
Materialien

Nr. 26

Normierung und Konventionen
in der Abfallanalytik
– Aufgaben und Ziele –



Landesumweltamt
Nordrhein-Westfalen

Materialien

Nr. 26

Normierung und Konventionen
in der Abfallanalytik
– Aufgaben und Ziele –

18. Aachener Werkstattgespräch
am 29. und 30. September 1994 in Essen
Tagungsband

Zentrum für die Aus- und Fortbildung in der
Wasser- und Abfallwirtschaft NRW GmbH (ZAWA)
(ab 1995: Bildungszentrum für Entsorgungs-
und Wasserwirtschaft GmbH-BEW)

Essen 1996

IMPRESSUM

**Herausgegeben vom
Landesumweltamt Nordrhein-Westfalen
Wallneyer Str. 6 • 45133 Essen • Telefon (02 01) 79 95 - 0**

ISSN: 0947 – 5206

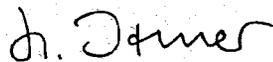
Redaktion: Dr. Hans-Dieter Stock

Gedruckt auf 100 % Altpapier ohne Chlorbleiche

Vorwort

Am 29. und 30. September 1994 fanden zum zweiten Mal die Aachener Werkstattgespräche im ZAWA (dem heutigen Bildungszentrum für die Entsorgungs- und Wasserwirtschaft GmbH - BEW -) Essen unter der Leitung der Wasserlaboratorien Roeten, des Institutes zur Förderung der Wassermengen- und Wassergütwirtschaft sowie des Landesumweltamtes NRW statt. Der Tradition der Aachener Werkstattgespräche folgend waren wiederum die Umweltanalytiker geladen, über die neuesten Entwicklungen auf dem Sektor der chemischen Analytik von Wasser, Abwasser und Abfall in einen regen Gedankenaustausch zu kommen. Zentrales Thema war in diesem Jahr die Abfallanalytik. Lange Zeit als Anhängsel der Abwasseranalytik angesehen, sind derzeit neue Entwicklungen hierzu auch in Europa zu erkennen. Darum galt es, sich frühzeitig über die Tendenzen der Normung und der Konventionen zu unterhalten, mit dem Ziel, hier nicht eine völlig neue Analytik aufzubauen, sondern nach Möglichkeit problemangepaßte Wege zu finden, die Abfallanalytik nach einer entsprechenden Probenvorbereitung mit den Methoden der Wasseranalytik oder artverwandten Verfahren zu bewältigen.

Mit über hundert Teilnehmern fanden das Werkstattgespräch und die angeschlossene themenspezifische Ausstellung wieder einen sehr guten Anklang. Die regen Diskussionen zu den einzelnen Beiträgen und die zahlreichen Gespräche in den Pausen und am Rande der Veranstaltung zeigten, daß es angebracht erscheint, die "Aachener Werkstattgespräche" fortzuführen.



Essen, im April 1996

Dr. Ing. Harald Irmer
Präsident des
Landesumweltamtes NRW



Inhaltsverzeichnis

	Seite
Vorwort	3
Referate:	
Normierung und Konventionen in der Abfallanalytik – Aufgaben und Ziele <i>H.-D. Stock, Landesumweltamt NRW, Essen</i>	7
Die analytischen Fallen in der TA Abfall <i>A. Franzen</i>	13
Abfallprobe quo vadis ? <i>U. Eckhoff, Landesumweltamt NRW, Essen</i>	27
Abfallanalytik von Elementen mit Methoden der Wasseranalytik <i>M. Oberdörfer, Landesumweltamt NRW, Essen</i>	39
TOC-Bestimmung in Feststoffen – Anforderungen an die Praxis <i>K. Schäfer, Landesumweltamt NRW, Essen</i> <i>T.M.L. Dang, FH Aachen,</i> <i>B. Meuser, FH Krefeld,</i> <i>A. Hölscher, FH Steinfurt</i>	53
PCB-Bestimmung in Abfällen, Schlämmen, Sedimenten und Böden <i>J. Alberti, P. Bachhausen, U. Brill</i> <i>Landesumweltamt NRW, Essen</i>	65
Die Untersuchung von Aschen und Schlacken aus der Wirbelschichtverbrennung von Klärschlamm <i>D. Düpütel, R. Wangert, Emschergenossenschaft/Lippeverband, Essen</i>	83
Bestimmung von polycyclischen aromatischen Kohlenwasserstoffen in Schlamm, Sediment und Boden mittels Hochleistungs-Flüssigkeits-Chromatographie <i>R. Reupert, Landesumweltamt NRW, Essen</i>	99
Humanverfügbarkeit von Schadstoffen über den Magen-Darm-Trakt; eine ergänzende Konventionismethode <i>A. Hack, F. Selenka, Ruhr-Universität Bochum,</i> <i>Lehrstuhl für Allgemeine- und Umwelthygiene</i>	107
Die Elution unter vergleichbaren Bedingungen; Teil A Anorganika <i>A. Barrenstein, Landesumweltamt NRW, Essen</i>	121

Elutionstests zur Bewertung von Abfällen und belasteten Böden in bezug auf die Kontamination mit organischen Schadstoffen <i>A.V. Hirner, Institut für Umweltanalytik, Universität GH Essen</i>	127
Altlastensanierung unter bebauten Flächen – am Beispiel eines überbauten Gaswerkgeländes – <i>J.K. Reichert, M. Roemer, RWTH Aachen, Wasserlaboratorien Roetgen</i>	147
Schnellanalytik und Vor-Ort-Analytik <i>O. Huschens, J.K. Reichert, J. Lochtman, RWTH Aachen Wasserlaboratorien Roetgen</i>	171
Liste der bisher erschienenen LUA-Materialien.....	187

Normierung und Konventionen in der Abfallanalytik - Ziele und Perspektiven -

Hans-Dieter Stock, Landesumweltamt NRW

Das 18. Aachener Werkstattgespräch steht unter dem Motto:

"Normierung und Konventionen in der Abfallanalytik, Aufgaben und Ziele"

Aus diesem Grunde habe ich den einleitenden Vortrag bewußt mit dem neuen Untertitel "Ziele und Perspektiven" ausgestattet, da ja das gesamte Werkstattgespräch dazu dient, die Aufgaben der Umweltanalytik zu beschreiben. Dabei muß man unterscheiden, inwieweit die vorliegenden Aufgaben zielgerichtet angenommen und inwieweit die vorgegebenen Ziele innerhalb einer vorgegebenen Zeit auch erreicht werden können. Mein Ausblick hinsichtlich der Perspektiven zur Abfallanalytik geschieht vor dem Hintergrund, daß ich als Obmann des LAGA (Länderarbeitsgemeinschaft Abfall) Arbeitskreises "Analysemethoden" gewisse Perspektiven hinsichtlich der Vereinfachung der Abfallanalytik sowie ihrer Relation zur Wasseranalytik vorantreiben möchte.

Warum überhaupt Normierungen im Hinblick auf die Abfallanalytik?

Das Gebiet der Abfallanalytik ist im Vergleich zur Wasser- und Luftanalytik noch relativ jung und wenig bearbeitet, wenn man die wenigen Ansätze der LAGA in den siebziger und achtziger Jahren betrachtet.

Charakteristisch für die dort vorgenommenen Normen ist, daß es äußerst schwierig war, mit einer eigenen Abfallanalytik auch einen Konsens innerhalb der Bundesländer zu erzielen. Insofern war die Bearbeitung der LAGA-Richtlinien sehr zeitraubend und führte letztendlich dazu, daß diese Arbeiten eingestellt wurden.

Aus dem Grunde lautet das Motto des LAGA-Arbeitskreises "Analysemethoden":

Vereinfachen der Abfallanalytik

durch Adaption der Wasseranalytik

wo es möglich und sinnvoll ist.

Wir haben eine sehr gut ausgebaute Wasseranalytik, die schon 1938 im Rahmen der "Deutschen Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlammanalytik"

(DEV) später im Rahmen des DIN und neuerdings auch im Bereich von ISO und CEN eine weite Verbreitung und eine gute Anwendung gefunden haben.

Warum sollen wir nicht hergehen und versuchen, diese in der Wasseranalytik so gut beschriebenen Methoden auch in der Abfallanalytik anzuwenden? Das bedingt allerdings, daß wir im Bereich der Abfallanalytik zu gewissen Kompromissen bereit sind und unser Verständnis der Abfallanalytik nicht als l'art pour l'art, sondern als Teil der Umweltanalytik sehen, die in Analogie zur Wasseranalytik anfällt, und zwar immer an den Stellen, an denen aus dem Abfall Stoffe in den Wasserpfad hineingedrängt werden. Dies kann z.B. während des Produktions- oder Abfallbehandlungsprozesses sein, daß bestimmte Stoffe mit wäßrigen Medien eluiert werden und in das aquatische Milieu gelangen. Es kann aber auch sein, daß nach Gebrauch, Produkte zu Abfall werden und im Rahmen einer Behandlungsanlage mit Wasser in Kontakt kommen (mittelbar oder unmittelbar) oder daß sie bei einer Endablagerung auf einer Deponie immerhin die Gefahr in sich bergen, auf den Grundwasserpfad zu wirken. Aus diesem Grunde ist es verständlich, daß unser Bestreben dahin geht, keine eigenständige, isolierte Abfallanalytik als völlig neues Gebiet neben der bestehenden Wasser-, Boden- und Luftanalytik aufzubauen, sondern die Abfallanalytik als integralen Bestandteil der Umweltanalytik zu sehen und sie den vorhandenen Methoden anzunähern.

