



Korro – Praevent

Bereich:
Metall- Bauteile und -Fassaden
Sachverständigen-Gutachten
und Beratung

Michael Reichert
Gartengrund 9
24620 Bönebüttel

Tel.: 04321 - 929 665
Fax: 04321 - 85 14 689
Mobil: 0174 - 64 98 360
E-Mail: korro-praevent@online.de

Stellungnahme

zur

Humantoxikologischen Bewertung des Partikelniederschlags aus dem Reingaskanal des Heizkraftwerks Wedel in Schleswig-Holstein

Zusammenfassung und Aktualisierung

Auftraggeber: Bürgerinitiative Wedel/Rissen
 Kerstin Lueckow
 Hellgrund 137
 22880 Wedel

Nummer: ST100805102020

Erstellung: 05.10.2020

Gesamte Seitenanzahl: 20

Michael Reichert
* Freier Sachverständiger für
Korrosionsschutz von Metallfassaden
* Ausbilder für Verfahrenstechnik -
Beschichtungstechnik (IHK)
* Projektbegleitung

Gartengrund 9
24620 Bönebüttel
E-Mail: korro-praevent@online.de
www.korro-praevent.de
Steuernummer 24 159 03139

Tel.: 04321 - 929 665
Fax: 04321 - 85 14 689
Mobil: 0174 - 64 98 360

Inhaltsverzeichnis	Seite
1. Einleitung	3
2. Aufgabenstellung.....	3
3. pH-Bestimmungen von Reingasproben und Partikeln.....	4
4. Auswirkungen von pH-Werten auf die menschliche Gesundheit.....	7
5. Chemische Inhaltsstoffe der Partikel/ Reingasproben.....	9
6. Gesundheitsgefahr durch Aluminiumsulfat.....	10
7. Schwefelsäurebildung.....	15
8. BCOP-Untersuchung.....	16
9. Fazit	18

1 Einleitung

Das HKW Wedel emittiert seit 2015 Partikel im Größenbereich von ca. 1 - 4 µm in die direkte Kraftwerksumgebung. Seit Juli 2016 (nach einer Kraftwerksrevision) werden die Partikel am direkt benachbarten Wedeler Elbhochufer bei jedem Wind aus südöstlichen Richtungen dokumentiert. Nur bei Kraftwerksstillständen (Revisionszeiten) ist kein Partikelniederschlag gegeben.

Die Partikel weisen seit Mai 2019 kontinuierlich stark saure pH-Werte im Bereich von pH 1 und deutlich darunter aus.

2 Aufgabenstellung

Die Kraftwerks-Bürgerinitiative Wedel/Rissen erteilte mir am 03.10.2020 den Auftrag für diese Stellungnahme.

Die Aufgabenstellung umfasst:

- Zusammenfassung und Aktualisierung der Stellungnahmen zur humantoxikologischen Bewertung der Partikelniederschläge aus dem HKW Wedel (Gesundheitsgefahr)



Luftbild HKW Wedel

3 pH-Bestimmungen von Reingasproben und Partikeln

Im Kraftwerksumfeld wurden in 2019 und 2020 diverse pH-Wert-Messungen an emittierten Partikeln bei Zugabe von wenig Feuchtigkeit durchgeführt. Dabei ergaben alle Messungen pH-Werte von 1 oder deutlich darunter. Die pH-Wert-Bestimmungen sind, neben der chemischen Zusammensetzung der Partikel, entscheidend für die Beurteilung der Gesundheitsgefahr der über den Kamin des HKW Wedel emittierten Partikel.

Dabei haben sich in 2019 noch einmal deutlich niedrigere pH-Werte eingestellt als in 2017. Sowohl die vor Ort gemessenen pH-Werte als auch die offiziellen Labormessungen mit Reingasproben aus dem HKW Wedel, die unter anderem im Auftrag der zuständigen Aufsichtsbehörde LLUR durchgeführt wurden, bestätigen diese Aussage.

Parameter	Messwert aus 2016 (A) Hinweis 1	Messwert aus 2017 (B) Hinweis 2	Messwerte aus 2019 (C) Hinweis 3			Messwerte aus 2017 (D) Hinweis 4		Messwerte aus 2019 (E) Hinweis 5		
pH Wert	1,5	2,1	1,6	1,0	1,6	2,3	2,3	2,0	1,6	1,9*
Messtemperatur (°C)	n. v.	n. v.	22,2	20,1	22,1	22	22	n. v.		
Bestimmungsmethode (wie angegeben)	DIN ISO 10390	DIN EN ISO 10523	DIN 38404-C5: 2009-07			Ph Eur. 2.2.3		DIN EN ISO 10523: 2012-04		
Anmerkungen			Norm inzwischen zurückgezogen und ersetzt durch: DIN							

			EN ISO 10523: 2012-04		
	instrumentelles Verfahren zur routinemäßigen Bestimmung des pH Wertes	Verfahren zur Bestimmung der Wasserbeschaffenheit: pH im Bereich von 2 bis 12	Verfahren zur Bestimmung der Wasserbeschaffenheit: pH im Bereich von 3 bis 10	pH Bestimmung in wässrigen Suspensionen	Verfahren zur Bestimmung der Wasserbeschaffenheit: pH im Bereich von 2 bis 12
	pH Bestimmung in einer Suspension	pH Bestimmung im 24 Stunden Schüttel 1:10 - Eluat nach DIN EN 12457-4	pH Bestimmung im 24 Stunden Schüttel 1:10 - Eluat nach DIN EN 12457-4	pH-Bestimmung im 10 Minuten Schüttel 1:10 - Eluat nach DIN EN 12457-4	pH-Bestimmung im 24 Stunden Schüttel 1:10 - Eluat nach DIN EN 12457-4

(Quelle Stellungnahme ATC vom 12.12.2019)

Anzumerken ist hierbei, dass die angeführten pH-Wert-Messungen mit Eluaten in einem Mischverhältnis von 10:1 durchgeführt wurden. Bei tatsächlich emittierten Partikeln sind bei Eintrag von nur wenig Feuchtigkeit daher durchaus pH-Werte von deutlich < pH 1 möglich.

