanden PCDD/PCDF-Flächenbelastungen bis 80 ng TEQ/m².

2.1.6 Brand einer Kindertagesstätte, Maintal (Raum Frankfurt/Main)

Nach einem Brand in einem Kindergarten am 14. Mai 1990, der vermutlich durch Brandstiftung verursacht wurde, fand man PCDD/PCDF-Konzentrationen im Ruß bis zu 45 g I-TEQ/kg (entsprechend 15.000 ng I-TEQ/m²) [6]. Die Brandlast bestand u.a. aus PVC-Fußbodenbelägen, Holzeinrichtungsgegenständen, dem Dachstuhl (aus Holz) sowie Teppichen und Gardinen. Darüber hinaus "verbrannten" auch Zimmerwände, die mit PCP-haltigen Farben gestrichen

Tabelle 1: PCDD/PCDF-Kongenerer und -Homologe: Analysen nach verschiedenen Brandfällen, Vergleichsanalysen. Alle Konzentrationen in (µg/kg)

	Flughafen - Rußproben						U-Bahn - Rußproben		Kunstmuseum - Rußproben		Klinikum Aachen Ruß	Labor, Kabel Ruß A	Labor, PVC Ruß B	MVA D'dorf Filterstaub	
	A	B	C	D	E	F	Querschn	A	B	A	B	A	B		
2378 TCDD	9,1	8	5,2	0,3	0,3	3,8	2,5	0,6	0,03	1,7	2	0,001	0,4	1,4	0,12
12378 PeCDD	13,8	12,4	8,7	1	0,9	4,5	4,8	1,22	0,1	5,6	6,7	0,003	4,1	6,3	0,49
123478 HxCDD	9	6,7	4,4	0,8	0,5	2,8	2,8	1,29	0,03	2,9	4,6	0,002	8	4	0,26
123678 HxCDD	26,3	16,7	11	1,9	1,5	7,7	6	1,38	0,05	3,9	5,7	0,006	14,5	4,2	0,34
123789 HxCDD	20,2	14,5	10,4	1,7	1,2	6,8	7,4	1,52	0,07	4	4,8	0,005	11,2	5,2	0,41
1234678 HpCDD	165,2	107,6	70,4	13,2	8,3	45	41,6	5,52	0,4	25,4	39,9	0,026	138,5	16,2	2,59
OctaCDD	262,9	183,6	93,1	24,9	10,9	74,9	73	9,9	0,9	45	58	0,05	267	10	7,2
2378 TCDF	119,7	172,8	131,1	4,9	13,5	74,9	53,1	6,56	0,29	32	42,2	0,018	4	13	0,58
12378 (13469) PeCDF	41,9	50,8	41	3,9	4,2	22,9	19,6	11,87	0,55	44,5	73,2	0,016	39	54	1,75
23478 PeCDF	138,5	147,3	91,5	6,5	6,6	40,8	45,9	8,28	0,41	87,6	104,7	0,016	35,4	35,9	0,98
123478 HxCDF	69,1	75,5	60,6	5,6	4,5	24,9	28	10,33	0,44	159,9	200,3	0,026	64,8	57,3	1,47
123678 HxCDF	25,6	31,9	24,4	3,3	1,6	9,7	9,9	8,57	0,39	127,9	177,2	0,018	51,8	52,1	1,5
123789 HxCDF	2	2,5	1,7	0,3	0,1	0,7	1,3	0,58	0,04	11	39,8	0,003	7,6	3,9	0,15
234678 HxCDF	47,7	57,9	44	5	2,7	18,8	20	5,89	0,39	93,8	128,3	0,018	79,3	26,8	0,67
1234678 HpCDF	77,6	74,2	72,7	10,1	4,4	27,7	30,3	16,72	0,91	389,6	564,1	0,073	280,8	95,4	2,84
1234789 HpCDF	10,3	12,4	10,6	1,5	0,6	4,4	5,8	1,73	0,1	38,8	55,9	0,015	29,5	7,9	0,19
OctaCDF	52,1	46,1	38,5	5	2,3	16,4	23	7,5	0,5	349	506	0,05	154	16	0,7
Summe TCDD	178	130	188	23	12,7	57,7	56	27	1,8	13	18	0,09	19	34	1,6
Summe PeCDD	230	93	175	51	19,2	62,7	67	26	1,8	31	53	0,1	65	52	3
Summe HxCDD	301	167	159	45	20,2	80,3	94	23	0,9	41	53	0,11	144	50	3,8
Summe HpCDD	312	201	137	28	16	81	84	11	0,8	45	72	0,05	237	30	4,7
OctaCDD	263	184	93	25	10,9	74,9	73	10	0,9	45	58	0,05	267	10	7,2
Summe TCDF	744	835	1173	62	114	428,4	485	209	11,4	1812	3096	0,34	376	473	13,5
Summe PeCDF	639	861	603	57	45,2	262,8	268	138	7,1	3460	3934	0,34	587	589	16,9
Summe HxCDF	331	312	314	38	22,4	87,6	167	71	3,7	2787	3307	0,29	640	388	10,4
Summe HpCDF	137	135	123	17	7,4	46,9	46	24	1,4	714	1057	0,14	405	130	3,7
OctaCDF	52	46	39	5	2,3	16,4	23	8	0,5	349	506	0,05	154	16	0,7
I-TEQ	122	130	88	6,9	7	43,1	42,6	9,8	0,5	99	129	0,022	51	43	1,5
Summe PCDD/PCDF GeistofVO	1091	1020,9	719,3	89,9	64,1	386,6	375,7	99,5	5,6	1422,6	2013,4	0,354	1189,9	409,6	22,2