Ein derartiges Vorgehen bedingt allerdings auch, daß wir die Abfallanalytik innerhalb einer gewissen Normungsebene betrachten müssen, und zwar nicht nur hinsichtlich der Reihe DEV, DIN (bzw. VDI) CEN, sondern daß wir erst einmal primär sehen, wie sieht das eigentlich bei den Behörden, bei den Gesetzgebern und ihren Strukturen aus. Da muß man davon ausgehen, daß die Analytik im Bereich der LAWA (Länderarbeitsgemeinschaft Wasser) in gewisserweise forciert worden war, was dazu führte, daß es einen Kompromiß zwischen der LAWA und dem DIN gibt, daß keine eigenen Normungsaktivitäten in der LAWA stattfinden, sondern man intensiv in den Gremien des DIN mitarbeitet. Analoges gilt auch für den LAI (Länderarbeitskreis Immissionsschutz), der beim VDI, insbesondere der Kommission Reinhaltung der Luft aktiv ist und insofern seine Verfahren dort normt.

Bleiben noch die beiden übrigen Arbeitsgemeinschaften, die sich mit diesem Thema beschäftigen, nämlich die LAGA und die LABO (Länderarbeitsgemeinschaft Bodenschutz). Von letzterer ist bekannt, daß sie ihre eigenen Untersuchungstechniken hinsichtlich diverser Ansprüche entwickelt und bei den Landwirtschaftlichen Untersuchungsanstalten niederlegt, wie die Untersuchungstechniken hinsichtlich der Bodenrelevanz bestimmter Stoffe zu

ermitteln ist. Handelt es sich jedoch um kontaminierte Böden, dann fällt die Analytik in den Bereich der LAGA, der es obliegt, den Bereich der Altlasten und kontaminierten Böden mit abzudecken.

Hier öffnet sich neuerdings ein neues Feld, nachdem lange Zeit versucht worden war, eine gewisse neue Ordnung innerhalb der LAGA zu erzielen und die vorhandenen Richtlinien neu zu sortieren. Die Strategie, die auch im internationalen Bereich verfolgt wird und sich in der LAGA widerspiegelt, sieht so aus, daß man nicht bemüht ist eine eigenständige spezielle Feststoffanalytik aufzubauen, sondern sich lieber den bestehenden Untersuchungstechniken und -methoden anschließen möchte.

Zwischenbilanz:

Nachdem die verschiedenen Arbeitsgemeinschaften dargestellt wurden, ist auch der mediale Ansatz im Bereich der Umweltanalytik zu erkennen. Dieser mediale Ansatz besagt: in dem ursprünglichen Vorhaben, die Luft rein halten, wurden die Gewässer verunreinigt. In dem Verfahren der Gewässerreinigung wurden die Böden verunreinigt. Heute sind wir dabei die Abfälle, die mehr oder weniger als Reststoffe Wiederverwendung finden oder die nach Behandlung abgelagert werden sollen, bewerten zu müssen. D.h. der gesamte Bereich der Umwelt, soweit er sich medial darstellen läßt, ist aufgeteilt nach bestimmten Analytikarten, und zwar einerseits die Luftanalytik mit ihrer speziellen Probenahme, ihrer speziellen Nachweisempfindlichkeit und ihren speziellen Problemstoffen. Andererseits die Wasseranalytik mit ihrer Vielfalt an einzelnen Stoffen, Summen- und Wirkungsmeßgrößen und Bewertungskriterien. Aber auch die Analytik des Bodens hinsichtlich der Nährstoff- und Pestizidproblematik hinsichtlich der Problematik der Verfestigungen, der Zuordnung zu bestimmten Bodentypen und ähnlichem und last but not least das breite und völlig inhomogene Feld der Abfallanalytik.

Im Gegensatz zu den vorgenannten Umweltmedien (Luft, Wasser, Boden), bei denen man von einer gewissen natürlichen Homogenität ausgehen kann, (die vorhandenen Inhomogenitäten gleichen sich meist durch Integration über die Zeit oder den Raum aus) haben wir es beim Abfall insofern um extrem inhomogene Strukturen zu tun, als daß dort flüssige, pastöse, mnematische, aber auch feste (schnittfest, steinfest, verfertigte) Abfälle handelt, die metallischen oder nichtmetallischen, künstlichen oder natürlichen Ursprungs sein können. Hier öffnet sich eine fast unüberschaubar breite Palette von Möglichkeiten allein schon

hinsichtlich des Erscheinungsbildes, wenn man den Abfall allein unter analytischem Blickwinkel betrachtet. Hier gilt es durch vernünftige Strategien eine Systematik zu erstellen, damit die Abfallanalytik hinsichtlich ihres Wirkungspfades bewertet werden kann. Denn die Analytik ist kein Selbstzweck sondern dient letztendlich für Eingruppierungskenngrößen in die Relevanz von Stoffen oder als Bewertungskriterien hinsichtlich der Umweltverträglichkeit, der Auswirkungen auf den Menschen, auf Tiere und Pflanzen oder sonstiges. Alle derartigen, wirkungsbezogenen Ansätze liegen letztendlich der Fragestellung der Analytik zugrunde.

Insofern ist die Abfallanalytik differenziert zu sehen und läßt sich eingruppieren entweder im Bereich der Wasseranalytik oder im Bereich der Luftanalytik oder im Bereich der Bodenanalytik. Eine spezielle Material- oder Feststoffanalytik ist dabei nicht auszuschließen, insbesondere dann nicht, wenn es sich nicht um Abfälle im klassischen Sinn handelt, sondern "Reststoffe" bzw. Kreislaufendprodukte nach dem Kreislaufwirtschaftsgesetz.

Die Analytik als solche ist extrem komplex. Sie wird dadurch nicht vereinfacht, daß es eine Vielfalt von Veröffentlichungsmöglichkeiten gibt, wie man seine hausgemachte Idee letztendlich zu einer Norm bringen kann. Gerade die Normvielfalt ist das, was normalerweise ein Hindernis darstellt auf dem Wege zu mehr Transparenz und Vergleichbarkeit sowie zu objektivierten Bewertungsmaßstäben. Bei der derzeitigen Normenvielfalt können wir im Grunde zwei Ebenen unterscheiden, und zwar einerseits die europäische Ebene, das ist der Bereich des CEN oder der Euronormen sowie der im Rahmen der ISO veröffentlichten Normen, die eine sehr weite Verbreitung gefunden haben, andererseits die Normen mit mehr nationalem Charakter, wie die DIN-Normen oder VDI-Richtlinien oder die DEV, die eine völlig andere Qualität insofern aufweisen, als daß sie einen weniger verbindlichen Charakter haben.

Euronormen (EN) werden normalerweise vom CEN nur aus dem Grunde eingeführt, weil sie damit einen Eingang in europäische Richtlinien finden. Ebenso sieht es bei den Deutschen Industrie Normen aus, die Eingang in die Gesetzgebung und somit Verordnungscharakter gefunden haben. Gleiches gilt auch bei den Richtlinien des VDI, insbesondere der Kommission Staub, Reinhaltung der Luft, bei denen sehr viele Richtlinien mit Verordnungscharakter eingeführt worden sind.

Warum brauchen wir überhaupt diese Normenvielfalt? Ist es nicht vielleicht einfacher, die gesamten Normen abzuschaffen und sich statt dessen darüber zu

unterhalten, wie hoch der Staubgehalt der Luft ist und wie man ihn vermindern kann?

Sollen wir nicht einfach unser Gehirnschmalz dazu verwenden, nicht neue Analysenverfahren auszudenken, um einen bestimmten Stoff in der Umwelt nachzuweisen, sondern statt dessen uns gleich ein Verfahren ausdenken, wie wir diesen Stoff, der möglicherweise in der Umwelt auftritt, gleich beseitigen können bzw. aus der Umwelt fern halten? Das wäre doch viel effektiver.

Aber es gibt ein riesiges Problem: Da die Konzentrationen der gefährlichen Stoffe in der Umwelt meistens so gering sind, daß man sie nur mit einer gewissen Unsicherheit von 1 % bis 100 % nachweisen kann, muß man mit Schätzmethoden leben. Nun ist es aber nicht egal, wie man beispielsweise Chrom in einem Feststoff nachweisen will, ob mittels RFA oder nach Aufschluß mit Königswasser oder einem anderen Aufschlußverfahren oder einfach nach Elution mit Wasser und Detektion mit AAS oder ICP oder Photometrisch. Alle diese Faktoren der Analytik beeinflussen mehr oder weniger stark das Ergebnis. In Anbetracht dieser Tatsache, daß das Ergebnis nicht eine Maßzahl ist, die für jedermann sofort erkennbar ist, sondern aufgrund einer analytischen Schätzung erst zustande gekommen ist, kommt das große Problem auf, daß wir halt Normen und Konventionen benötigen.

Und hierzu möchte ich provokativ feststellen, daß wir mehr Konventionen und weniger Konzentrationen benötigen. Denn das Ergebnis einer Chrombestimmung nach DIN 38414 S7 heißt nicht, daß in dem Feststoff tatsächlich 3 mg/kg Chrom oder Chromsalze vorhanden waren, sondern es bedeutet nur, daß mit dieser Methode 3 mg/kg gefunden werden können bei einer Unsicherheitsspanne von ca. 30 %. Diese Unsicherheit sollte man allerdings auch ehrlicher Weise immer mit angeben. Insofern möchte ich an dieser Stelle Heisenberg zitieren, der gesagt hat:

*"Nicht die Welt sehen wir
sondern nur die Welt, wie wir sie sehen"*

auf unseren Fall angewandt bedeutet das, nur unsere Konventionen garantieren uns, daß wir in einer Sprache sprechen, wenn wir uns im Bereich der Umweltanalytik bewegen. Nicht eine absolute Konzentration läßt sich nachweisen, sondern es läßt sich nur nachweisen, daß ein bestimmter Stoff vorhanden ist und mit einer bestimmten Methode nachweisbar ist. Und damit sind wir auch in dem Bereich, in dem wir heute hauptsächlich derartige Konventionen und Normen, überhaupt die Entwicklung der Umweltanalytik benötigen, nämlich im Bereich der gesetzlichen Vorgaben.