Der gerichtlich bestellte Sachverständige Herr Dr. Rütters hat im Auftrag des Amtsgerichts Pinneberg unter den Aktenzeichen 64 H 5/18 und 64 H 6/18 Beweissicherungen an zwei durch Kraftwerkspartikel geschädigten Fahrzeugen durchgeführt [Zusatzanlagen 1 + 2/ Stellungnahme Korro-Präevent / IBR vom 30.03.2020]. Auch Herr Dr. Rütters bestätigt, dass bei Eintrag von nur wenig Feuchtigkeit deutlich niedrigere pH-Werte bei emittierten Partikeln möglich sind.

Zitat (AZ 64 H6/18 Seite 19): „Die pH-Wert-Messungen an immitierten Partikeln durch dritte Labore ergaben Werte im Bereich pH2 bei Verdünnung 1000 mg auf 10 mL. Bei Eintrag von nur wenig Feuchtigkeit an einen Partikel sind hier deutlich niedrigere pH-Werte möglich.“

Die ermittelten pH-Werte sind ungewöhnlich stark sauer. Bei emittierten Partikeln zeigen vor Ort durchgeführte Lackmus-Tests zeitnah nach Fall-Out und bei Zugabe von nur wenig destilliertem Wasser (keine 10:1 Verdünnung) die realistischen pH-Werte an. Die emittierten Partikel reagieren bereits mit geringer Feuchtigkeit sauer. Ein hoher Wasseranteil führt zu einer Verdünnung der durch die Reaktion der Partikel mit Feuchtigkeit entstehenden Säure. Dabei kommt es nicht auf eine genaue Angabe eines Zehntel-Werts an, da die vor Ort durchgeführten pH-Wert-Messungen eindeutig stark saure pH-Werte von 1 oder deutlich darunter nachweisen.

Auffällig ist, dass die offiziellen pH-Messwerte aus 2019 deutlich, je nach Auftraggeber und Institut, variieren. Die in zuvor angeführter Tabelle unter (C) benannten Messungen wurden durch die Eurofins GmbH im Auftrag des LLUR durchgeführt. Die unter (E) angeführten Messwerte wurden von der GBA Group Environment im Auftrag der Vattenfall Wärme Hamburg GmbH ermittelt.

Die bewerteten Proben werden wie folgt angegeben (Seite 171):

Probe WF19-00221 Belag vom Schornsteinfuss LLUR v.10.05.2019

Probe WF19-00198 Belagsprobe Rauchgaskanal Block 1 LLUR v. 10.05.2019

Probe WF19-00201 Belagsprobe Rauchgaskanal Block 2 LLUR v. 10.05.2019

Die GBA hat zu diesen Proben die nachfolgenden pH-Werte ermittelt:

2,0 / 1,6 / 1,9 (in der o.g. Reihenfolge der Proben)

Die Eurofins GmbH hat bei o.g. Probenmaterial im Auftrag des LLUR deutlich niedrigere pH-Werte ermittelt mit den Werten:

1,6 / 1,0 / 1,6

Vom 22.03.2020 bis zum 25.03.2020 wurden am Wedeler Elbhochufer große Mengen an emittierten Partikeln aufgrund der vorherrschenden Südostwindlage dokumentiert (Partikelmeldungen an das LLUR liegen vor). Neben den typischen weißen Partikeln wurden am 24.03.2020 verfärbte „Bröckchen“ im Kraftwerksumfeld gesichert. Die folgende pH-Wert-Messung zeigt anschaulich die Diversität der emittierten Partikel:



(Quelle: pH-Wert-Messung vom 24.03.2020/ Meldung an das LLUR)

Auch nach der diesjährigen Kraftwerksrevision (Anfang Juni bis Mitte Juli 2020) begannen die Partikelniederschläge erneut. Weiterhin werden am Wedeler Elbhochufer bei jedem Wind aus Südost Partikelniederschläge dokumentiert. Besonders auffällige und großräumige Partikelniederschläge erfolgten am 28.08. und 05.10.2020. Diese wurden vielfach dokumentiert und an die zuständige Aufsichtsbehörde LLUR gemeldet.



(Meldung Partikelniederschlag 05.10.2020/ L. Barop, Hellgrund, Wedel)

PH-Wert-Messungen werden immer durchgeführt, sofern dies möglich ist. Zum Teil haften die Partikel so stark an, dass diese nicht mehr beprobt werden können. Daher wurden im September und Anfang Oktober 2020 einige pH-Wert-Tests direkt auf Partikeln auf Pkw-Lacken durchgeführt.



(Meldung pH-Wert-Test vom 18.09.2020/ Pkw E. Bartels, Hellgrund, Wedel)

Die nachfolgende Tabelle zeigt die Partikelniederschläge am Elbhochufer in Wedel und die Ergebnisse der jeweils durchgeführten pH-Wert-Messungen seit dem Ende der Kraftwerksrevision Mitte Juli 2020:

Partikelniederschläge seit 28.07.2020	pH-Wert-Messungen
28.07.2020	
01.08.2020	pH 1
06.08.2020	
12.08.2020	pH 1
17.08.2020	pH <1
28.08.2020	pH 1
15.09.2020	pH 1
18.09.2020	pH 1
21.09.2020	pH 1
25.09.2020	
01.10.2020	pH <1
03.10.2020	
05.10.2020	pH 1

Die stark sauren pH-Werte der aus dem HKW Wedel emittierten Partikel spiegeln sich auch in den Schäden im Kraftwerksumfeld wieder. Seit Ende März 2020 wurden dem zuständigen Landesamt (LLUR) bisher insgesamt 99 Säureschäden an Pkws und Gebäudeteilen dokumentiert gemeldet. Dabei handelt es sich bei diesen Meldungen nur um diejenigen, die der Bürgerinitiative Wedel/Rissen auch bekannt sind, sodass insgesamt noch von deutlich mehr Schäden ausgegangen werden muss.

4 Auswirkungen von pH-Werten auf die menschliche Gesundheit

Die Ermittlung des pH-Werts der emittierten Partikel ist bzgl. einer eventuellen Ätz-/Reizwirkung auf die Haut / Schleimhaut sowie auf die Augen von besonderer Bedeutung.

Als Hauptexpositionspfade für stark saure Partikel sind Haut (z.B. Hände, dermale Exposition), Augen (durch Flug ins Auge bzw. Verreiben von Partikelanhaftungen im Auge) und orale Aufnahme (beim Verschlucken, Ingestion) zu betrachten. Inhalation spielt wegen der Größe der Partikel eine zu vernachlässigende Rolle.