Erläuterung:
 Flughafen: Brand am Düsseldorfer Flughafen, 11.4.1996
 U-Bahn: (Kabel) Brand in der U-Bahn-Station Heinrich-Heine-Allee, Düsseldorf, 20.10.1991
 Kunstmuseum: Brand (Videoinstallation) Kunstmuseum Düsseldorf, 11.9.1993
 Klinikum: (Kabel) Brand im Aachener Klinikum, April 1995 (Probe aus dem Randbereich der Verrufung)
 Labor (PVC-Kabel, Hart-PVC-Pulver): THEISEN et al.: Untersuchung der möglichen Umweltgefährdung beim Brand von Kunststoffen. Studie im Auftrag des Umweltbundesamtes, 1991 [11]
 MVA: Filterstaub MVA Düsseldorf

waren. Zur Sanierung wurden alle verbrannten und angekohnten Teile entfernt sowie Fußboden und Verputz abgeschlagen bzw. mit Sandstrahl behandelt, bis der Sanierungszielwert von 10 ng TEQ/m² für Oberflächen unterschritten war [7]. Die Sanierungsrückstände – 36 m³ verbrannten Holzes und Dachsparren sowie 28 m³ unverbrannten Holzes, Fußbodenbeläge, Wischtücher, usw., sowie 900 l mit Reinigungsflüssigkeiten und Rückständen vom Sandstrahlen – mußten aufwendig in einer Sonderabfalldeponie entsorgt werden. Die Kindertagesstätte wurde im März 1993 wiedereröffnet.

2.2 Hierarchische Clusteranalyse

Um die Homologen- und Kongenerenmuster der Proben miteinander zu vergleichen, wurde die Methode der hierarchischen Clusteranalyse angewendet. Ein Vorteil der Clusteranalyse ist, daß die Auswertung unabhängig von den Konzentrationshöhen erfolgt: Es werden Verhältnisse miteinander verglichen. Die hierarchische Clusteranalyse ist in der Vergangenheit bereits erfolgreich zur Quellenidentifizierung und zur Abgrenzung von Proben gegeneinander angewendet worden [8,9].

Die Clusteranalyse wurde mit dem Programm SPSS für Windows, Version 6.1, durchgeführt. Die Auswertung der Datensätze erfolgte nach der Ward-Methode, bei der die Summe der Quadrate für je zwei beliebige Cluster, die bei jedem Fusionsschritt erzeugt werden, minimiert werden. Die Ward-Methode wird im allgemeinen als sehr effektiv betrachtet und vielfach angewendet, obwohl sie zur Bildung von Clustern kleiner Größe neigt.

Für den in Tabelle 2 aufgeführten Datensatz wurden zur Auswertung zwei Methoden angewendet: Die erste Methode betrachtet das Verhältnis der Homologenkonzentrationen zur Gesamtsumme der PCDD/PCDF, mathematisch ausgedrückt:

$$\frac{Cl_4DD}{PCDD+PCDF}, \dots, \frac{Cl_8DD}{PCDD+PCDF}, \frac{Cl_4DF}{PCDD+PCDF}, \dots, \frac{Cl_8DF}{PCDD+PCDF}$$

Insgesamt wird eine Probe durch zehn Verhältnisse charakterisiert. Das Ergebnis unter Einbeziehung der Proben 1 - 30 ist in dem Dendrogramm in **Abbildung 3** (→ S. 45) dargestellt.

Die zweite Methode berechnet den Beitrag jedes einzelnen 2,3,7,8-substituierten Kongeners zum Gesamt-I-TEQ [10]. Diese Methode hat zwei Vorteile: Einerseits trägt sie dem toxischen Potential einer Probe Rechnung, da nicht die Absolutkonzentrationen berücksichtigt werden, sondern die Konzentration eines jeden Kongeners mit seinem I-TEF multipliziert wird; zum anderen werden die analytischen Ungenauigkeiten, wie sie insbesondere bei der Quantifizierung der hochchlorierten Kongenere (vor allem Cl₄DD, das normalerweise in vielen Proben dominiert) durch Multiplikation mit niedrigen TEFs "geglättet". Mathematisch formuliert ergibt sich:

$$\frac{2,3,7,8-Cl_4DD \cdot I-TEF}{TEQ}, \dots, \frac{Cl_4DDI-TEF}{TEQ}, \frac{2,3,7,8-Cl_4DF \cdot I-TEF}{TEQ}, \dots, \frac{Cl_4DFI-TEF}{TEQ}$$

Insgesamt wird eine Probe durch 17 Verhältnisse charakterisiert. Dendrogramme, die auf Berechnungen nach der zweiten Methode basieren, finden sich in **Abbildung 4** (→ S. 46).

In den Dendrogrammen werden die Ähnlichkeiten der Proben zueinander auf einer relativen Skala von 1 bis 25 verglichen. Hierbei werden Proben, die sich sehr ähnlich sind, zu Clustern vereint, die wiederum über Längsbalken miteinander verbunden werden. Dabei bedeuten kurze Abstände große Ähnlichkeiten und große Abstände, daß sich die Proben sehr unähnlich sind. Am oberen und am unteren Ende der Dendrogramme stehen jeweils die Proben, die sich am wenigsten ähnlich sind.