Was nutzt das schönste Gesetz, wenn ihm nicht eine bestimmte regulative Wirkung immanent ist. Ich kann verbieten, soviel ich will, solange ich nicht die Möglichkeit habe, die Einhaltung des Verbotes auch zu kontrollieren, bzw. bei einer Überschreitung des Gesetzes auch mit Sanktionen reagieren zu können, solange kann ich mir die Gesetze sparen, sie sind wirkungslos. Insofern bedarf es schon einer Strukturierung der Regularien. Umweltanalytik wird heute benötigt, um Qualitätsziele in der Umwelt, die dringend erforderlich sind, definieren und kontrollieren zu können. Dabei müssen wir unterscheiden zwischen Gesetzen, in denen mit Absolutheit bestimmte Stoffe ausgeschlossen werden oder die Überschreitung bestimmter Konzentrationen auszuschließen ist, oder nur Verordnungen, die darauf hinweisen, daß bestimmte Stoffe auszuschließen sind, die aber nicht im eigentlichen Sinn die parlamentarischen Hürden genommen haben, sondern statt dessen aufgrund eines Gesetzes von der Exekutive erarbeitet werden. Daneben gibt es noch Richtlinien diverser Qualität, von der Europäischen Gemeinschaft, im Range eines Gesetzes, oder von einem Verein oder einer Arbeitsgemeinschaft mit weniger starker Verbindlichkeit.

Analoga gibt es auch im Bereich der privaten Normung. So haben DIN-Normen eine klare Verbindlichkeit, die den Vornormen oder Normentwürfen oder Manuskripten zu Normentwürfen fehlen, obwohl auch derartige Papiere eine weite Verbreitung finden und etliche Laboratorien danach arbeiten, da es meist Jahre braucht, bis daß eine Methode vom Manuskript zur Norm wurde ohne daß sich hierbei in der Regel gravierende Änderungen an der Methode ergeben. Hier sind Arbeits- und Merkblätter wesentlich schneller und flexibler. Allerdings ist deren Verbindlichkeit mangels eines breiten Konsens-Abstimmungsverfahrens auch nur eingeschränkt. Dennoch helfen diese Merk- und Arbeitsblätter den Praktikern weiter und können als Arbeitsgrundlage solange dienen, wie es noch keine Normen hierzu gibt.

*Analytik in der Umwelt,
Analytik für die Umwelt,
Analytik der Umwelt,
Umweltanalytik,*

was ist das ?

Die Umwelt ist Vielfältig, die Umwelt setzt sich unter anderem aus dem Tripel (Wasser, Boden, Luft) zusammen. Abfall gehört nicht hierin, erst recht nicht in die Umwelt. Was aber noch dazu gehört, das ist Natur, und die gilt es zu schützen.

Analytische Fallen der TA Abfall

A. Franzen, Ministerium für Umwelt, Raumordnung
und Landwirtschaft NRW

Eine Untersuchung von Abfällen ist erforderlich, um die Abfälle entsprechend ihren Stoffgehalten/Schadstoffgehalten einer umweltverträglichen Verwertung oder Entsorgung zuordnen zu können. Diese Untersuchung stellt eine wesentliche Entscheidungsgrundlage für die Sicherung der Entsorgung nach dem Stand der Technik dar.

Konventionen für die Untersuchung von Abfällen wurden z.B. in

- der Abfall- und Reststoffüberwachungsverordnung
- der TA Abfall, Teil 1
- der TA Siedlungsabfall
- den Technische Regeln der Länderarbeitsgemeinschaft
Abfall (LAGA); Anforderungen an die stoffliche Ver-
wertung von mineralischen Reststoffen / Abfällen

getroffen.

Die in diesen Vorschriften festgelegten Konventionen sollten vergleichbar sein, weil ja der Maßstab bzw. die Beurteilungsgrundlage für Abfälle immer einheitlich und das daraus folgende Ergebnis vergleichbar sein sollte. Dies bedeutet, daß die analytischen Verfahren zur Bestimmung der Inhaltstoffe gleich sein müssen.

Für die Parameter, die in den Anhängen 1 a bis 1 f der Anlage 3 der Abfall- und Reststoffüberwachungsverordnung über die Anhänge B und D der beiden Technischen Anleitungen Abfall hinaus genannt sind, wurden Analysenverfahren nicht ver-

bindlich festgelegt. Dies hat zur Folge, daß bei Deklarationsanalysen von Abfällen mit gleicher Herkunft die Vergleichbarkeit der Analyseergebnisse nicht unbedingt gegeben sein muß. (Folie 2, Anhang 1a der AbfRestÜberwV).

Vergleicht man nun erst einmal nur die in den beiden Technischen Anleitungen getroffenen Konventionen, so ist festzustellen, daß in der jüngeren Technischen Anleitung Siedlungsabfall einige Fehler bei der Festlegung der Bestimmungsverfahren für die Zuordnungswerte gegenüber der TA Abfall, Teil 1 berechtigt wurden. Allerdings wurde bisher versäumt, den Anhang B der TA Abfall, Teil 1 anzupassen.

Im folgenden möchte ich den Anhang B der TA Abfall, Teil 1 dem Anhang A der TA Siedlungsabfall gegenüberstellen und die Unterschiede und Schwachstellen aufzeigen:

Unter Nr. 1 beider Anhänge wird die Probenahme angesprochen. Unterschiedlich sind hier die jeweiligen Definitionen für homogene Abfälle.

Kunststoffabfälle sind in der Regel keine homogene Abfälle.

Nach meiner Auffassung ist es fast unmöglich, bei heterogenen Abfällen eine repräsentative Probenahme durchzuführen. Oft ist es in der Praxis der Fall, daß die Proben nicht vom analysierenden Labor, sondern vom Auftraggeber genommen werden. Dem Labor sind dann die genauen Umstände der Probenahme nicht bekannt. Aber schon die Durchführung der Probenahme bei Abfällen hat einen entscheidenden Einfluß auf die Analyseergebnisse und damit auch auf die anschließende Beurteilung sowie auf die Zuordnung der Abfälle zu bestimmten Entsorgungsverfahren.

Auf dieses Thema möchte ich allerdings an dieser Stelle nicht näher eingehen, da es Gegenstand des nächsten Vortrages sein wird.

Unter Nr. 2.2 in beiden Anhängen ist der organische Anteil des Trockenrückstandes der Originalsubstanz, bestimmt als Glühverlust, aufgeführt.

Die Zuordnungswerte liegen bei $\leq 10\%$ (TA Abfall, Teil 1), $\leq 3\%$ (Deponieklasse I, TA Si) und $\leq 5\%$ (Deponieklasse II, TA Si).

Eine Angabe des DIN-Verfahrens für die Bestimmung des Trockenrückstands fehlt. Allerdings wird der in der DIN 38 414-S 3 auf die DIN 38 414 - S 2 verwiesen.

Die DIN 38 414 - S 2 zur Bestimmung des Wassergehaltes und des Trockenrückstandes bzw. der Trockensubstanz verlangt eine Trocknung der Probe bei 105 ± 2 °C. Flüchtige Stoffe wie zum Beispiel organische Lösemittel, die in einigen Abfällen in relevanten Mengen enthalten sind, sind bereits während des Trockenvorgangs flüchtig und sind damit einer Bestimmung nicht mehr zugänglich.

In der DIN 38 414 - S 3 zur Bestimmung des Glührückstandes und des Glühverlustes der Trockenmasse eines Schlammes ist unter Nr. 2. Zweck folgender Text aufgeführt:

Ich zitiere:

Der Glührückstand kann als Maß für den Gehalt einer Probe (z.B. der Trockenmasse eines Schlammes) an nicht flüchtigen, anorganischen Verbindungen angesehen werden. Falls unter den Reaktionsbedingungen keine organischen Stoffe oder Zersetzungsprodukte abgegeben (z.B. H_2O , CO_2 , SO_2) bzw. aufgenommen (CO_2 , O_2) werden, erlaubt der Glühverlust über den nach DIN 38 414 Teil 2 ermittelten Trockenrückstand eines Schlammes hinaus auch eine Aussage über den Gehalt eines feuchten oder nassen Schlammes oder Abfalls an organischer Substanz. [1]

Aber genau diese in der DIN selbst getroffene Einschränkung für die Aussagekraft des Glühverlustes zum Gehalt an organischen Substanzen im zweiten Absatz ist bei Abfällen, die häufig aus Gemischen unterschiedlicher Stoffe bestehen, in vielen Fällen nicht auszuschließen. So weisen z.B. Schleifschlämme trotz der enthaltenen Kühlmittel nur geringe Glühverluste bzw. sogar "Glühgewinne" auf, da die in diesen Schlämmen elementar vorliegenden Metalle bei der Bestimmung des Glühverlustes oxidiert. Der Anteil des eingesetzten Kühlmittels wirkt sich in der Masse aus und ist erst z.B. durch den TOC oder den DOC im Eluat nachweisbar.

Bei Galvanikschlammern z.B. ist dagegen oft mit hohen Glühverlusten zu rechnen. Allerdings ist der hohe Glühverlust selten auf organischen Inhaltstoffe zurückzuführen; in den meisten Fällen ist der hohe Glühverlust im Verlust von Kondensations-, Hydrat- und Kristallwasser begründet.

Ebenso bleiben von schwer abbaubaren organischen Inhaltstoffe wie PCB's PAK's u.ä., Reste in der Probe was allerdings von der Masse her wohl vernachlässigbar ist. Die Gehalte derartiger Abfallinhaltsstoffe sind bei Abfällen, die einer Deponie

zugeführt werden sollen, im Regelfall so niedrig, daß sie zumindest auf die Bestimmung des Glühverlustes keinen besonderen Einfluß haben. Allerdings gibt der Glühverlust auch keinen Aufschluß darüber, welcher Art die organischen Verbindungen sind.