Bei pH-Werten < 2 sind Stoffe und Gemische nach EU-Chemikalienrecht als Gefahrstoff einzustufen und kennzeichnungspflichtig. Als Bewertungsmaßstab ist hier die Verordnung der Europäischen Union 1272/2008 heranzuziehen, die die Einstufungs- und Kennzeichnungskriterien für gefährliche Stoffe und Gemische europaweit festlegt (CLP-Verordnung).

Bei der CLP-Verordnung handelt es sich um ein im Jahr 2009 europaweit eingeführtes System zur Einstufung, Kennzeichnung und Verpackung von Stoffen und Gemischen. Dabei steht CLP für **C**lassification, **L**abelling and **P**ackaging.

Laut CLP-Verordnung gilt:

Verordnung (EG) 1272/2008, Anhang I, Kap. 3.3.3.1.2:

„Ein Gemisch gilt dann als schwere Augenschäden verursachend (Kategorie 1), wenn es einen pH-Wert von < 2,0 bzw. von > 11,5 hat.“

Verordnung (EG) 1272/2008, Anhang I, Kap. 3.2.3.1.2:

„Ein Gemisch gilt dann als ätzend für die Haut (hautätzend der Kategorie 1), wenn es einen pH-Wert von höchstens 2 bzw. von mindestens 11,5 hat.“

In Bezug auf die in Wedel gefundenen Partikel wäre die Einstufung als hautätzend Kategorie 1 vorzunehmen. Dies würde zu einer Kennzeichnung mit H314 „Verursacht schwere Verätzungen der Haut und schwere Augenschäden“ und der Wahl des Ätzsymbols führen. Die schädigende Wirkung ist adäquat gegeben.



(Quelle: pH-Wert-Messung vom 07.04.2020/ Meldung an das LLUR)

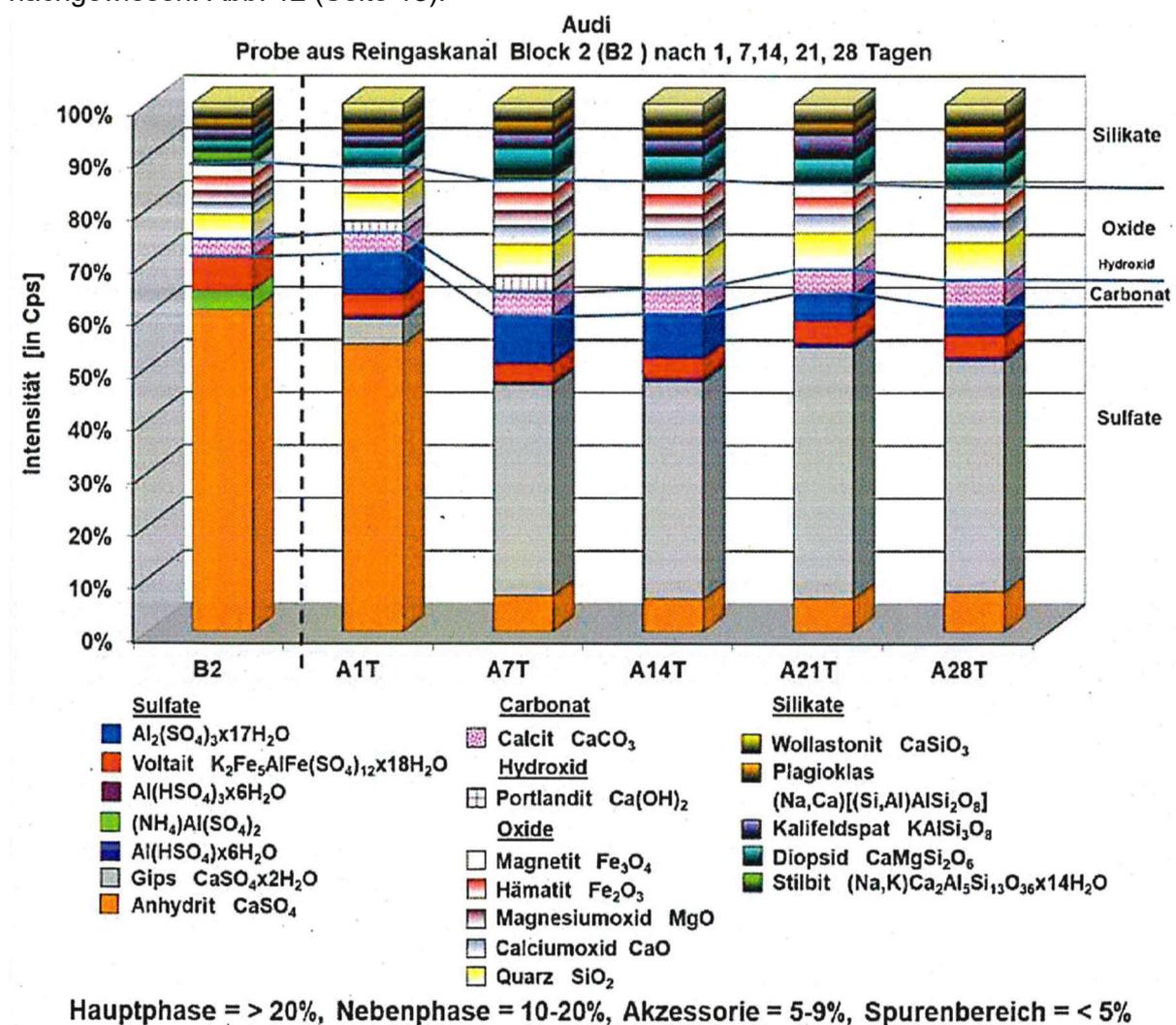
Mir wurde auch mehrfach von Seiten der Bürgerinitiative berichtet, dass feuchte Partikel auf der Haut zu den zu erwartenden Rötungen geführt haben, verbunden mit dem ebenfalls zu erwartbarem „Brennen“. Bei derartigem Auftreten einer Hautreizung ist angezeigt, die betroffenen Hauptpartien schnell zu spülen.