Zur Auswertung wurden die in Tabelle 2 angegebenen Proben herangezogen. Für die Proben 1 - 30 lagen vollständige Dioxinanalysen vor, während für die Probe 31 (= Kondensatoröl) lediglich die Konzentrationen der 17 2,3,7,8-substituierten Kongenere gemessen wurden. Probe 15 ist eine Flugascheprobe der Müllverbrennungsanlage Düsseldorf. Diese und andere Proben wurden in die Auswertung miteinbezogen, um die Robustheit der Clusteranalyse zu testen und zu ermitteln, inwieweit Dioxinproben aus unterschiedlichen Verbrennungsprozessen ähnliche oder eher unähnliche Dioxin- und Furanmuster generieren. Die dunkel unterlegten Proben (Nrn. 1-7, 16, 20, 31) stammen aus dem Flughafenbrand (das Material der Probe 21 war nicht am Brand beteiligt), die übrigen Analysenwerte stammen aus eigenen Datenbeständen (Stadt Düsseldorf, Nrn. 8-12, 15, 17) bzw. sind der Literatur entnommen wurden [6, 11-13].

3 Ergebnisse

3.1 Ergebnisse der chemischen Analysen

3.1.1 Rußproben vom Brand im Flughafen Düsseldorf – Vergleich mit Richt- und Grenzwerten

Tabelle 3 zeigt Meßergebnisse für die flächen- bzw. massenbezogene Belastung des Brandrußes im Düsseldorfer Flughafen. Die Dioxinkontaminationen bewegten sich in einem Bereich bis 334 ng I-TEQ/m² bzw. 130 µg I-TEQ/kg. Die PAK-Konzentrationen (16 PAK nach EPA ausgewertet) betragen bis ca. 50 mg/m², wobei der Anteil des Benzo(a)pyrens einige hundert µg/m² erreichte. Die PCB-Kontamination einer Einzelprobe (Querschnittsprobe Q) lag mit 38,4 mg/kg (für die sechs Indikator-PCB) unter dem Grenzwert der Gefahrgutverordnung von 50 mg/kg.

Die meisten Grenz- und Richtwerte, die in Deutschland nach Chemikaliengesetz oder aufgrund von Arbeitsschutzmaßnahmen aufgestellt wurden, sind bei den Proben aus dem Düsseldorfer Flughafenbrand überschritten worden. Nach der deutschen Gesetzgebung sind für die Einstufung des Brand-

Tabelle 2: Zur Clusteranalyse herangezogene Proben. Die Proben 1-15 entsprechen den Proben aus Tabelle 1. "FH" Flughafen. Konzentrationen in µg/kg

Num	Probe	ΣPCDD	ΣPCDF	Σ(PCDD +PCDF)	I-TEQ	ΣPCDF/ΣPCDD
1	FH-Flugsteig B/C	1284	1903	3187	122	0,038
2	FH-Flugsteig A/B	775	2189	2964	130	0,044
3	FH-Galerie	752	2252	3004	87,8	0,029
4	FH-Hauptgebäude	172	179	351	6,87	0,019
5	FH-Brandherd	79,0	191	270	6,97	0,026
6	FH-Abflugebene A	357	842	1199	43,1	0,036
7	FH-Querschnittprobe	374	989	1363	42,6	0,031
8	Ruß U-Bahn A	96,9	450	546	9,81	0,018
9	Ruß U-Bahn B	6,2	24,1	30,3	0,50	0,016
10	Ruß Museum A	175	9122	9297	99,0	0,011
11	Ruß Museum B	254	11900	12154	128,81	0,011
12	Ruß Klinikum	0,40	1,16	1,56	0,02	0,013
13	Ruß Kabel [11]	762	2162	2924	51,1	0,017
14	Ruß Hart-PVC [11]	176	1595	1771	43,1	0,024
15	Filterstaub MVA	22,8	45,2	68,0	1,54	0,022
16	FH Rußabfall A/B	49,1	109	158	4,11	0,026
17	Ruß Kikweg	29,0	496	525	4,16	0,008
18	Mauerfarbe [12]	101	4,69	106	1,02	0,009
19	Verbrannte Farbe [12]	265	7,48	272	2,08	0,008
20	FH PCB Schaum	1,49	3,62	5,11	0,08	0,016
21	FH PCB Kleb	3,80	23,4	27,2	0,64	0,023
22	PCB ClophenA30 [6]	30,1	855	886	11,32	0,013
23	PCB ClophenA40 [6]	41,9	2235	2277	121	0,053
24	PCB ClophenA50 [6]	37,9	10318	10356	410	0,039
25	PCB ClophenA60 [6]	45,8	48681	48727	2179	0,045
26	PCP Witophen [13]	888708	196442	1085150	1853	0,0017
27	PCP Rhone-P [6]	991316	278243	1269559	2321	0,0018
28	PCP Dowicide [6]	64240	53619	117859	452	0,0038
29	PCP-Na Preventol [6]	38513	5239	43752	79,5	0,0018
30	Trichlorbenzol [6]	0,76	1,15	1,9	0,023	0,012
31	FH-Kondensatoröl				56,7	

Tabelle 3: PCDD/PCDF-, PCB- und PAK-Meßwerte nach dem Düsseldorfer Flughafenbrand im Vergleich zu den entsprechenden Grenz- und Richtwerten