Bei der Beurteilung eines Ergebnisses für den Parameter Glühverlust muß das zuvor Gesagte unbedingt berücksichtigt werden. Der erhaltene Meßwert kann nur einen Anhalt zum Gehalt von organischen Substanzen im Abfall geben. Über die Art der Verbindungen sagt der Parameter Glühverlust nichts aus.

Würde man alleine das Analysenergebnis den Zuordnungswerten der beiden Technischen Anleitungen gegenüberstellen, könnte dies in vielen Fällen zu einer falschen Zuordnung von Abfällen führen.

Der Glühverlust, versehen mit einem Zuordnungswert, verfügt nur über eine sehr geringe Aussagekraft bezüglich der organischen Inhaltsstoffe eines Abfalls.

Aus diesem Grunde hat man in die Technische Anleitung Siedlungsabfall den TOC alternativ zum Glühverlust aufgenommen. Die TA Abfall, Teil 1 wurde aber bisher noch nicht um den TOC ergänzt. Lediglich im Abschnitt 4.4.3.1 c) heißt es:

"Bei Überschreitung des Zuordnungswertes D 2 (Glühverlust des Trockenrückstandes der Originalsubstanz) aus Anhang D kann eine oberirdische Ablagerung zugelassen werden, wenn in Verbindung mit den Angaben der Nr. 1 bis 7 des Entsorgungsnachweises der Nachweis erbracht wird, daß der Abfall unter Ablagerungsbedingungen zu keinen Reaktionen führt, durch die Schadstoffe in erhöhtem Maße freigesetzt werden können...." [2]

Eine Methode für diesen Nachweis wird nicht genannt.

Die Bestimmung des gesamten organisch gebundenen Kohlenstoffs (TOC) erfolgt analog DIN 38 409 H 3.

Der Zuordnungswert für den TOC in der TA Siedlungsabfall beträgt ≤ 1 Masse % für die Deponieklasse I und ≤ 3 Masse % für die Deponieklasse II.

In der DIN selber unter Nr. 1, Anwendungsbereich steht:

"Die in dieser Norm angegebenen Verfahren sind anwendbar auf Wässer aller Art mit TOC-Gehalten von etwa 0,1 mg/l bis über 1 g/l.

Für Abwässer mit hohem TOC-Gehalt werden im allgemeinen andere Verfahren und Gerätetypen eingesetzt als für Wässer mit niedrigem TOC-Gehalt.

Unter Umständen ist eine Verdünnung auf den Meßbereich des jeweiligen Verfahrens bzw. Gerätes notwendig". [1]

Die angegebene Massenkonzentration für die Anwendbarkeit des Verfahrens entspricht max. ca. 0,1 %, die Zuordnungswerte der TA Si liegen aber bei 1 bis 3 %. Dies bedeutet, daß Proben von Abfällen mit organischen Bestandteilen in der Regel verdünnt werden müssen. Eine Beschreibung zum Vorgehen bei der Verdünnung bei Feststoffproben wird in der TA Si nicht gegeben.

Das Verfahren zur TOC-Bestimmung ist für Wasserproben entwickelt worden. Dies bedeutet, daß bei Feststoffproben die zur Analyse kommende Probenmenge (500 mg) sehr gering ist. Geht man davon aus, daß Abfälle in vielen Fällen als inhomogene Gemische vorliegen, so kann man bei derartigen Proben davon ausgehen, daß die Reproduzierbarkeit des so erhaltenen Analysenergebnisses nicht gegeben ist. Das Landesumweltamt entwickelt derzeit ein Verfahren zur TOC-Bestimmung, dem die gleiche Probenmenge zugrunde liegt wie beim Glühverlust.

Dieser Verfahrensentwurf befindet sich derzeit in der europäischen Normung (C.E.N./TC 292/WG 5 N 12D). Es ist damit zu rechnen, daß die fachliche Arbeit im C.E.N. voraussichtlich im März 1995 abgeschlossen sein wird.

Ein weiterer Mangel der derzeit zur Anwendung kommenden TOC-Bestimmung ist, daß elementarer Kohlenstoff wie Ruß miterfaßt wird. In kontaminierten Böden aus dem Ruhrgebiet z. B. wird oft auch Ruß enthalten sein.

Bis zur Einführung einer neuen Bestimmungsmethode sind die aufgezeigten Fehlerquellen der DIN 38 409 H 3 bezogen auf feste Abfallproben bei der Beurteilung der Analysenergebnisse miteinzubeziehen.

In beiden TA'en sind die extrahierbaren lipophilen Stoffe in der Originalsubstanz begrenzt. Der Zuordnungswert in der TA Abfall, Teil 1 ist ≤ 4 Gew. %, in der TA Si $\leq 0,4$ Masse-% für Deponieklasse 1 und $\leq 0,8$ Masse-% für Deponieklasse II.

In der TA Abfall, Teil 1, wird als Bestimmungsverfahren angegeben:

"DIN 38404-H 17 / Gravimetrische Bestimmung

LAGA-Richtlinie KW 85 / Extraktion". [2]

Hier bleibt unklar, ob die Bestimmungsverfahren alternativ oder in Kombination miteinander anzuwenden sind.

In der TA Siedlungsabfall lautet die Angabe des Bestimmungsverfahrens:

"Extraktion nach LAGA-Richtlinien KW 85 und anschließende gravimetrische Bestimmung nach DIN 38409-H 17". [3]

Unklar ist bei der Angabe des Bestimmungsverfahrens weiterhin, ob die in der KW 85 angegebene chromatographische Reinigung bzw. die alternative Reinigung nach der Extraktion vor der gravimetrischen Bestimmung vorzunehmen ist.

Zu dem Extraktionsverfahren nach der LAGA-Richtlinie KW 85 ist zu bemerken, daß als Extraktionsmittel entweder 1,1,2-Trichlortrifluorethan oder Tetrachlorkohlenstoff benötigt werden. Beide Extraktionsmittel sind als bedenklich anzusehen, das erste wegen der Schädigung der Ozonschicht, das zweite wegen des Verdachts auf krebserzeugendes Potentials und ebenfalls wegen der Schädigung der Ozonschicht.

Dieses Verfahren sollte möglichst bald durch ein umweltfreundlicheres abgelöst werden.

Auch für die Bestimmung der lipophilen Stoffe hat das Landesumweltamt inzwischen ein neues Verfahren auf der Basis der Flüssig-CO₂-Extraktion entwickelt und zur Normung an beim C.E.N. eingerichtet. Die fachlichen Arbeiten sollen bis Ende 1995 abgeschlossen sein.

Die Eluatherstellung erfolgt bei beiden TA'en nach DIN 3814 - S4 mit Abweichungen.

Unterschiede bei den Abweichungen sind in den Technischen Anleitungen:

TA Abfall, Teil 1: - 1 mal pro Minute über Kopf schütteln
 - Es sind 250 ml Filterspritzen mit
 0,45 µm Filterspritzen zu verwenden.

TA Siedlungsabfall - 1 mal pro Minute über Kopf drehen

- Anschließend einmaliges Filtrieren über Membranfilter (Porenweite 0,45 µm); ggf. Druckfiltration.

Es erübrigt sich wohl, hier zu erläutern, daß eine Probe nicht 24 Stunden über Kopf geschüttelt werden sollte.

Ebenso werden Filterspritzen wie in der TA Abfall Teil 1 angegeben, nicht angeboten.

In der DIN 38414 wird unter Nr. 2, Zweck, darauf hingewiesen, daß "das Verfahren allerdings Werte ergeben kann, die unter Deponiebedingungen nicht oder nur in langen Zeitspannen erreicht werden. Die Schädlichkeit des deponierten bzw. zu deponierenden Materials ist aus den Analysenwerten des Eluats allein nicht zu ermitteln". [1]

Weiter heißt es:

"Zur Beurteilung des voraussichtlichen Deponieverhaltens und der zum Schutz des Grund- und Oberflächenwassers zu fordernden Ablagerungsbedingungen sind weitere Kriterien zu berücksichtigen. Dazu gehört z. B. das Verhältnis des eluierbaren Anteils zum Gesamtgehalt eines Stoffes im Trockenrückstand des Schlammes. Von Bedeutung sind außerdem die Wasserdurchlässigkeit des deponierten Materials und des Deponieuntergrunds, die vermutliche Jahresmenge des durch die Deponie sickern den Wassers, die Beschaffenheit des betreffenden Grundwassers, sein Pegelstand, seine Mächtigkeit und seine Fließrichtung eventuell auch seine Fließgeschwindigkeit. Gegebenenfalls sind auch mögliche Wechselwirkungen mit anderem Deponiegut oder von Sickerwasser mit dem anstehenden Boden zu beachten. Das sehr komplexe Deponieverhalten ist im Einzelfall also nur von einem Fachmann zu beurteilen". [1]

Manches des oben Gesagten ist mittlerweile durch die Anforderungen der beiden Technischen Anleitungen überholt, so z. B. die Aussage zum Deponieuntergrund, zum anstehenden Boden und zur Beschaffenheit, Pegelstand und Fließrichtung des Grundwassers. Da hohe Anforderungen an den Standort, die geologische Barriere und die Basisabdichtung durch die TA'en gestellt werden, müßte eigentlich dieser Abschnitt in der DIN angepaßt werden. Jedoch bleibt die Aussage erhalten, daß der eluierbare Anteil alleine zur Beurteilung der Ablagerung eines Abfalls nicht ausreicht.

Die in beiden TA'en angegebenen Zuordnungswerte aus der Eluatbestimmung haben die Maßeinheit mg/l.