5 Chemische Inhaltsstoffe der Partikel/ Reingasproben

Es wurden durch mehrere Institute Untersuchungen von Partikeln und Reingasproben aus dem HKW Wedel in Bezug auf chemische Elemente und chemische Verbindungen durchgeführt.

Das IFO-Institut (Schwäbisch Gmünd) hat bei einer im Auftrag der Bürgerinitiative durchgeführten sog. REM/EDX-Analyse im Dezember 2018 die Bildung von Aluminiumsulfat in den emittierten Partikeln nachgewiesen [Gutachten Korro-Prävent / Partikelemissionen vom 08.01.2019]. Aluminiumsulfat ist das Aluminiumsalz der Schwefelsäure.

In „Mineralogischen Untersuchungen zum Haftverhalten und zur Phasenzusammensetzung von Reingasrückständen aus dem Heizkraftwerk Wedel“ des Instituts für angewandte Bau- und Reststoff-Forschung (IBR), Dr.-Ing. Jürgen Reichelt, vom 12.12.2019 im Auftrag des LLUR wurden weitere chemische Verbindungen von Aluminium und Schwefel nachgewiesen. Abb. 12 (Seite 18):



In diesem Bericht gibt das IBR an (Seite 7):

„Im Hinblick auf mögliche Ätzreaktionen sind aluminiumhaltige Sulfatphasen von besonderem Interesse, da sie unter dem Einfluss von Wasser zu niedrigen (sauren) pH-Werten führen können.“ sowie auch

„Gemäß der chemischen Untersuchungen treten folgende pH-Werte im 10:1 Schütteleluat nach DIN EN 12457-4 in den untersuchten Proben auf und können im Wesentlichen auf das Auflösen der aluminiumhaltigen Sulfatphasen zurückgeführt werden:

- „Kamin“ pH 1,6
- „Block 1“ pH 1,0
- „Block 2“ pH 1,6“

Aluminiumhaltige Sulfate laut Untersuchungsbericht IBR:

Aluminiumsulfat: $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$

Aluminium Hydrogen Sulfat: $\text{Al}(\text{HSO}_4)_3$

Einprotoniges Aluminiumsulfat: $\text{Al}(\text{HSO}_4)$

Aluminiumsulfat stellt hierbei laut Abbildung den höchsten Anteil der aluminiumhaltigen Sulfatphasen. Auch Aluminium Hydrogen Sulfat zeigt nach Befeuchtung eine stark saure Reaktion.

Die Partikelanalyse durch das IFO-Institut im Auftrag der Bürgerinitiative Wedel/Rissen vom 18.12.2018 hat ebenfalls einen deutlichen Anteil von Aluminiumsulfat in den emittierten Partikeln ergeben:

Zitat (Seite 11): *„Die untersuchten Proben gleichen in ihrer Zusammensetzung und Morphologie weitgehend der typischen Zusammensetzung von Flugasche, wie sie beim Verbrennen von Steinkohle entsteht und auch als Zuschlagstoff im Bausektor Verwendung findet. Im Detail handelt es sich offenbar um eine Teilfraktion von Flugasche, die vornehmlich die feineren Aschebestandteile sowie einen **deutlichen Anteil** an Aluminiumsulfat umfasst.“*

6 Gesundheitsgefahr durch Aluminiumsulfat

Aluminiumsulfat (EC Nr.: 233-135-0, CAS Nr.: 10043-01-3) wird signifikant häufig eingestuft mit „Eye Dam 1“ (verursacht schwere Augenschäden). Die Mehrzahl der Unternehmen als auch die Registranten von Aluminiumsulfat (insgesamt sind 739 Meldungen bei der ECHA vorhanden/ Stand 17.04.2020) sowie auch die GESTIS-Gefahrstoffdatenbank stufen den Stoff als „schwer augenschädigend, Kategorie 1“ ein.

Ein Gemisch muss als schwer augenschädigend (Kategorie 1) eingestuft werden, wenn es $\geq 1\%$ eines Bestandteiles mit schwerer Augenschädigung enthält (CLP-Verordnung (EG) Nr. 1272/2008, Kapitel 3.3.3.) Würden diese CLP-Einstufungskriterien auf einen Partikel aus dem HKW Wedel übertragen, so würde ein Partikel mit einer Masse von 0,5 Gramm und einem Gehalt von $\geq 0,005$ Gramm Aluminiumsulfat in Folge als schwer augenschädigend, Kategorie 1, eingestuft werden müssen.

Das IBR gibt den Anteil von Aluminiumsulfaten in den untersuchten Reingasproben (Untersuchungsbericht vom 12.12.2020) in einer halbquantitativen Abschätzung mit zwischen ca. 10 und 20 % an (Seite 7).

Kennzeichnung und Einstufung von Aluminiumsulfat im C&L Inventory der ECHA

Aluminiumsulfat (Aluminium sulphate, EC Nr.: 233-135-0, CAS Nr.: 10043-01-3) ist im Einstufungs- und Kennzeichnungsverzeichnis der Europäischen Chemikalienagentur (ECHA) aufgeführt. Diese Datenbank enthält Informationen zur Einstufung und Kennzeichnung (Classification & Labelling Inventory (C&L Inventory)) von angemeldeten und registrierten Stoffen, die Hersteller und Importeure übermittelt haben. Die Angaben wurden von den Unternehmen in ihren Meldungen zur Einstufung & Kennzeichnung oder in Registrierungs dossiers gemacht.

Gefährliche Stoffe und Gemische müssen aus Sicherheitsgründen korrekt eingestuft und gekennzeichnet sein. Die Einstufung und Kennzeichnung von Stoffen erfolgt nicht auf freiwilliger Basis, sondern ist gesetzlich geregelt. Die Regeln dafür finden sich in der europäischen Verordnung (EG) Nr. 1272/2008, der sogenannten CLP-Verordnung.

Mit ihr werden für alle Mitgliedstaaten einheitliche Maßstäbe zur Einstufung, Kennzeichnung und Verpackung von Stoffen und Gemischen vorgegeben. Mit der Einstufung werden Stoffe und Gemische anhand einschlägiger Kriterien entsprechend ihrer Gefährlichkeit bestimmten Gefahrenklassen und Gefahrenkategorien zugewiesen.