	Ort	Flächenbelastung Ruß (g/m²)	Flächenbelastung EPA-PAK (mg/m²)	Flächenbelastung B(a)P (µg/m²)	Flächenbelastung PCDD/PCDF (ng I-TEQ/m²)	PCDD/PCDF GefStoffVO (µg/kg)	PCDD/PCDF I-TEQ (µg/kg)	PCB (6 Kongenere) (mg/kg)	EPA-PAK (mg/kg)	B(a)P (mg/kg)
Flughafen: Rußprobe A	Kern	2,5	22,4	528	306	1091	122		8956	211
Flughafen: Rußprobe B	Kern	2,5	42,4	871	334	1021	130		16555	340
Flughafen: Rußprobe C	Kern	1,7	21,4	583	150	719	88		12480	340
Flughafen: Rußprobe D	Nähe Brandherd	8,5	7,3	264	59	90	7		851	31
Flughafen: Rußprobe E	Brandherd					64	7		958	45
Flughafen: Rußprobe F	Kern	2,8	27,7	714	118	387	43		10085	260
Flughafen: Querschnittprobe Ruß Q	Kern					376	43	38,4	4986	264
Flughafen: Wischprobe G	Kern		10,4	430	26					
Flughafen Wischprobe H	Kern		50,4	670	20					
Flughafen: Wischprobe I	Kern		41,3	850	38					
Flughafen: Wischprobe J	Rand		8	260	29					
Grenz- und Richtwerte			Sanierungsziel VoS [18]:		Sanierungsziel	Alter Grenzwert GefStoffVO [16]:	Einstufung GefahrgutVO [14] und Abfall [18]:	GefahrgutVO [14]:	Abfallgrenzwerte [18]:	Grenzwert GefStoffVO [16]:
			0,1 mg/m²		10 ng I-TEQ/m²	0,005 mg/kg = 5 µg/kg	1 µg I-TEQ/kg	50 mg/kg vgl. auch [15]	25-200 mg/kg	50 mg/kg

rußes als Gefahrstoff sowohl PCDD/PCDF, PCB als auch PAK von Bedeutung. Die zuständigen Behörden in Nordrhein-Westfalen haben die PCDD/PCDF-Konzentrationen als Leitparameter für die Sanierung herangezogen. Im Falle der Dioxine und Furane waren die Grenzwerte der Gefahrstoffverordnung (soweit sie im April 1996 gültig war) mit Abstand am weitesten überschritten [16,17].

3.1.2 Rußproben aus verschiedenen Brandereignissen – Kongenerenvergleich

In Tabelle 1 sind die Dioxinergebnisse der unter Kapitel 2.1 beschriebenen Brandfälle und zusätzlich von im Labor durchgeführten Brandversuchen zusammengestellt. Die Ergebnis-

se werden angegeben für die Konzentrationen der 2,3,7,8-substituierten PCDD/PCDF-Kongeneren sowie die Homologen (Chlorierungsgrade 4 bis 8). Des Weiteren sind das Toxizitätsäquivalent (I-TEQ nach NATO/CCMS, [10]) und die Summe der PCDD/PCDF nach Gefahrstoffverordnung berechnet. Zu Vergleichszwecken ist zusätzlich eine Probe des Rauchgasreinigungsproduktes der Düsseldorfer Müllverbrennungsanlage aufgeführt. Eine graphische Aufarbeitung erfolgt in den Abbildungen 1 und 2.

Es ist zu erkennen, daß die TEQ-Werte der hier betrachteten Brandfälle sowie der Vergleichsproben einen sehr großen Bereich überstreichen. Weiterhin fällt auf, daß bei allen Proben – außer den PCP-Proben – stets mehr PCDF als PCDD vorhanden sind (→Tabelle 2, letzte Spalte).

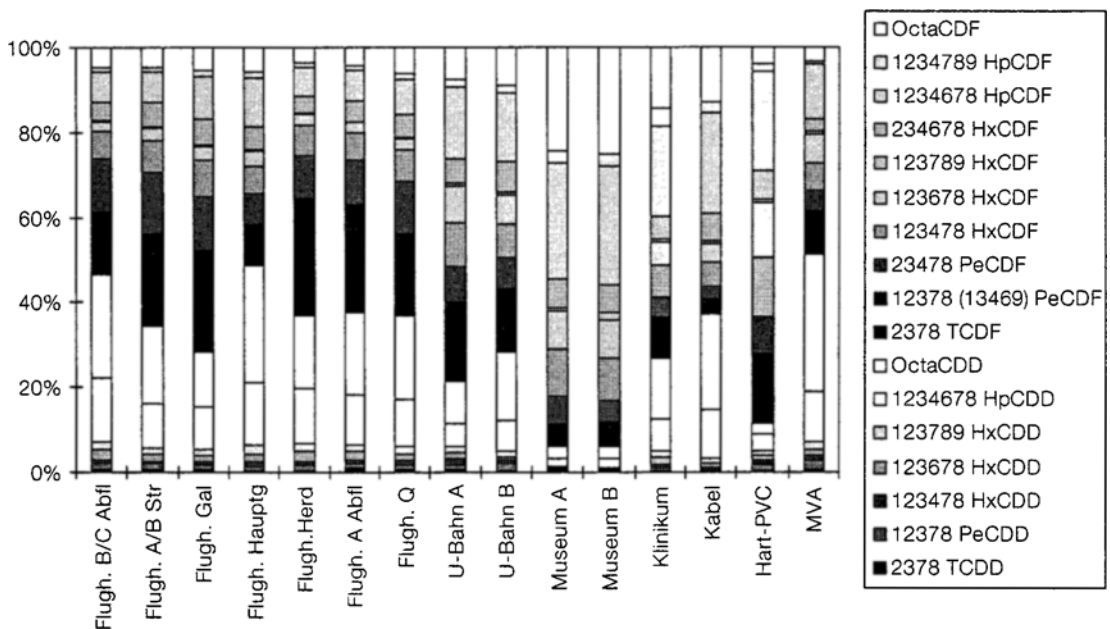


Abb. 1: PCDD/PCDF-Kongenerenverteilungen der in Tabelle 1 wiedergegebenen Analysen

