

VEREIN
DEUTSCHER
INGENIEURE

Maximale Immissions-Werte zum Schutz der
Vegetation
Maximale Immissions-Konzentrationen für
Fluorwasserstoff

Maximum immission values to protect vegetation
Maximum immission concentrations for
hydrogen fluoride

VDI 2310

Blatt 3 / Part 3

Ausg. deutsch/englisch
Issue German/English

*Der Entwurf dieser Richtlinie wurde mit Ankündigung im Bundesanzeiger einem öffentlichen Einspruchsverfahren unterworfen.
Die deutsche Version dieser Richtlinie ist verbindlich.*

*The draft of this guideline has been subject to public scrutiny after announcement in the Bundesanzeiger (Federal Gazette).
The German version of this guideline shall be taken as authoritative. No guarantee can be given with respect to the English translation.*

Inhalt	Seite	Contents	Page
Vorbemerkung	2	Preliminary note	2
Einleitung	2	Introduction	2
1 Stoffbezeichnung	4	1 Substance	4
2 Wirkungen	5	2 Effects	5
2.1 Art der Wirkungen	5	2.1 Types of effect	5
2.2 Klassifikation und Bewertung der Wirkungen.	7	2.2 Classification and evaluation of effects.	7
3 Wirkungsbestimmende Faktoren	12	3 Factors influencing response	12
3.1 Fluorexposition	13	3.1 Fluorine exposure	13
3.2 Bedeutung äußerer Wachstumsfaktoren . .	16	3.2 Significance of external growth factors . .	16
3.3 Bedeutung innerer Faktoren.	23	3.3 Importance of internal factors	23
4 Dosis-Wirkung-Beziehungen und Ableitung von Maximalen Immissions-Werten	48	4 Dose-response relationships and derivation of maximum immission values . .	48
4.1 Methodik der Ableitung der Maximalen Immissions-Werte	48	4.1 Methodology for deriving maximum immission values	48
4.2 Maximale Immissions-Konzentrationen zum Schutz der Vegetation	52	4.2 Maximum immission concentrations for the protection of vegetation	52
Schrifttum.	53	Bibliography	53

Kommission Reinhaltung der Luft im VDI und DIN – Normenausschuss KRdL

Fachbereich Umweltqualität

Vorbemerkung

Der Inhalt dieser Richtlinie ist entstanden unter Beachtung der Vorgaben und Empfehlungen der Richtlinie VDI 1000.

Alle Rechte, insbesondere die des Nachdrucks, der Fotokopie, der elektronischen Verwendung und der Übersetzung, jeweils auszugsweise oder vollständig, sind vorbehalten.

Die Nutzung dieser VDI-Richtlinie ist unter Wahrung des Urheberrechts und unter Beachtung der Lizenzbedingungen (www.vdi-richtlinien.de), die in den VDI-Merkblättern geregelt sind, möglich.

Allen, die ehrenamtlich an der Erarbeitung dieser VDI-Richtlinie mitgewirkt haben, sei gedankt.

Eine Liste der aktuell verfügbaren Blätter dieser Richtlinienreihe ist im Internet abrufbar unter www.vdi.de/2310.

Einleitung

In der Literatur über die physikalisch-chemischen Eigenschaften und die Wirkungen von Fluorverbindungen werden die Bezeichnungen „Fluor“ und „Fluorid“ gleichwertig zur Beschreibung von Verbindungen des Elements Fluor angewandt. In dieser Richtlinie wird „Fluor“ allgemein dort benutzt, wo eine exakte Unterscheidung zwischen ionischen und molekularen Formen oder zwischen gas- und partikelförmigen Verbindungen ungewiss oder unnötig ist. Diese Bezeichnung umfasst alle Verbindungen des Elements unabhängig von der chemischen Form.

In der Natur kommt Fluor nur in Form von Verbindungen vor, z.B. in Flussspat (CaF_2), Kryolith (Na_3AlF_6) und Fluorapatit ($\text{Ca}_{10}\text{F}_2(\text{PO}_4)_6$) als den wichtigsten fluorhaltigen Mineralien der Erdkruste. Die wesentlichsten natürlichen Quellen für gas- und partikelförmige Fluorverbindungen in der Atmosphäre sind Vulkane, wobei Fluorwasserstoff (HF) die bedeutendste fluorhaltige Emissionskomponente ist. Weitere Fluorverbindungen, z.B. Siliciumtetrafluorid (SiF_4), Ammoniumfluorid (NH_4F), Natriumfluorosilikat (Na_2SiF_6) und Kaliumfluorosilikat (K_2SiF_6), sind ebenfalls wichtige Bestandteile von Vulkanemissionen.