Während die Gefahrenklassen die Art der Gefahr angeben, dienen die Gefahrenkategorien zur Abstufung innerhalb der Klassen. Das Signalwort ist Element der Einstufung und sollte für eine erste Einschätzung ernst genommen werden: das Signalwort "Gefahr" weist auf besonders schwerwiegende Eigenschaften hin.

Alle Meldungen für denselben Stoff werden im C&L Inventory nach ihren numerischen Kennzeichnungen gruppiert und zusammen angezeigt. Identische Meldungen desselben Stoffes werden zusammengefasst und es wird die Anzahl der Anmelder angezeigt. Für denselben Stoff können mehrere Einstufungen vorliegen, z. B. aufgrund unterschiedlicher Zusammensetzung, Form oder Aggregatzustand des Stoffes, der in Verkehr gebracht wurde.

Für Aluminiumsulfat (EC Nr.: 233-135-0, CAS Nr.: 10043-01-3) gibt es im ECHA C&L Inventory aktuell insgesamt **824 Meldungen** von Unternehmen zu Einstufungen & Kennzeichnungen in Gefahrenklassen nach EG CLP-Verordnung 1272/2008.

Abb 1: Auszug C&L Inventory, Aluminiumsulfat:

<https://echa.europa.eu/de/information-on-chemicals/cl-inventory-database/-/discli/details/80257>

Summary of Classification and Labelling

Notified classification and labelling

General Information

EC / List no.	Name	CAS Number
233-135-0	Aluminium sulphate	10043-01-3

Notified classification and labelling according to CLP criteria

Classification		Labelling			Specific Concentration limits, M-Factors	Notes	Classification affected by Impurities / Additives	Additional Notified Information	Number of Notifiers	Joint Entries	
Hazard Class and Category Code(s)	Hazard Statement Code(s)	Hazard Statement Code(s)	Supplementary Hazard Statement Code(s)	Pictograms, Signal Word Code(s)							
Met. Corr. 1	H290	H290		GHS05			✓	State/Form	107	✓	View details
Eye Dam. 1	H318	H318		Dgr							
Eye Dam. 1	H318	H318		GHS05				State/Form	277		View details
Met. Corr. 1	H290	H290		Dgr				State/Form	187		View details
Eye Dam. 1	H318	H318									
Acute Tox. 4	H302	H302		GHS05				State/Form	71		View details
Eye Dam. 1	H318	H318		GHS07							
				Dgr							

Abb. 2: ECHA Information, Kurzprofil Aluminiumsulfat (Stand 17.04.2020):

<https://echa.europa.eu/de/brief-profile/-/briefprofile/100.030.1>

Aluminium sulphate

Substance description
Scientific properties
Brief Profile

Substance names and other identifiers

EC / List no.: 233-135-0

CAS no.: 10043-01-3

Index number:

Molecular formula: Al2O12S3

InChI: InChI=1S/2Al.3H2O4S/c;;3*1-5(2,3)4/h;;3*(H2,1,2,3,4)/q2*+3;;/p-6

Type of substance: Mono constituent substance

Origin: Inorganic

Registered compositions: 64

Of which contain: 15 impurities relevant for classification
0 additives relevant for classification

Substance Listed: EINECS (European INventory of Existing Commercial chemical Substances) List

Hazard classification & labelling

Danger! According to the classification provided by companies to ECHA in REACH registrations this substance causes severe skin burns and eye damage, causes serious eye damage and may be corrosive to metals.

Additionally, the classification provided by companies to ECHA in CLP notifications identifies that this substance is harmful if swallowed.

Breakdown of all 824 C&L notifications submitted to ECHA

Classification	Code	Percentage
Eye Dam. 1	H318	89%
Met. Corr. 1	H290	35%
Acute Tox. 4	H302	10%
Not Classified		5%
Eye Irrit. 2	H319	3%
Aquatic Chronic 3	H412	2%
Aquatic Chronic 2	H411	2%
Aquatic Acute 1	H400	2%
Aquatic Chronic 1	H410	2%
STOT SE 3	H335	2%
Skin Irrit. 2	H315	2%
Skin Corr. 1A	H314	2%

Harmonised Classification
 REACH registration dossiers notifications
 CLP notifications

Aluminiumsulfat im ECHA C&L Inventory:

Signifikant häufige Einstufung mit 736 Meldungen (89 Prozent):

Schwere Augenschädigung / Augenreizung, Kategorie 1, Gefahrenhinweis H318: verursacht schwere Augenschäden (Eye Dam. 1, H318). Signalwort: Gefahr.

Erläuterung Einstufung der Gefahrenkategorie 1 (schwere Augenschädigung): Stoffe, bei denen ein Potenzial für eine schwere Schädigung der Augen besteht.

Einstufung mit 25 Meldungen (3 Prozent):

Augenschädigung / Augenreizung, Kategorie 2, Gefahrenhinweis H319: verursacht schwere Augenreizung (Eye Irritation 2, H319). Signalwort: Achtung.

Erläuterung Einstufung der Gefahrenkategorie 2 (Augenreizung): Stoffe, bei denen ein Potenzial für eine reversible Reizung der Augen besteht.

Weitere häufig gemeldete Einstufung mit 319 Meldungen (39 Prozent):

Metall korrosiv, Kategorie 1, H290: Kann gegenüber Metallen korrosiv sein.

(Metal Corrosive 1, H290). Signalwort: Gefahr.

Erläuterung Einstufung Metall korrosiv, Gefahrenkategorie 1: Gegenüber Metallen korrosive Stoffe oder Gemische: Stoffe oder Gemische, die auf Metalle chemisch einwirken und sie beschädigen oder sogar zerstören.

Einstufung und Kennzeichnung nach den Einstufungskriterien der CLP-Verordnung im ECHA Registrations-Dossier für Aluminiumsulfat, Tonnageband > 100 000 t/a:

<https://echa.europa.eu/de/registration-dossier/-/registered-dossier/16061>

Metal Corrosive 1, H290: May be corrosive to metals, Eye Damage 1, H318: Causes serious eye damage

Labelling:

Hazard
pictogram:



Signal Word: **Danger**

H290: May be corrosive to metals

H318: Causes serious eye damage

Aluminiumsulfat in der GESTIS-Stoffdatenbank – das Gefahrstoffinformationssystem der Deutschen Gesetzlichen Unfallversicherung.