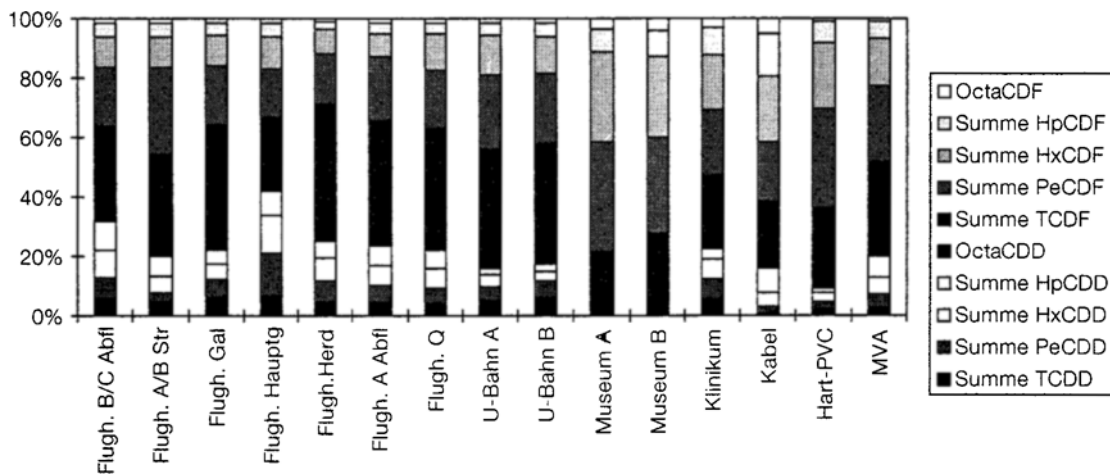


Abb. 2: PCDD/PCDF-Homologenverteilungen der in Tabelle 1 wiedergegebenen Analysen

3.2 Hierarchische Clusteranalyse der PCDD/PCDF-Kongenerenverteilungen

Die Ergebnisse der hierarchischen Clusteranalyse sind in den **Abbildungen 3** (Anteil der Homologen an der Summe aus PCDD und PCDF, n = 30 Proben) und **4** (Anteil der 2,3,7,8-substituierten Kongenere an der Summe der Toxizitätsäquivalente, n = 31 Proben) abgebildet.

Beide Dendrogramme sind sehr ähnlich aufgebaut: Es werden zwei große Gruppen von Clustern erhalten: Im oberen Teil eines jeden Dendrogramms ist die Mehrzahl aller Proben in einem Cluster vereinigt, während der zweite Cluster im unteren Teil der Dendrogramme stets aus nur sechs Proben besteht. Diese sechs Proben werden alle von dem typischen Dioxinmuster, das sich als Verunreinigung in technischem Pentachlorphenol befindet, bestimmt. Mit anderen Worten: Sowohl die Zusammensetzung der zehn Homologen (Cl₄DD, Cl₃DD, ..., Cl₈DF) wie auch die Zusammensetzung der 17 2,3,7,8-substituierten Kongenere dieser sechs "PCP-Proben" unterscheiden sich deutlich von allen anderen Proben. Das Ergebnis macht auch für die beiden Proben "Mauerfarbe" – Nr. 18 – und "verbrannte Farbe" – Nr.

19 – Sinn, da in diesen Proben Pentachlorphenol gefunden wurde (→ *Kapitel 2.1.6*). Das Ergebnis der Clusteranalyse weist darauf hin, daß auch noch nach einem Brand ein so großer Teil der PCDD/PCDF aus dem technischen PCP übrig bleibt, daß das Gesamtmuster durch diesen Anteil dominiert wird.

Ähnliches wie für die PCP-haltigen Proben gilt auch für die PCB-Proben (Nrn. 20-25, 31): Aufgrund der Clusteranalyse und der PCDD/PCDF-Kontaminationen ist nicht zu unterscheiden, ob die PCDD/PCDF aus dem technischen Produktionsprozeß (Proben 22-25 = frisches PCB) oder verarbeitetem (Probe 21) bzw. verbranntem PCB (Probe 20) stammen. Es könnte also durchaus sein, daß bei dem technischen Prozeß der PCB-Synthese und der Verbrennung bzw. durch thermische Beanspruchung während des Gebrauchs von PCB dieselben PCDF (PCDD weniger) gebildet werden.

Der Brand im Museum fällt insoweit aus dem Rahmen, als hier vermutlich vor allem die in der Elektronik und in den Monitorgehäusen verarbeiteten Flammenschutzmittel an der Bildung der halogenierten Dibenzodioxine und -furane beteiligt waren.