Entsprechend der DIN 38414 - S 4 sind die Ergebnisse in mg/kg anzugeben, einmal bezogen auf die Originalsubstanz und zum anderen auf die Trockensubstanz der Probe. Es muß also eine Umrechnung des Meßergebnisses nach DIN erfolgen.

Geschieht dies nicht, so ist die Vergleichbarkeit der Werte nicht gegeben; es sei denn; die Bezugsgrößen Originalsubstanz bzw. Trockensubstanz (Einwaage) und das nach der Elution erhaltene Filtratvolumen werden in der Analyse angegeben.

Erforderlich ist die Umrechnung deshalb, weil laut DIN unter Nr. 6.3 bzw. 6.4 die Einwaage der Originalprobe zur Eluierung so zu bemessen ist, daß in ihr etwa 100 g Trockenmasse enthalten sind. Das Verhältnis zur Probenmenge zum Eluiermittel beträgt also nur etwa 1 : 10, was bedeutet, daß der Eluatansatz von Fall zu Fall unterschiedlich sein kann.

Daraus ergeben sich zwangsläufig unterschiedliche Konzentrationswerte.

Weiter geht laut DIN-Vorschrift noch die von der Probe zurückgehaltene bzw. abgegebene Feuchte in die Berechnung ein.

Hier ein Beispiel dazu:

Laut DIN 38414 - S 4 lautet die Gleichung für den Massenanteil des eluierten Stoffes bezogen auf den Originalschlamm:

$W_{ES} = (\beta * V_E) : m_S$ β Massenkonzentrat des eluierten Stoffes
im Eluat, in mg/l

V_E Volumen des filtrierten Eluats, in l •

m_S Masse der eingewogenen Originalprobe des
wasserhaltigen Schlammes, in kg

Idealfall:

- a) Der im Eluat gemessene Wert soll 10 mg/l betragen
Einwaage: 100 g Trockenmasse 100 % Trockenrückstand
Eluatvolumen (Filtrat), gemessen: 1000 ml

$$w_{ES} = (10 * 1) : 0,1 = 100 \text{ mg/kg}$$

- b) Meßwert im Eluat: 10 mg/l
Einwaage 110 g Trockenmasse bei 100 % Trockenrückstand
Eluatvolumen: 960 ml

$$w_{ES} = (10 * 0,96) : 0,11 = 87,3 \text{ mg/kg}$$

- c) Meßwert im Eluat: 10 mg/l
Einwaage: 120 g Trockenmasse bei 100 % Trockenrückstand
Eluatvolumen: 910 ml

$$w_{ES} = (10 * 0,91) : 0,12 = 75,8 \text{ mg/kg}$$

Umgerechnet auf mg/l unter Berücksichtigung Wasserauf- bzw. abgabe und der tatsächlichen Einwaage bzw. des Elutionsverhältnisses ergeben sich dann folgende Werte für den eluierbaren Anteil:

- a) 10 mg/l

b) 11,4 mg/l

c) 13,2 mg/l

Eindeutige Zuordnungswerte für die Parameter im Eluat hätten also eigentlich der DIN entsprechend in mg/kg angegeben werden müssen.

Für Kupfer im Eluat ist in der TA Abfall Teil 1 als Bestimmungsverfahren nur die DIN 38406-E21 (Atomabsorptionsspektrometrie) angegeben. In der TA Si wird alternativ noch die DIN 38406-E22 (ICP-OES) angegeben. Für diesen Parameter sollte die alternative Bestimmungsmethode auch in der TA Abfall Teil 1 ergänzt werden.

Für Nickel im Eluat ist in der TA Abfall Teil 1 das Bestimmungsverfahren DIN 38406-E21 (Anreicherung nach Extraktion) angegeben, in der TA Si dagegen DIN 38406-E11 (AAS) oder alternativ DIN 38406-E22.

Die Bestimmung nach der DIN 38406-E21 ist vorgesehen bei Proben, die nur geringe Gehalte an organischen Bestandteilen aufweisen. Dies ist bei Abfällen häufig nicht gegeben. Auch hier sollten die Bestimmungsverfahren der Technischen Anleitungen angeglichen werden.

Identitätskontrolle - TA Abfall Teil 1

Da im Anhang B ausschließlich DIN-Verfahren aufgeführt sind, und ein Hinweis auf Schnelltests im Zusammenhang mit der Identifikationsanalyse fehlt, muß auch die Identifikationsanalyse nach den DIN-Verfahren durchgeführt werden.

Praktisch ist dies bei der Anlieferung von Abfällen wegen des dafür benötigten Zeitrahmens nicht möglich.

Weiter steht im Anhang B Nr. 3.2:

"Die Identität des Abfalls gilt noch als nachgewiesen bei Abweichungen bis zum Zweifachen der Werte der Deklarationsanalyse". [2]

Hier werden alle Zuordnungswerte des Anhang D praktisch mit einem Faktor 2 versehen, ohne die unterschiedlichen schädlichen Auswirkungen der einzelnen Parameter zu bewerten oder die jeweilige festgelegte Höhe des einzelnen Zuordnungswertes zu berücksichtigen.

Selbst wenn man die besonderen Bedingungen (Erhalten einer repräsentativen Probe) berücksichtigt, ist ein Faktor 2 einheitlich für alle Parameter der Deklarationsanalyse nicht vertretbar. In diesem Zusammenhang stellt sich die Frage, wie bei einem Faktor 2 der pH-Wert, die Leitfähigkeit bzw. die Festigkeit zu beurteilen wäre.

In der TA Siedlungsabfall ist nicht mehr von der Identität und Identifikationsanalyse die Rede, sondern von der Bewertung der Meßergebnisse aus Kontrollanalysen.

Es werden nicht mehr alle Zuordnungswerte gleichermaßen mit einem einheitlichen Faktor versehen. Die Festigkeitsparameter wurden ausgeklammert.

Allerdings ist in der TA Si nicht mehr als Bezug für die Bewertung die Deklarationsanalyse sondern die Zuordnungswerte des Anhangs B herangezogen worden. Eine Kontrollanalyse kann sich meiner Meinung nach aber immer nur auf die eigentlichen Ursprungsanalyse des zu kontrollierenden Abfalls beziehen und nicht auf die allgemeinen Zuordnungswerte.

Zu den Beurteilungskriterien einer Kontrollanalyse bzw. einer Identifikationsanalyse gehören auch die Kenntnisse über die Herkunft, Produktionsverfahren etc..

Im Folgenden möchte ich kurz auf den erforderlichen Parameterumfang für die Vorgehensweise bei der Beurteilung der Zuordnung zu Entsorgungsanlagen eingehen. Der Katalog der besonders überwachungsbedürftige Abfälle im Anhang C der TA Abfall Teil 1 bietet dazu eine Orientierungshilfe.

Es heißt im Anhang C:

"Die endgültige Zuordnung eines Abfalls zu einer bestimmten Abfallentsorgungsanlage im Entsorgungsnachweis entsprechend der Abfall- und Reststoffüberwachungsverordnung". [2]

Dies bedeutet, daß für eine Beurteilung nicht nur die Zuordnungswerte der abfallrechtlichen heranzuziehen sind, sondern auch die Angaben der Verantwortlichen Erklärung und der Anlage 3 Anhänge 1 a bis 1 f der Abfall- und Reststoffüberwachungsverordnung, also z. B. Abfallherkunft, Beschreibung des Produktionsverfahren, anfallende Menge und weitere Parameter, falls sie für die Entsorgungsanlage relevant sind.

Hinweise für eine erforderliche Untersuchung weiterer Parameter können aus der Herkunftsbeschreibung des Abfalls kommen. Sollen z. B. teerhaltige Abfälle deponiert werden, so kann es erforderlich sein, den PAK-Gehalt zu ermitteln und weitere Bedingungen an die Art der Ablagerung festzulegen.

Beispiele für das Vorgehen in derartigen Fällen ergeben sich aus Einzelstellungennahmen des Landesumweltamtes zur Ablagerung bestimmter Abfälle.

Danach ist z. B. die Ablagerung von nicht verwertbarem teerhaltigen Straßenaufbruch auf einer Deponie der Klasse II nach TA Siedlungsabfall unter nachfolgenden Voraussetzungen möglich:

- Die Ablagerung muß in einem separaten anorganischen Teilbereich erfolgen.
- Das Material ist so einzusetzen, daß möglichst kein Sickerwasser hindurchfließen kann. Ein Kontakt mit organisch belastetem Sickerwasser ist sicher auszuschließen.

Abgesehen von den in den beiden Technischen Anleitungen genannten Ausnahmen von den Zuordnungswerten der Anhänge D und B, ist in beiden Technischen Anleitungen eine allgemeine Ausnahmeregelung in Nr. 2.4 vorgesehen.

Diese Ausnahmeregelungen sowie auch die begrenzte Anzahl von Zuordnungswerten in dem Anhang B der TA Siedlungsabfall und Anhang D der TA Abfall, Teil 1 räumen den Vollzugsbehörden einen Ermessens- und Beurteilungsfreiraum ein, den es im Rahmen von Einzelfallentscheidungen zu nutzen gilt.

Das Landesumweltamt ist vom MURL aufgefordert worden, Grundsätze und Vorgehensweise für solche Ausnahmen nach Nr. 2.4 TA Siedlungsabfall und TA Abfall, Teil 1, insbesondere für Abweichungen von den Zuordnungswerten für Deponien nach den Anhängen B und D, zu erarbeiten. Die Erarbeitung des Entwurfs soll um die Jahreswende 1994/1995 abgeschlossen sein.

Vor dem Hintergrund des zuvor Gesagten zu den zugrundeliegenden Bestimmungsverfahren der Zuordnungswerten und der Schwierigkeiten einer repräsentativen Probenahme bei Abfällen ist zu prüfen, ob feste Zuordnungswerte überhaupt sinnvoll sind.