<https://www.dguv.de/ifa/gestis/gestis-stoffdatenbank/index.jsp>

Die GESTIS-Stoffdatenbank enthält Informationen für den sicheren Umgang mit Gefahrstoffen und anderen chemischen Stoffen am Arbeitsplatz, wie z. B. die Wirkungen der Stoffe auf den Menschen, die erforderlichen Schutzmaßnahmen und die Maßnahmen im Gefahrenfall (inkl. Erste Hilfe). Darüber hinaus wird über wichtige physikalisch-chemische Daten sowie über spezielle Regelungen zu den einzelnen Stoffen informiert, insbesondere zur Einstufung und Kennzeichnung nach GHS gemäß CLP-Verordnung (Piktogramme, H-Sätze, P-Sätze).

Die Pflege der Daten erfolgt zeitnah nach Veröffentlichung im Vorschriften- und Regelwerk oder nach Vorliegen neuer wissenschaftlicher Erkenntnisse. Die GESTIS-Stoffdatenbank wird erstellt und gepflegt vom Institut für Arbeitsschutz der Deutschen Gesetzlichen Unfallversicherung (IFA).

Aluminiumsulfat (EC Nr.: 233-135-0, CAS Nr.: 10043-01-3) ist laut GESTIS ein fester, leicht in Wasser löslicher Stoff, von dem akute Gesundheitsgefahren ausgehen.

Einstufung in GESTIS:

Schwere Augenschädigung, Kategorie 1, H318: Verursacht schwere Augenschäden
Signalwort: Gefahr

Sicherheitshinweise für den sicheren Umgang mit dem Gefahrstoff Aluminiumsulfat:

P280: Augenschutz/Gesichtsschutz tragen

P305+P351+P338: BEI KONTAKT MIT DEN AUGEN: Einige Minuten lang behutsam mit Wasser spülen. Eventuell vorhandene Kontaktlinsen nach Möglichkeit entfernen. Weiter spülen.

Bei GESTIS wird zu den Maßnahmen der Ersten Hilfe empfohlen:

Augen: So schnell wie möglich: Augen unter Schutz des unverletzten Auges 10 Minuten unter fließendem Wasser bei weitgespreizten Lidern spülen.
Anschließend möglichst sofortiger Transport zum Augenarzt / zur Klinik.

7 Schwefelsäurebildung

Die niedrigen (stark sauren) gemessenen pH-Werte der emittierten Partikel können im Wesentlichen auf die Bildung von Schwefelsäure nach Befeuchtung der Partikel zurückgeführt werden. Nur wenige Säuren können pH-Werte im stark sauren Bereich hervorrufen. Bei den Partikeln handelt es sich um ein Gemisch mit einem hohen Anteil an Schwefel. Dies wurde bereits in der Partikelanalyse des IFO-Instituts vom 18.12.2018 nachgewiesen.

Zitat (Seite 6): *„Die überwiegende Zusammensetzung aus Aluminium- und Siliziumoxiden entspricht der Erwartung an Flugasche, ebenso erklärt Flugasche die weiteren Elemente. Der Schwefelanteil ist jedoch **hoch** gemessen an den Erwartungen für Flugasche.“*

Auch handelt es sich bei den nachgewiesenen aluminiumhaltigen Sulfaten um instabile Schwefelsäureverbindungen (bei Kontakt mit Feuchtigkeit).

Zudem muss davon ausgegangen werden, dass auch freie Schwefelsäureaerosole emittiert werden. Dies wird bereits in einem Messbericht der Fa. VPC GmbH im Auftrag der Vattenfall Europe Wärme AG vom 27.02.2017 angegeben:

Zitat (Seite 49): *„Schwefelsäureaerosole nachgewiesen als SO₃ in Verbindung mit Staub führen demnach hauptsächlich zur Bildung der Partikel.“* und

Zitat (Seite 50): *„Trotz permanenter Abreinigung des Gavo (Anm. Gasvorwärmer) bleibt dieser Belag offensichtlich vorhanden bzw. kann nicht vollständig abgereinigt werden, so dass beim Aufheizen im Reingas die agglomerierten Partikel sich lösen und ausgetragen werden. So können die Schwefelsäureaerosole und die im Gavo gebildeten agglomerierten Partikel in das Reingas gelangen und in die Atmosphäre über den Kamin emittiert werden.“*

Schwefelsäure ist eine zweiprotonige starke Säure und wirkt stark ätzend. Zudem muss Schwefelsäure mit dem Gefahrensymbol für H314 „Verursacht schwere Verätzungen der Haut und schwere Augenschäden“ gekennzeichnet werden.

Auch Aerosole können am Auge nach starkem Tränenreiz schwere Entzündungen und Gewebsschäden verursachen.

Die emittierten Partikel reagieren **unmittelbar und sofort** auf eine Zugabe von Feuchtigkeit. Dies ist bereits aus den Fotodokumentationen auf Seite 5 und Seite 8 (pH-Wert-Messungen vom 24.03.2020 und 07.04.2020) ersichtlich, bei denen ein Lackmuestest eine unmittelbar stark saure Reaktion nach Zugabe von geringer Feuchtigkeitsmenge angezeigt hat.

Eine ebensolche Reaktion wird im Auge erfolgen. Erst durch Zugabe von Feuchtigkeit kommt es zur Säurebildung und entsprechender Ätzreaktion der Partikel.

Bei unbeabsichtigtem Kontakt des Auges (Exposition) mit Partikeln entfaltet sich die Säurewirkung sofort, da das Auge per se durch Tränenflüssigkeit feucht gehalten und durch das Eindringen des Fremdkörpers zusätzlich die Produktion von Tränenflüssigkeit angeregt wird. Der Reaktionsprozess verläuft so schnell, dass die entstandene Säure das Auge schädigen kann, bevor es überhaupt zu einem „Austränen“ kommen könnte.

Da es sich bei den emittierten Partikeln aus dem HKW Wedel nicht um ein „kleines Sandkorn“ sondern um Partikel in einer häufigen Größe von 2 – 3 µm handelt, ist fraglich, ob die Tränenflüssigkeit überhaupt ausreichen würde, um einen Partikel aus dem Auge auszutränen. Zudem werden bei Kontaktlinsenträgern keine Fremdkörper aus dem Auge getränt. In einem solchen Fall müsste die Kontaktlinse nach Eintrag eines Partikels in das Auge zuerst entfernt werden.