Anthropogene Emissionen von Fluorverbindungen aus zahlreichen Industrieprozessen stellen für land- und forstwirtschaftliche Nutzpflanzen jedoch die größte Gefahr dar. Als Hauptquellen für fluorhaltige Luftverunreinigungen sind die Kohleverbrennung und die elektrolytischen Prozesse in der Aluminiumindustrie zu nennen. Weiterhin werden Fluorverbindungen durch Schmelz- und Brennprozesse beim Verarbeiten von Lehmen und Tonen sowie sonstigen

Preliminary note

The content of this guideline has been developed in strict accordance with the requirements and recommendations of the guideline VDI 1000.

All rights are reserved, including those of reprinting, reproduction (photocopying, micro copying), storage in data processing systems and translation, either of the full text or of extracts.

The use of this guideline without infringement of copyright is permitted subject to the licensing conditions specified in the VDI notices (www.vdi-richtlinien.de).

We wish to express our gratitude to all honorary contributors to this guideline.

A catalogue of all available parts of this series of guidelines can be accessed on the internet at www.vdi.de/2310.

Introduction

In literature describing the physical and chemical properties and effects of fluorine compounds, the terms “fluorine” and “fluoride” are used synonymously to describe fluorine compounds. This guideline uses the term “fluorine” in those cases where a precise distinction between ionic and molecular forms or between gaseous and particulate compounds is difficult or unnecessary. The term includes all compounds of the element regardless of their chemical form.

In nature, fluorine occurs only in the form of compounds, e.g. in fluorite (CaF_2), cryolite (Na_3AlF_6) and fluorapatite ($\text{Ca}_{10}\text{F}_2(\text{PO}_4)_6$) as the most important fluorine-containing minerals in the earth's crust. The main natural sources of gaseous and particulate fluorine compounds in the atmosphere are volcanoes, with hydrogen fluoride (HF) constituting the most significant fluorine-containing emission. Further fluorine compounds, e.g. silicon tetrafluoride (SiF_4), ammonium fluoride (NH_4F), sodium fluosilicate (Na_2SiF_6) and potassium fluosilicate (K_2SiF_6), are also important components of volcanic emissions.

Anthropogenic emissions of fluorine compounds from numerous industrial processes, however, pose the greatest danger to agricultural and forestry crops. The main source of fluorine-containing air pollutants are coal combustion and the electrolytic processes of the aluminium industry. Fluorine compounds are also released by melting and combustion processes during treatment of loams, clays, and other rocks and minerals, e.g. from brickworks, and also in the production

Steinen und Erden frei, also z.B. aus Ziegeleien, außerdem bei der Produktion von Superphosphat-Düngemitteln aus Rohphosphaten. Außer Flusssäurefabriken können auch Emailierwerke, Glashütten, Glasätzereien und Anlagen zur Uranaufbereitung Fluorverbindungen emittieren.

Unter den gas- und partikelförmig auftretenden fluorhaltigen Luftverunreinigungen haben die wasserlöslichen gasförmigen Verbindungen die stärkste phytotoxische Wirkung. Die größte praktische Bedeutung hat dabei Fluorwasserstoff (HF), da er weit verbreitet auftritt, auch infolge von Umsetzungen anderer, vergleichbar phytotoxischer Verbindungen wie Siliciumtetrafluorid und Kieselfluorwasserstoffsäure (H_2SiF_6).

Fluorwasserstoff wurde schon im 19. Jahrhundert als pflanzenschädigende Luftverunreinigungs-komponente erkannt [1]. Speziell aus dem Umgebungs-bereich von Düngemittelfabriken [1 bis 5], Ziegeleien [6 bis 8] sowie Glas- und Emailleanlagen [5; 9] stammen die ersten detaillierten Angaben über fluorbedingte Vegetationsschäden.

Erst nach dem ersten Weltkrieg erlangten Fluorimmissionen größeres Interesse, als mit dem Beginn der elektrolytischen Aluminiumproduktion und der Umstellung auf größere Anlagen in Glashütten, Ziegelwerken, Keramikbetrieben und zur Herstellung und Verarbeitung von Flusssäure sowie in Stahlwerken (Siemens-Martin-Öfen) stärkere Wirkungen in Gärten, an Baumbeständen sowie in Wäldern auftraten [10 bis 12]. Die Schadwirkungen blieben jedoch im Allgemeinen örtlich begrenzt, da die Industriebetriebe zumeist isoliert lagen und ihre Abgase über relativ niedrige Schornsteine ableiteten. Mit der zunehmenden Industrialisierung und dem verstärkten Einsatz von Kohle zur Energiegewinnung sind Fluorverbindungen in Industrie- und Ballungsgebieten allgemein an der Luftverunreinigung wesentlich beteiligte Schadstoffe geworden, die durch hohe Schornsteine über weitere Flächen verteilt werden.