Das eigentliche Ziel der Technischen Anleitungen eine Entsorgung nach dem Stand der Technik zu gewährleisten bzw. eine Zuordnung der Abfälle zum richtigen Entsorgungsverfahren zu gewährleisten, könnte auch ohne einen starren Rahmen von Zuordnungswerten erreicht werden.

Eine denkbare Alternative wäre vielleicht die Entwicklung von Wirkparametern für die Abfalluntersuchung.

Zum Abschluß möchte ich noch kurz auf das eingangs erwähnte Papier der Länderarbeitsgemeinschaft Abfall eingehen.

Das LAGA-Papier "Anforderungen an die stoffliche Verwertung von mineralischen Reststoffen / Abfällen; Technische Regeln" enthält im dritten Teil Anforderungen an die Probenahme und Analytik.

Die Eluatherstellung ist in diesem Papier abweichend von der DIN 38414-S4 und den Technischen Anleitungen Abfall geregelt. Damit sind die nach den Technischen Regeln der LAGA ermittelten Meßwerte wiederum nicht vergleichbar mit den Zuordnungswerten der Technischen Anleitungen.

Wünschenswert wäre auch hier ein einheitliches Vorgehen.

Literatur:

- [1] Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung
- [2] Gesamtfassung der Zweiten allgemein Verwaltungsvorschrift zum Abfallgesetz (TA Abfall) Teil 1 vom 12.03.1991
- [3] Dritte Allgemeine Verwaltungsvorschrift zum Abfallgesetz (TA Siedlungsabfall) vom 14.05.1993

Abfallprobe quo vadis ?

U. Eckhoff, Landesumweltamt NRW

Bevor man den Weg einer Abfallprobe beschreibt, ist es notwendig, sich Gedanken über ihre Herkunft zu machen. Zur Gewinnung der Probe ist eine Probenahme durchzuführen, die integraler Bestandteil der Untersuchung ist. Fehler die bei der Probenahme gemacht werden lassen sich im Verlauf der Untersuchung nicht mehr korrigieren.

Nach dem Fehlerfortpflanzungsgesetz ergibt sich die Varianz der gesamten Untersuchung durch Addition der Einzelvarianzen:

$$s^2 \text{ Gesamt} = s^2 \text{ Probenahme} + s^2 \text{ Probenvorbereitung} + s^2 \text{ Analytik}$$

Im Gegensatz zur Analytik ist die Entwicklung bei der Probenahme weit weniger fortgeschritten, sodaß die Entnahme von Proben das schwächste Glied innerhalb der Untersuchung darstellt. Grundlage einer Abfallprobenahme muß ein Probenahmekonzept sein, das u. a. folgende Gesichtspunkte einschließt:

Ziel der Untersuchung z.B.

Deklarationsanalyse

Identifikationsanalyse

Qualitätssicherung der Abfallbehandlung

Umfang der zu analysierende Meßgrößen

Probenahmeort

Lagerungsbedingungen

Probenahmeeinrichtung

Vorabinformation über den zu beprobenden Abfall

Entstehung des Abfalls

Abfall- und Reststoffschlüsselnummer

Konsistenz

Abfallmenge

Arbeitssicherheit

Ergebnis dieses Konzeptes ist ein eindeutiger Probenahmeauftrag.

Ziel der Untersuchung

Das Ziel einer Abfalluntersuchung kann z.B. die Definition eines Abfalls, die Festlegung des Entsorgungsweges, die Zuordnung zu einer konkreten Entsorgungsanlage, die Überprüfung von Umweltauswirkungen oder die Feststellung einer unerlaubten Abfallbeseitigung sein. Alle diese Fragestellungen bedingen einen unterschiedlichen Untersuchungsumfang dem bei der Probenahme Rechnung getragen werden muß.

Der damit vorgegebene **Umfang der zu analysierenden Meßgrößen** hat direkte Auswirkungen auf:

die Probenahmegeräte,

die Probengefäße,

die Probenmenge und

die Durchführung der Probenahme zwischen denen erhebliche Wechselwirkungen bestehen. Diese weitreichenden Zusammenhänge verdeutlichen, daß die Fragestellung nach erfolgter Probenahme nicht mehr geändert werden sollte. Ist es unvermeidbar den Umfang der zu analysierenden Meßgrößen zu erweitern, ist eine Überprüfung der einzelnen Probenahmeschritte auf eine Qualitätsbeeinträchtigung für die hinzukommenden Parameter unerlässlich. Können Qualitätseinbußen nicht ausgeschlossen werden, ist von einer erweiterten Untersuchung abzusehen und eine neue angepaßte Probenahme durchzuführen.

Die Wahl des Probenahmeortes kann ein wesentliches Kriterium für die Erfüllung des Probenahmeauftrags darstellen. Mögliche Entnahmestellen für eine Abfallprobe sind:

die direkte Anfallstelle z.B. in einer Produktionsanlage

Lagerflächen zur Zwischenlagerung des Abfalls

Transportfahrzeuge

Entsorgungsanlagen

Wird die Probenahme an der direkten Anfallstelle durchgeführt, kann von der geringsten Veränderung in der Zusammensetzung ausgegangen werden. Dies ist insbesondere bei der Untersuchung von flüchtigen Bestandteilen von entscheidender Bedeutung. Außerdem lassen sich Vor- Ort häufig zusätzliche Informationen über die Abfallentstehung, die eingesetzten Ausgangsmaterialien und Hilfsstoffe gewinnen, die die Repräsentativität der Probenahme erhöhen können. So bedingt eine chargenweise Produktion eine größere Probenzahl als dies bei

kontinuierlichen Prozessen der Fall ist. Bei der Beprobung von Lagerflächen sind die Lagerungsbedingungen zu berücksichtigen und genau zu dokumentieren. Bei längerer offener Lagerung können leicht-flüchtige Verbindungen verdunstet sein, oder leicht-lösliche Substanzen durch Niederschläge ausgewaschen worden sein. Auf dem Transport können Abfälle unterschiedlichen äußeren Einwirkungen unterliegen. Neben den bei der offenen Lagerung beschriebenen Veränderungen sind Beeinflussungen durch Entmischung bei flüssigen Mehrphasensystemen, Sedimentationen bei fest, flüssigen Abfällen, sowie Entmischungen bei Feststoffen unterschiedlicher Korngröße bei der Beprobung aus Fahrzeugen und Behältern zu berücksichtigen. Die Zulässigkeit der Zuordnung zu einer Abfallentsorgungsanlage ist durch eine Beprobung und Untersuchung im Eingangsbereich der Anlage sicherzustellen. Insbesondere im Hinblick auf die geringe zur Verfügung stehende Zeit und die Arbeitssicherheit der Probennehmer sollten vermehrt stationäre Probenahmeeinrichtungen geschaffen werden, die eine qualitativ hochwertige Probenahme unter sicheren Bedingungen ermöglicht. Es sollten dazu technischen Einrichtungen wie z. B. Transportbänder, Umfüll- und Pumpeinrichtungen zu Verfügung stehen, die durch optische Kontrolle des angelieferten Abfalls eine repräsentative Probenahme ermöglichen.

Abfallkonsistenz

Unter identischen Abfall- bzw. Reststoffschlüsselnummern können Stoffe unterschiedlicher Konsistenz zu beproben sein. Es ist daher für den qualifizierten Einsatz der Probenahmegeräte notwendig, genaue Informationen über die Konsistenz des angelieferten Materials zu erhalten. Desweiteren können die Fragestellung der Untersuchung, die Anzahl der Proben sowie die Probengefäße bei unterschiedlicher Konsistenz variieren. Dies gilt insbesondere in den Fällen in denen sich mehrere Phasen ausbilden, die einzeln zu beproben sind.

Abfallmenge

Die Menge des zu beprobenden Abfalls sollte vor der Durchführung der Probenahme bekannt sein um die geeignete Beprobungstechnik auszuwählen, eine ausreichende Anzahl Probengefäße vorzuhalten und die Anzahl der Proben abschätzen zu können.

Anlieferungsform

Die Anzahl, Form und das Volumen der Abfallbinde oder Aufhaldungen bestimmen neben der Repräsentativität und der Inhomogenität, die Anzahl der Einzelproben. Bei unbekanntem Abfällen ist darauf zu achten, daß jeder Behälter einzeln beprobt wird, insbesondere dann wenn sich organoleptische Unterschiede

ergeben. Durchschnittsproben sollten nur in den Fällen erstellt werden, in denen die Informationen zu dem beprobten Abfall und die Fragestellung der Untersuchung dies zulassen. Gebinde mit Abweichung von den erwarteten Eigenschaften z.B. bei der organoleptischen Ansprache sind einzeln zu beproben.

Arbeitssicherheit bei der Probenahme

Die Heterogenität von Abfällen und die Möglichkeit des Vorhandenseins unterschiedlicher Schadstoffe stellt für die Arbeitssicherheit des Probenehmers ein besonderes Problem dar, da im Laufe der Probenahme Schadstoffe freigesetzt werden können. Es ist daher notwendig, durch technische, organisatorische und persönliche Schutzmaßnahmen Gesundheitsgefährdungen und Unfallgefahren zu minimieren.

Art und Umfang der Arbeitssicherheitsmaßnahmen sind auf die speziellen Gefährdungsmöglichkeiten abzustimmen.

Die nachfolgende Tabelle enthält eine Empfehlung zu einer Mindestausstattung für die persönliche Schutzausrüstung.

Bei der Gefahr einer hohen Exposition des Probenehmers können noch weitergehende Körperschutzmaßnahmen (z.B. Atemschutzgeräte, Vollschutzanzüge) notwendig sein.