Im Fall von Augenkontakt mit Partikeln muss eine umgehende Spülung des betroffenen Auges durchgeführt werden. Nach Spülung ist ein Augenarzt hinzuzuziehen.

Besonders problematisch gestaltet sich die Situation bei kleineren Kindern, insbesondere da Kinder häufig mit im Freien befindlichen Spielgeräten in Kontakt kommen, auf denen sich Partikel nach einem Fall-Out ablagern können.

Eine Erklärung für die seit 2019 noch einmal deutlich niedriger gemessenen pH-Werte im Vergleich zu 2017 gibt die Vattenfall Wärme Hamburg GmbH in einem Schreiben an das LLUR vom 28.08.2019 an.

Zitat: *“Es ist allerdings anzumerken, dass die Kohle in Ihrer Zusammensetzung auch Schwankungen unterliegt. Um das angestrebte Verhältnis von Chlorid zu Fluorid in der Rauchgasentschwefelung (REA) sicher zu stellen, hat sich daher über die Jahre eine Verschiebung zu höheren Schwefelgehalten ergeben, wobei diese keinen Einfluss auf das Emissionsverhalten haben.”* und

*„Allerdings können **erhöhte Schwefelgehalte** Einfluss auf den Partikelbildungsprozess im regenerativen Rauchgasvorwärmer (GaVo) haben, wie bereits im Maßnahmenkonzept vom 21.12.2016 beschrieben. Dem entgegenwirken **soll** die installierte Kalkhydrateindüsung.“*

Die Vattenfall Wärme Hamburg GmbH hat zu Beginn des Jahres 2018 eine Anlage zur Eindüsung von Kalkhydrat installiert. Diese Anlage hat sich als wirkungslos erwiesen. Angestrebt war eine Neutralisation der Partikel durch Zugabe von stark basischem Kalkhydrat; stattdessen wurden mehrfach pH-Werte in 2019 und in 2020 im stark sauren Bereich von pH 1 oder deutlich darunter gemessen.

8 BCOP-Untersuchung

Die Laus GmbH hat im Januar 2018 im Auftrag der Vattenfall Wärme Hamburg GmbH einen BCOP-Test an einer isolierten Hornhaut eines Rinderauges durchgeführt. Dieser „Trübungs- und Durchlässigkeitstest an der isolierten Rinderhornhaut zwecks Identifizierung von Stoffen mit stark augenverätzender Wirkung“ (OECD 437, BCOP-Test) wurde mit **Rückständen** aus dem HWK Wedel aus dem **August 2017** durchgeführt. Zudem wurden für den Test Proben verwandt, die einen pH-Wert > 2 aufwiesen. Der Test wurde auch erst **Monate später** mit abgelagerten Proben durchgeführt.

Selbstverständlich kann ein solcher Test nicht auf die aktuelle Gefährdungslage übertragen werden. Auch ist es wissenschaftlich per se nicht korrekt, dass die dort verwandten Reingasproben entgegen der zugrunde liegenden OECD Testrichtlinie 437 auf Wunsch des Auftraggebers „trocken“ appliziert wurden. Dies ist schon aus diesem Grunde unsachgemäß, da die aus dem HKW Wedel emittierten Partikel bereits feucht emittiert werden.

Besonders zu beachten ist aber, dass der BCOP-Test folgendes Ergebnis aufweist: Durch die applizierten Proben aus dem Reingaskanal des HKW Wedel sind **adverse Effekte** entstanden (in diesem Fall Beeinträchtigungen der Hornhaut des Rinderauges). Damit weist der BCOP-Test darauf hin, dass eine Gesundheitsgefahr für Augenschädigung / Augenreizung besteht, obwohl der Test abweichend von den realen Bedingungen vor Ort durchgeführt wurde.

Die LAUS GmbH gibt im Fazit an:

„Under the conditions of this test, the test item mixture showed effects on the cornea of the bovine eye. The calculated IVIS (In Vitro Irritancy Score) is 44.29.

According to OECD Guideline no. 437 (Oct. 2017), a substance with an IVIS > 3 and ≤ 55 induces effects on the cornea, that cannot be classified in an UN GHS Category for eye damage with the BCOP only.”

Die Übersetzung hierzu lautet wie folgt:

„Unter den Bedingungen dieses Tests zeigte das Prüfgemisch Auswirkungen auf die Hornhaut des Rinderauges. Der berechnete IVIS-Wert (In Vitro Irritancy Score) beträgt 44.29.

Gemäß der OECD-Richtlinie 437 (Okt. 2017) verursacht eine Substanz mit einem IVIS-Wert > 3 und ≤ 55 Auswirkungen auf die Hornhaut, die laut einer UN GHS-Kategorie für Augenschäden nicht allein mit dem BCOP-Test klassifiziert werden können.“

UN GHS ist ein global harmonisiertes System zur Einstufung und Kennzeichnung von Chemikalien (Stoffe und Gemische).

Unter Klassifikationen wird im Studienbericht der LAUS GmbH (Seite 113 ATC-Stellungnahme vom 12.12.2019) angegeben:

„According to OECD Guideline no. 437 (Oct. 2017), a substance with an IVIS > 55 induces serious eye damage, and should be classified as UN GHS Category I and a substance with an IVIS ≤ 3 requires no classification for eye irritation or serious eye damage. Substances with IVIS > 3 and ≤ 55 cannot be assessed with the BCOP only.”