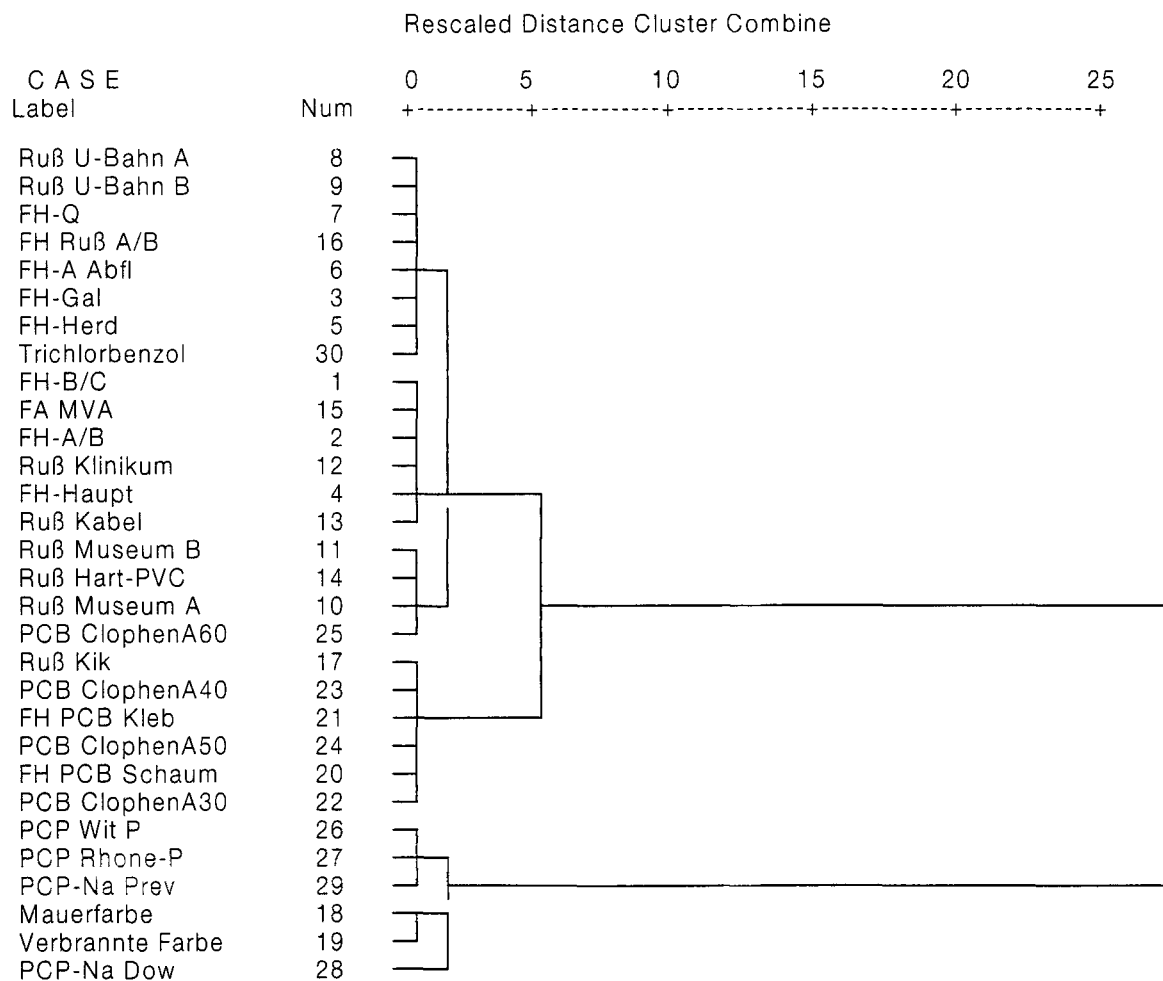


Abb. 3: Hierarchische Clusteranalyse: Anteil der Homologen an der Summe aus PCDD und PCDF (n = 30 Proben aus Tabelle 2)