Grundausrüstung für eine Körperschutzausrüstung der Probenehmer im Bereich Abfall

Bezeichnung	Norm	Bemerkungen
1. Bauschutzschuhe	DIN 4838	ohne Ledersohle
2. Wetterjacke	DIN 61536	abwaschbar, z.B. PU-beschichtet
3. Schutzhandschuhe	DIN 4841	chemikalienbeständig, evtl. Baumwollunterhandschuhe
4. Arbeitsschutzhelm	DIN 4840	
5. Schutzschirm	DIN 58214- Teil 4	zusätzlich zu 4.
6. persönliche Schallschutzmittel	DIN 32760	
7. Partikelfilter	DIN 3181/P2 DIN 3181/P3	bei Staubanfall
8. Einwegchemikalienanzug	DIN 32763	atmungsaktiv
9. Gas- Warn- Meßgerät		Meßbereich und Zulassung beachten
10. Rettungskoffer	DIN 13169	mit Augenspülflasche
11. Selbstretter		umluftunabhängig

Probenahmegeräte

Die Auswahl des geeigneten Probenahmegerätes soll sich neben der Konsistenz des Abfalls, an der zu beprobenden Abfallmenge und den zu untersuchenden Meßgrößen orientieren. Die nachfolgende Aufstellung beinhaltet einige gebräuchliche Geräte, die jedoch keine spezifische Entwicklung für die Abfallprobenahme darstellen, sondern aus anderen Bereichen der Probenahme stammen.

Probenahmegeräte	Konsistenz des zu beprobenden Abfalls			
	fest	schlammig 1	schlammig 2	flüssig
Probenbohrer	x			
Probenstecher	x			
Schaufel	x			
schraubenförmiger Probenstecher	x			
Schlammschnapper		x	x	
Schöpfer				
offener Stechheber			x	x
Verschlußstechheber			x	x
Tauchflasche			x	x
1 = stichfest				
2 = nicht stichfest				

Abb. 1 Gebräuchliche Probenahmegeräte

Die Anwendung dieser Geräte bezieht sich hauptsächlich auf die Beprobung homogener Abfälle in geringen Mengen. Zur Probenahme großer Mengen sehr inhomogener Abfälle sind, vor allem bei Entsorgungs- und Behandlungsanlagen, technische Probenahmeeinrichtungen zu schaffen, die repräsentative Beprobungen erleichtern oder erst ermöglichen. In diesem Zusammenhang stellt die Probenentnahme von Transportbändern eine gute Möglichkeit dar, da sich während des Transportes auch eine organoleptische Prüfung durchführen läßt. Die Materialien der verwendeten Probenahmegeräte sind so zu wählen, daß sowohl eine Kontamination der Probe als auch eine Adsorption von Schadstoffen aus dem Abfall verhindert wird. Der Einsatz von Kunststoff ist bei einer Abfallbeprobung und anschließender Untersuchung auf organische Parameter in jedem Fall zu vermeiden.

Probengefäße

Die Entscheidung bei der Auswahl des geeigneten Probengefäßes orientiert sich an der Konsistenz, den zu bestimmenden Meßgrößen, Vorgaben aus dem Analysenverfahren, der Probenkonservierung und der Zusammensetzung. Ein möglicher Ablauf der Entscheidungsfindung ist in der Abbildung 2 dargestellt. Die Kosten für qualifizierte Probengefäße, die in diesem Zusammenhang insbesondere bei der Verwendung von Schliffflaschen angeführt werden, sollten immer im Zusammenhang mit den Analysenkosten und den Konsequenzen möglicherweise falscher Analyseergebnisse gesehen werden. Darüber hinaus lassen sich Glasflaschen nach einer sachgerechten Reinigung wiederverwenden. Bei dieser Betrachtungsweise tritt der Anschaffungspreis für Probengefäße dann sehr schnell in den Hintergrund.

Probenmenge

Die Probenmenge richtet sich nach :

- der Anzahl der untersuchten Meßgrößen
- den Vorgaben der einzelnen Analysenverfahren
- der Homogenität des Abfalls
- der Gesamtmenge des zu beprobenden Abfalls

Die Mindestprobenmenge sollte unter Berücksichtigung einer ausreichenden Rückstellprobe mindestens 2 kg betragen. Bei eingeschränktem Untersuchungsumfang kann mit der Untersuchungsstelle auch eine geringere Probenmenge vereinbart werden.

Durchführung der Probenahme

Die Schwierigkeiten bei der Durchführung der Abfallprobenahme ergeben sich aus der Forderung nach der Repräsentativität. Während dieses Kriterium bei homogenen Produktionsabfällen noch für die Gesamtmenge des Abfalls zu realisieren ist, ergeben sich bei steigender Inhomogenität größte Probleme. Die nachstehenden schematischen Beispiele zeigen die Problematik einer räumlich begrenzten Anhäufung eines zu analysierenden Stoffes in einem Zweikomponentengemisch (Abbildung 3) Die sich daraus ergebende Fragestellung lautet: Wieviele Proben sind, an welcher Stelle, mit welcher Masse zu entnehmen, um die vorhandenen Stoffe repräsentativ zu erfassen?

Die statistische Betrachtung liefert folgende Beziehung:

$$N = \left[\frac{t \times s}{\pm U} \right]^2$$

N = zu entnehmende Anzahl von Einzelproben

t = Student-t-Faktor für eine statistische Sicherheit von ca. 95 %
Tabellenwert ca. 2

S = Standardabweichung zwischen den Einzelproben hinsichtlich der zu bestimmenden Komponente, in einer Voruntersuchung an mindestens 20 getrennt aufzuarbeitenden Einzelproben zu ermitteln, wobei in gleicher Weise mit gleichen Entnahmemengen vorzugehen ist wie bei der späteren Hauptprobenahme.

$\pm U$ = Genauigkeit, mit der die gesuchte Komponente, bezogen auf das Gesamtmaterial bestimmt werden soll.

Beispiel:

Bei einer angestrebten Genauigkeit von $\pm U = 0,05$ % und einer mittleren Standardabweichung der zu bestimmenden Meßgröße von $S = 0,27$ % ergibt sich eine notwendige Probenanzahl von etwa 117 Einzelproben.

Sowohl die Vorgehensweise zur Ermittlung der Standardabweichung als auch die berechnete Anzahl der Einzelproben verdeutlicht, daß eine statistische Betrachtung der

Probenahme auf diesem Weg zu unrealistischen Anforderungen führt, die in der Praxis nicht durchführbar sind. Die Probenahmerichtlinie der Länderarbeitsgemeinschaft Abfall (LAGA) PN 2/78 legt die Mindestmenge der Einzelproben in Abhängigkeit von der Korngröße fest:

$$G = 0,06 \times d$$

G = Gewicht der Probe in kg

d = Maximaler Korndurchmesser in mm

Diese Vorgehensweise ist zur Probenahme von Eisenerzen aufgestellt worden und bezieht sich so auf relativ homogene Materialien. Damit ergibt sich eine eingeschränkte Verwendungsmöglichkeit bei der Abfalluntersuchung.

Alle Beispiele und Ansätze verdeutlichen, daß eine normierte und einheitliche Vorgehensweise bei der Beprobung von Abfällen auf Grenzen stößt. Im konkreten Einzelfall ist eine der Fragestellung der Untersuchung angepaßte Vorgehensweise unter Berücksichtigung des zu beprobenden Abfalls und der beschriebenen Rahmenbedingungen und Anforderungen auszuwählen. Generell gilt: Die Probenahme ist **ausschließlich** von einem Mitarbeiter der Untersuchungsstelle durchzuführen.

Dokumentation der Probenahme

Zur Dokumentation ist für jede Abfallprobe ein Probenahmeprotokoll anzufertigen. Abbildung 4 zeigt das im Dezernat 332 des Landesumweltamtes NRW verwendete Probenahmeprotokoll. In besonders schwierigen Fällen hat sich die fotografische Dokumentation als vorteilhaft erwiesen, da sie einen besseren Überblick bei der Beurteilung der Analyseergebnisse ermöglicht.

Zusammenfassend bleibt festzuhalten, daß die Qualität der Abfallprobenahme in verstärktem Maß vorangetrieben werden muß. Dazu sind sowohl die Rahmenbedingungen für ein einheitliches Vorgehen als auch der Einsatz von qualifiziertem Personal wichtige Faktoren. Als Mindestqualifikation des Probennehmers ist eine Ausbildung als Ver- und Entsorger vorstellbar. In der Praxis auftretende Fehler wie z.B. die Probenahme durch den Abfallerzeuger statt durch das Untersuchungsinstitut sowie Abfalluntersuchungen ohne Angaben zur Probenahme sollten endgültig der Vergangenheit angehören.