Festzustellen ist jedoch, dass die Emission von Fluoriden insbesondere aus Großanlagen in den letzten Jahren rückläufig ist. In der EU wurden im Jahre 2004 etwa 14000 t Fluorwasserstoff in die Luft emittiert [13].

Aus diesem Abriss wird deutlich, dass Vegetationsschäden durch Fluorverbindungen maßgeblich von der industriellen Entwicklung geprägt sind. Sie gliedern sich in

- Schäden in Gebieten in der Umgebung einzelner spezifischer Emittenten und
- Schäden inmitten größerer Industrie- und Ballungsgebiete mit Mischimmissionen, an denen auch Fluorverbindungen beteiligt sind.

of superphosphate fertilisers from primary phosphates. In addition hydrofluoric acid plants, enamelling plants, glassworks, glass etching plants and uranium processing plants may also emit fluorine compounds.

Water-soluble, gaseous compounds have the greatest phytotoxicity of all gaseous and particulate fluorine-containing air pollutants. Hydrogen fluoride (HF) is of the greatest practical concern because it is so widespread, partly due to conversion of other equally phytotoxic compounds such as silicon tetrafluoride and hydrofluorosilicic acid (H_2SiF_6).

Hydrogen fluoride was known to be a phytotoxic air pollutant as early as the 19th century [1]. The first detailed reports of vegetation damage caused by exposure to fluorine compounds are derived from areas surrounding fertiliser factories [1 to 5], brickworks [6 to 8] and glass and enamel works [5; 9].

It was not until after the First World War that fluorine emissions started to attract greater interest, as stronger effects began to emerge in gardens, plantations and forests. These were traced back to emissions from new electrolytic aluminium production facilities, the transition to larger plants for the manufacture of glass, bricks and ceramics, the production and processing of hydrofluoric acid and open-hearth furnaces in steel plants [10 to 12]. However, the harmful effects generally remained locally confined since most of the factories were in isolated locations and their exhaust gases were discharged via relatively low stacks. With growing industrialisation and the increased use of coal for power generation, fluorine compounds, distributed by higher stacks over larger areas, have become major components of air pollution in industrial and densely populated areas.

It must be pointed out, however, that fluoride emissions from large facilities in particular have been in decline in recent years. In the EU around 14000 t hydrogen fluoride were discharged to atmosphere in 2004 [13].

This summary shows that industrial development is largely responsible for vegetation damage caused by exposure to fluorine compounds. Two types of vegetation damage are recognised:

- damage occurring in areas surrounding specific, individual emission sources and
- damage occurring within larger industrial and densely populated areas exposed to a variety of pollutants including fluorine compounds.

Die ökologische und ökonomische Bedeutung dieser Schäden ergibt sich bei der erstgenannten Ausprägung vielfach durch das rasche Absterben von Waldflächen. Aus der Nachbarschaft von Ziegeleien und Keramikwerken sind z.B. Totalschäden von Fichtenbeständen bis zu 200 ha Flächenausdehnung und 2 km Entfernung von den Betrieben belegt [14]. In der Umgebung von Aluminiumwerken wurden mehrere hundert bis einige tausend Hektar Wälder schwer geschädigt bzw. nachhaltig zerstört und ihre Wiederaufforstung und Nutzung lange Zeit unmöglich gemacht [15 bis 18]. In norwegischen Fjorden sind Kiefernwälder bis 13 km Entfernung durch Fluorwasserstoff-Einwirkung aus Aluminiumhütten zerstört und sichtbare Schäden bis 32 km Entfernung nachgewiesen worden [19].

Die vorliegenden Ergebnisse über Schadwirkungen im Freiland stimmen darin überein, dass Fluorverbindungen die Vegetation in Quellnähe stark schädigen kann; die auffälligen Schadwirkungen wie Blattverfärbungen, Blattnekrosen, vorzeitiger Blattfall oder das Absterben von Pflanzen klingen mit der Entfernung von den Quellen relativ schnell ab.

The ecological and economic significance of the first type of damage frequently arises from the rapid loss of forest areas. In the vicinity of brickworks and ceramic works, for example, the total loss of spruce plantations covering an area of up to 200 ha at a distance of 2 km from the emission source was recorded [14]. In an area surrounding aluminium works several hundred to several thousand hectares of woodland were severely damaged or lastingly destroyed, making reforestation and land use impossible for a long time [15 to 18]. In Norwegian fjords pine forests were destroyed by the effects of hydrogen fluoride up to distances of 13 km from aluminium smelters and visibly injured up to distances of 32 km [19].

Present results of investigations into the harmful effects in the field concur that fluorine compounds are capable of inflicting severe damage on vegetation close to emission sources; visible harmful effects such as leaf discolouration, leaf necrosis or plant death diminish relatively quickly with increasing distance from the source.