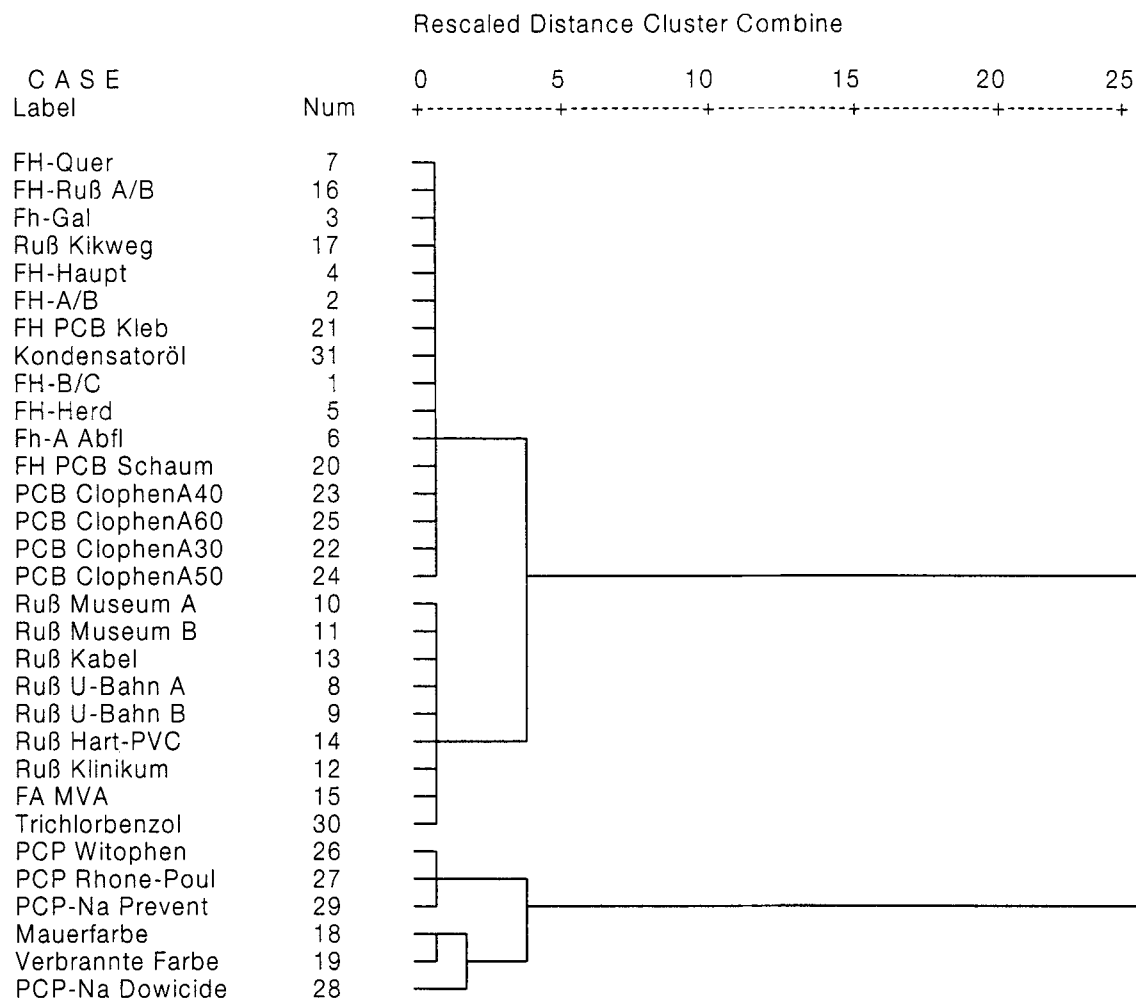


Abb. 4: Hierarchische Clusteranalyse: Anteil der 2,3,7,8-substituierten Kongenere an der Summe der Toxizitätsäquivalente (n = 31 Proben aus Tabelle 2)

4 Diskussion

Die Ergebnisse aus den Dendrogrammen sollten insgesamt nicht überbewertet werden, sie bilden jedoch ein mathematisch definiertes und genaueres Maß als ein rein optischer Vergleich der Proben. Insgesamt läßt sich sagen, daß thermische Muster sich recht ähnlich sehen und teilweise deutlich verschieden sind von Dioxinkontaminationen, die in naß-chemischen Prozessen entstehen (Beispiel: PCP). Generell sind alle thermischen Muster durch einen höheren Anteil an PCDF gegenüber PCDD gekennzeichnet.

Das Dioxinmuster in PCB ist dem der Brandproben vom Flughafen Düsseldorf ähnlich. Alle Flughafenproben sind sich sehr ähnlich und bilden eine eigene Gruppe; sie setzen sich etwas ab von den anderen Rußproben (U-Bahn, Klinikum, Museum, Kabel, PVC). Da es sich bei den PCB-Dioxinmustern um "frische" PCB-Proben handelte, kann aus der Tatsache, daß PCB und die Düsseldorf Brandproben in einer Gruppe zusammengelegt werden, nicht geschlossen werden, daß PCB die dominierende Ursache für die Dioxinbelastung

der Proben ist. Obgleich das Verhältnis PCDD : PCDF (jeweils als Homologensumme) meistens deutlich auf Seiten der PCDF liegt, läßt der hohe Anteil an PCDD den Schluß zu, daß auch andere Vorläuferverbindungen (Chlororganika) in der Brandlast enthalten waren.

Bei reinen PCB-Bränden entstehen (fast) ausschließlich PCDF (eine Ausnahme bildete der Brand des State Office Buildings in Binghamton, wo die Transformatorflüssigkeiten auch hohe Anteile an Chlorbenzolen enthielten, die zur Bildung von PCDD führten) [19]. Umgekehrt ist auch PVC alleine nicht für die Dioxinentstehung verantwortlich: Die Laborverbrennung von Kabel-PVC zeigte bei dieser Auswertung keine sehr große Ähnlichkeit mit den Flughafenproben. Die Belastung des Rußes des Flughafenbrandes ist als Mischbelastung anzusehen, bei der sowohl PCB als auch PVC eine Rolle gespielt haben mögen. Eine Beteiligung anderer Baustoffe mit chlororganischen Bestandteilen (Chloroprenkautschuk, Chlorparaffine) und gegebenenfalls auch von Chloridionen, die über radikalische Mechanismen in den heißen Brandgasen reagiert haben könnten, ist im übrigen nicht auszuschließen.

ßen. Vermutlich spielte auch die Anwesenheit aromatischer Moleküle bzw. Radikale aus dem verbrannten Polystyrol eine Rolle bei der Bildung der PCDD/PCDF.

Die Grenzwerte für PCDD/PCDF der alten und der neuen Gefahrstoffverordnung waren in allen Brandproben des Düsseldorfer Flughafens deutlich überschritten. Ebenso lagen alle gemessenen Konzentrationen für die PAK- und die PCDD/PCDF Flächenbelastungen höher als die Zielwerte des Verbandes der Sachversicherer [18] für die genannten Kontaminanten. Die PAK-Gesamtkonzentrationen konnten ebenfalls den Grenzwert nicht einhalten. Einzig der PCB-Wert für die Querschnittsprobe würde diese als "PCB-frei", da unter dem Grenzwert von 50 mg/kg liegend, einstufen.

Auffällig ist beim Vergleich der Rußproben aus dem Flughafen, daß die Dioxinbelastung am Brandherd geringer war als in einem weiten Umfeld – in Tabelle 3 als "Kern" (der Verrußung) bezeichnet. Allem Anschein nach hat die "Stützfeuerung" durch das Polystyrol am Brandherd selbst zu hohe Temperaturen erzeugt. Während der Brandruß in weite Teile des Flughafengebäudes gelangte und abkühlte, kam es dann möglicherweise zu verstärkten Rekombinations- und Oberflächenreaktionen.