Die Übersetzung hierzu lautet wie folgt:

„Gemäß der OECD-Testrichtlinie 437 verursacht eine Substanz mit einem IVIS-Wert > 55 schwere Augenschäden und sollte als UN GHS Kategorie 1 klassifiziert werden und eine Substanz mit einem IVIS-Wert ≤ 3 erfordert keine Klassifikation für Augenreizung oder schwere Augenschäden. Substanzen mit einem IVIS-Wert > 3 und ≤ 55 können nicht allein mit dem BCOP-Test bewertet werden.“

Die nachfolgende Tabelle zeigt, dass bei einem IVIS-Wert > 3 und ≤ 55 keine Vorhersage zur Klassifizierung einer Substanz getroffen werden kann:

Table 7.3-a Classification Scheme

IVIS	UN GHS
≤ 3	No Category
$>3; \leq 55$	No prediction can be made
>55	Category I

Die Gesundheitsgefahr für schwere Augenschäden sowie für Augenschäden / Augenreizung ist in 2 Kategorien unterteilt (CLP-Verordnung / GHS):

Schwere Augenschädigung / Augenreizung, Kategorie 1, Gefahrenhinweis H318: verursacht schwere Augenschäden (Eye Dam. 1, H318). Signalwort: Gefahr

Augenschädigung / Augenreizung, Kategorie 2, Gefahrenhinweis H319: verursacht schwere Augenreizung (Eye Irritation 2, H319). Signalwort: Achtung

Beide Kategorien stellen eine Gesundheitsgefahr dar und müssen mit folgenden Gefahrenpiktogrammen gekennzeichnet werden:

GEFAHRENKATEGORIEN

Kategorie 1 Eye Dam. 1; H318	Kategorie 2 Eye Irrit. 2; H319
	
Gefahr	Achtung
Verursacht schwere Augenschäden.	Verursacht schwere Augenreizung.

Schon der unsachgemäß ausgeführte BCOP-Test mit Reingasproben aus dem Jahr 2017 zeigt einen hohen IVIS-Wert von 44.29 an. Nur ein IVIS-Wert ≤ 3 erfordert keine Klassifikation für Augenschädigung / Augenreizung oder schwere Augenschäden.

9 Fazit

Von den aus dem HKW Wedel emittierten Partikeln geht eine **akute Gesundheitsgefahr** aus. Zudem ist die Möglichkeit des Eintritts eines Gesundheitsschadens im Wohnumfeld des HKW Wedel nach Partikelniederschlag jederzeit gegeben.

Dies begründet sich aus den niedrigen (stark sauren) pH-Werten, die seit 2019 im Kraftwerksumfeld mit pH 1 und deutlich darunter gemessen werden.

Auch die Eurofins GmbH hat bei einer Messung mit Reingasproben aus dem Mai 2019 im Auftrag des LLUR einen pH-Wert von 1 mit einem Eluat im Mischverhältnis von 10:1 ermittelt.

Nach Anhang 1 der Verordnung (EG) 1272/2008 (CLP-VO) gilt:

„3.2.3.1.2 Ein Gemisch gilt dann als ätzend für die Haut (hautätzend der Kategorie 1), wenn es einen pH-Wert von höchstens 2 bzw. von mindestens 11,5 hat.“ und

„3.3.3.1.2 Ein Gemisch gilt dann als schwere Augenschäden verursachend (Kategorie 1), wenn es einen pH-Wert von < 2,0 bzw. von > 11,5 hat.“

Zudem ist das in den Partikeln mit einem deutlichen Anteil nachgewiesene Aluminiumsulfat als „**Verursacht schwere Augenschädigung, Kategorie 1**“ einzustufen.

Auch werden mit den Partikeln weitere aluminiumhaltige Sulfate emittiert, die bei Kontakt mit Feuchtigkeit stark sauer reagieren. Im Wesentlichen ist die stark saure Reaktion der Partikel nach Befeuchtung auf die Bildung von Schwefelsäure zurückzuführen. **Schwefelsäure ist eine zweiprotonige starke Säure und wirkt stark ätzend.**

Im Umfeld des HKW Wedel sind kleinere Kinder besonders gefährdet, insbesondere da diese häufig mit im Freien befindlichen Spielgeräten in Kontakt kommen, auf denen sich Partikel aus dem HKW nach einem Fall Out ablagern können. Besonders gefährdet sind dabei die Augen, da die Augenflüssigkeit in diesem Falle real die wässrige Lösung darstellt, in der Partikel ihre Säureeigenschaften entwickeln.

Seit dem 22.03.2020 wurden aufgrund von südöstlichen Winden mehrere, teils **sehr starke** Partikelniederschläge am Wedeler Elbhochufer verzeichnet, die auch in einem weiten Umfeld zu ungewöhnlichen Mengen an Partikeln geführt haben.

Dabei wurden neben den üblichen weißen Partikeln auch deutlich unterschiedlich verfärbte „Bröckchen“ emittiert. Alle vor Ort durchgeführten pH-Wert-Messungen haben einen stark sauren pH-Wert ergeben.

Das direkt an das HKW Wedel angrenzende Wedeler Elbhochufer besteht aus einer Vielzahl von schmalen Reihenhäusern, die in den 50-er und 60-er Jahren des letzten Jahrhunderts nach dem Konzept der „Gartenstadt“ errichtet wurden.

Auch viele Familien mit kleinen Kindern leben am Wedeler Elbhochufer. Zudem befinden sich ein Kindergarten und eine Grundschule im direkten Umfeld des HKW Wedel.

Ich halte es für unverantwortlich, dass die betroffenen AnwohnerInnen einer derart akuten Gesundheitsgefahr durch Partikelemissionen aus dem HKW Wedel ausgesetzt sind.

Bönnebüttel, den 05.10.2020 M. Reichert

Ort, Datum

(Michael Reichert)

Literaturverzeichnis

- [1] Angewandte Tox-Consult (ATC), Dr. Joachim Haselbach, Zusammenfassende Stellungnahme zur humantoxikologischen Bewertung des Partikelniederschlags des Heizkraftwerks Wedel in Schleswig-Holstein vom 12.12.2019
- [2] Korro-Praevent, Michael Reichert, Stellungnahme IFEM vom 20.09.2019
- [3] Korro-Praevent, Michael Reichert, Stellungnahme ATC vom 13.03.2019
- [4] Dr. Martin Rütters, Beweissicherungs-Gutachten 64 H 5/18 und 64 H 6/18
- [5] Institut für angewandte Bau- und Reststoff-Forschung (IBR), Dr.-Ing. Jürgen Reichelt, Mineralogische Untersuchungen zum Haftverhalten und zur Phasenzusammensetzung von Reingasrückständen aus dem Heizkraftwerk Wedel vom 12.12.2019
- [6] Schreiben der Vattenfall Wärme Hamburg GmbH an das LLUR vom 28.08.2019
- [7] Laus GmbH, BCOP-Test vom 22.01.2018