5 Fazit

Die Bildung von erhöhten Mengen an PCDD/PCDF in Brandfällen ist insbesondere dann möglich, wenn PCB (z.B. in Kondensatoren) oder Chlorphenole (Holzschutzmittel) am Brand beteiligt waren. Weiterhin ist eine Belastung möglich, sobald größere Mengen von Kabeln mit PVC-Mänteln oder auch flächig verarbeitetem PVC (Bodenbeläge, Tapeten) verbrennen. Auch örtlich begrenzte Brandherde können weite Gebäudeteile zum Dioxin-Sanierungsfall machen. Dann sind Auflagen zum Schutz des Sanierungspersonals einzuhalten, die wesentlich aufwendigere Vorkehrungen verlangen als in "normalen" Brandfällen. Der Schaden äußert sich in erster Linie darin, daß das betroffene Gebäude über lange Zeit nicht genutzt werden kann, also einer Wertschöpfung entzogen wurde. Eine unmittelbare, akute Schädigung von Personen ist durch die hier diskutierten Schadstoffe eher unwahrscheinlich, so wurde der Tod von 17 Menschen durch den Flughafenbrand durch eine Kohlenmonoxidvergiftung verursacht [4].

6 Literatur

- [1] O. HUTZINGER, H. FIEDLER (1991): Formation of Dioxins and Related Compounds in Combustion and Incineration Processes. In: Bretthauer E.W., H.W. Kraus, A. di Domenico (Hrsg.): Dioxin Perspectives. A Pilot Study on International Information Exchange on Dioxins and Related Compounds. Plenum Press, New York
- [2] L. STIEGLITZ, G. ZWICK, J. BECK, W. ROTH, H. VOGG (1989): On the *De novo*-Synthesis of PCDD/PCDF on Fly Ash of Municipal Waste Incinerators. *Chemosphere* 18, 1219-1226
- [3] H.-D. WIRTS (1994): Gefahrstoffe nach Bränden und deren Auswirkungen. In: Sanierung von Brandschäden. VdS-Fachtagung am 25. und 26. Januar 1994 in Köln
- [4] Unabhängige Sachverständigenkommission beim Ministerpräsidenten des Landes Nordrhein-Westfalen zur Prüfung von Konsequenzen aus dem Brand auf dem Rhein-Ruhr-Flughafen Düsseldorf: Bericht – Teil I: Analyse des Brandes am 11. April 1996 – Empfehlungen und Konsequenzen für den Rhein-Ruhr-Flughafen Düsseldorf (1997)
- [5] Sozial- und Gesundheitsausschuß Stadt Aachen, 29.6.1995
- [6] H. FIEDLER, O. HUTZINGER, J. HOSSEINPOUR (1993): Analyses and Remedial Actions Following an Accidental Fire in a Kindergarten. *Organohalogen Compd.* 14, 19-22
- [7] Hessisches Ministerium des Innern, VA-64b 16/99-8/89. *St.Anz.* 51/1989, S. 2548 (1989)
- [8] H. HAGENMAIER, C. LINDIG, J. SHE (1993): Correlation of Environmental Occurrence of Polychlorinated Dibenzo-*p*-dioxins and Dibenzofurans with Possible Sources. *Organohalogen Compd.* 12, 271-274
- [9] H. FIEDLER, C. LAU, L.-O. KJELLER, C. RAPPE (1996): Patterns and Sources of Polychlorinated Dibenzo-*p*-dioxins and Dibenzofurans Found in Soil and Sediment Samples in Southern Mississippi. *Chemosphere* 32, 421-432
- [10] NATO/CCMS (1988): International Toxicity Equivalency Factor (I-TEF) Method of Risk Assessment for Complex Mixtures of Dioxins and Related Compounds. Pilot Study on International Information Exchange on Dioxins and Related Compounds, Report Number 176, August 1988, North Atlantic Treaty Organization, Committee on Challenges of Modern Society
- [11] J. THEISEN, W. FUNCKE, S. HAMM (1991): Untersuchung der möglichen Umweltgefährdung beim Brand von Kunststoffen. *Forschungsbericht* 104 09 222, Umweltbundesamt
- [12] H. HAGENMAIER (1988): Untersuchung der Gehalte an polychlorierten Dibenzodioxinen, polychlorierten Dibenzofuranen und ausgewählten Chlorkohlenwasserstoffen in Klärschlämmen. Universität Tübingen, Februar 1988. Im Auftrag des Bundesumweltamtes, Berlin, Bericht-Nr. 103 03 305
- [13] H. FIEDLER, O. HUTZINGER, H. HAGENMAIER (1992): Environmental Fate and Levels. *Toxic Substances Journal* 12 (1992) 307-331. Special Issue: Tolerable Daily Intake of PCDDs and PCDFs (Guest Editors: Ulf G. Ahlborg, Renate D. Kimbrough, Erkki Yrjänheikki) Taylor & Francis, Basingstoke Hampshire, UK. ISSN 0199-3178
- [14] Gefahrgutverordnung Straße i.d.F. vom 18.7.1995 in Verbindung mit Ausnahme Nr. 58 (B, E, S) – Beförderung von Stoffen mit polyhalogenierten Dibenzodioxinen und -furanen.
- [15] Richtlinie für die Bewertung und Sanierung PCB-belasteter Baustoffe und Bauteile in Gebäuden (PCB-Richtlinie NRW), Juni 1996
- [16] Gefahrstoffverordnung i.d.F. vom 19.9.1994
- [17] Technische Regeln für Gefahrstoffe: Dioxine. TRGS 557, März 1996
- [18] Verband der Schadenversicherer: Leitlinie zur Brandschaden-sanierung. Köln 1994
- [19] C. RAPPE, S. AMRKLUND, P.-A. BERGQVIST, M. HANSON (1983): Polychlorinated Dibenzo-*p*-dioxins, Dibenzofurans and Other Polynuclear Aromatics Formed during Incineration and Polychlorinated Biphenyl Fires. In: Chlorinated Dioxins and Dibenzofurans in the Total Environment, 99ff. G. Choudhary, L.H. Keith, C. Rappe (Hrsg.), Butterworth Publishers, Boston-London-Sydney-Wellington-Durban-Toronto