Landesumweltamt NRW

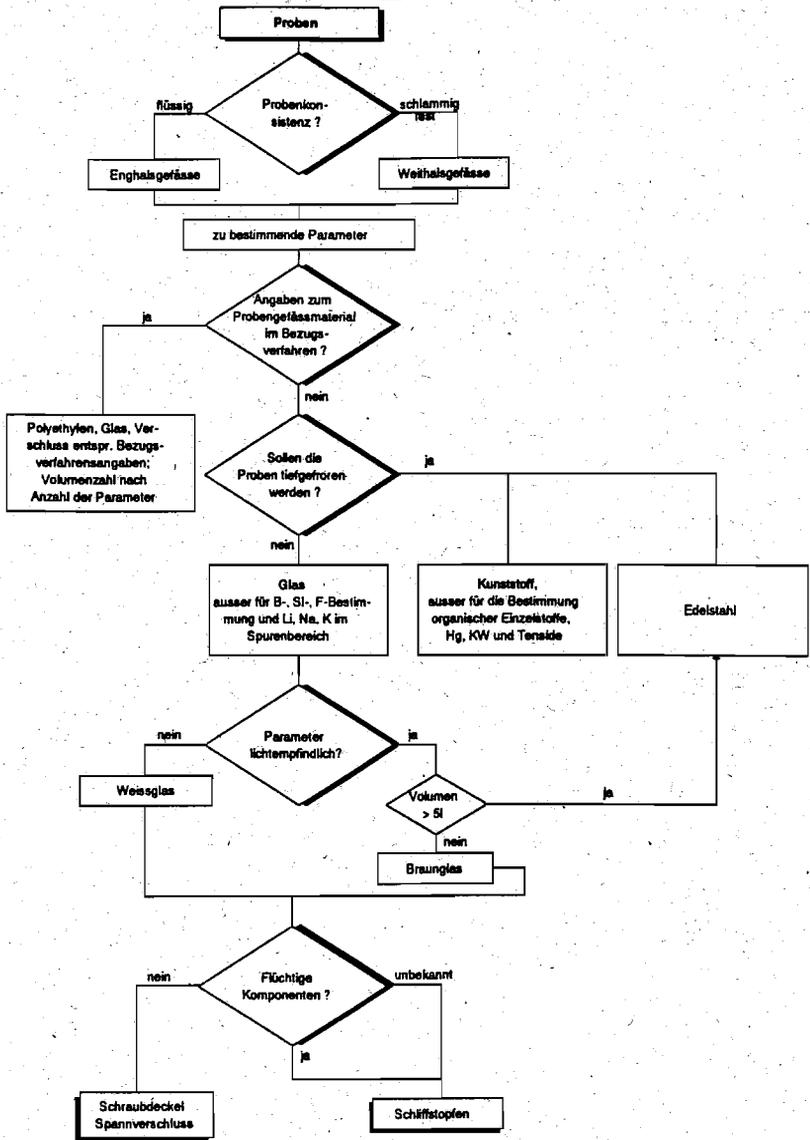


Abb. 2

Landesumweltamt NRW

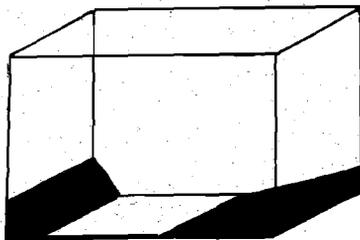
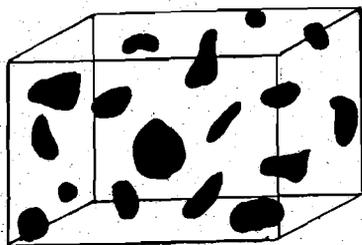
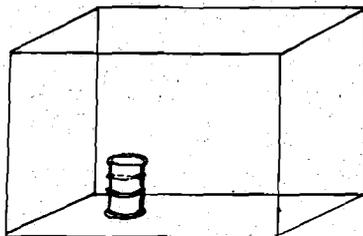
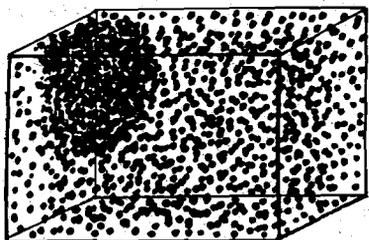


Abb. 3

Landesumweltamt NRW

Probenahmeprotokoll zur Untersuchung von Abfällen und Reststoffen

Dienststelle: _____

Ortsbezeichnung: _____

Anlagenbezeichnung: _____ Betreiber: _____

Probenehmende Stelle: _____

Probennummer: _____ Probenahmedatum: |_|_|_|_|_|_|_|

Uhrzeit Beginn: |_|_| : |_|_| : |_|_| Uhrzeit Ende: |_|_| : |_|_| : |_|_|

Koordinaten der Probenahmestelle: Rechts: _____ Hoch: _____ -Werte

Einzelprobe: |_|_| Entnahmetiefe: |_|_|-|_|_| [m] / [cm]

Durchschnittsprobe: |_| aus |_| [Einzelproben Entnahmetiefen: |_|_|-|_|_| [m] / [cm]

Art der Probengewinnung: |_|_| Probenahmegeräte: |_|_| Material: |_|_|
01= Handbohrung 01= Kernsonde 01= geh. Stahl
02= Rammkernsondierung 02= Schappe 02= Edelstahl
03= Trockenbohrung 03= Stechzylinder 03= Aluminium
04= Spülbohrung 04= Probenstecher 04= Kunststoff
05= Schürze 05= Schaufel

Bohrdurchmesser: |_|_| [mm] Probenmenge: |_|_| [l] Anzahl der Gefäße: |_|_|

Art der Probengefäße: |_|_| Material: |_|_| Verschluss: |_|_| Material: |_|_|
01= Flasche 01= Glas, braun 01= Schliffstopfen 01= Glas
02= Beutel 02= Glas, hell 02= Schraubversch. 02= Aluminium
03= Dose 03= Edelstahl 03= Klemmversch. 03= Kunststoff
04= Eimer 04= Aluminium 04= sonstige 04= Edelstahl
05= Kunststoff
06= Papier alufach.

Probenansprache: _____

Abfallart: _____ Abfall- Reststoffschl.- Nr. |_|_|_|_|_|_|_|

Geruch: |_|_| Farbe: _____
00= ohne 03= faulig (H₂S)
02= aromatisch 12= Mineralöl

Feuchtezustand: |_| Zusammensetzung der Probe: |_| Korngrößenartierung: |_|
1= trocken 1= homogen 1= gut
2= erdfeucht 2= inhomogen 2= mittel
3= naß 3= schlecht
max. Korngröße ca.: |_|_|_| [mm]

Niederschlag: _____ Lufttemperatur: +/- |_|_| [°C]

Bemerkungen: _____

Probenübergabe an: _____ am: _____ um: _____ Uhr

Unterschrift des Probenehmers: _____ Unterschrift des Empfängers: _____

Untersuchungsparameter: _____

„Abfallanalytik von Elementen mit Methoden der Wasseranalytik“

Michael Oberdörfer, Landesumweltamt NRW

A Normen und Konventionen für Elutions- und Aufschlußverfahren

Momentan zeichnet sich die Analytik im Abfallbereich noch durch ihren Übergangscharakter aus. Da in den vergangenen Jahrzehnten die politisch gesetzten Schwerpunkte der Umweltanalytik noch in den Bereichen Wasser und Luft lagen, gab es in diesen Bereichen auch eine enorme Entwicklung der Analysetechnik. In dem Maße wie in diesen beiden Kompartimenten die Fortschritte bezüglich der Reduzierung von Emissionen vorankamen, wurden die Verfahren für die Wasser- und Luftanalyse immer leistungsfähiger. Damit einher ging eine inzwischen sehr etablierte Normungsarbeit, so daß in diesen Bereichen eine im großen und ganzen befriedigende Situation bezüglich der Vergleichbarkeit, Richtigkeit und Qualität der Analysenmethoden festzustellen ist.

Im Bereich der Abfallanalytik sieht der Status Quo noch etwas anders aus. Eine eigenständige Abfallanalytik konnte sich noch nicht allgemein entwickeln. Teilweise kann man altbekannte Methoden aus der Wasseranalytik verwenden, teilweise müssen aber auch spezielle Verfahren erarbeitet werden. Ich werde mich dem Teil widmen, bei dem bei der Bestimmung von Elementen die Wasseranalytik zum Zuge kommt. Und Sie werden sehen, daß dies kein sehr unwesentlicher Teil der Abfallanalytik ist.

Je nach Fragestellung der Untersuchung ergeben sich unterschiedliche Anforderungen an die Probenvorbereitung und evt. Analyseverfahren. Die Anforderungen können bspw. gegeben sein durch:

- die TA Abfall, die für die Entscheidung einer Deponierung die Analyse nach S4-Elution fordert

- der "Entwurf einer Richtlinie über die Untersuchung und Beurteilung von Abfällen" (LWA) von 1987. Auch hier wird für die Zuordnung zu unterschiedlichen Deponieklassen eine Analyse nach S4-Elution vorgeschrieben. Anmerkung: obwohl dieser Entwurf keinerlei verbindlichen Charakter hat, wird er dennoch, da nichts vergleichbares existiert, immer wieder zitiert und für die Erstellung von Gutachten verwendet. In der Praxis hat der Entwurf einen quasi-verbindlichen Charakter erlangt. Im LWA und jetzt im LUA waren wir nie sonderlich glücklich mit diesem Entwurf, da alleiniges Entscheidungskriterium die Analyse nach S4-Elution ist. Und

uns war allen klar, daß im Einzelfall dieses Kriterium viel zu lasch sein kann und Umweltgefährdungen massiv unterschätzt werden können.

- die "Güteüberwachung von Reststoffen für wasserwirtschaftliche Merkmale" basiert auf der Analyse von S4-Eluaten.

- die Klärschlammverordnung, die eine Analyse des Klärschlammes und des Bodens nach S7-Aufschluß fordert.

- das Landesabfallgesetz §25, bzw. der Runderlaß des MURL dazu: die Zulassung von Laboratorien wird an die Fähigkeit geknüpft, Analysen nach S4- oder pHStat-Elution und nach S7-Aufschluß durchführen zu können.

das "LWA-Merkblatt 12", in dem meßgrößenbezogen für NRW Analysenmethoden festgelegt wurden.

Es bleibt festzustellen, daß die Anforderungen in NRW entweder eine Elution mit destilliertem Wasser (S4), bei konstantem pH-Wert (pHstat) oder einen Aufschluß mit Königswasser (S7) vorsehen. Abfallanalytik beschränkt sich in diesen Fällen weitgehend auf die aus der Wasseranalytik bekannten Methoden. Auch die Analytik von Königswasser-Aufschlüssen gehört ja zum täglichen Handwerkszeug des Wasseranalytikers/der Wasseranalytikerin; denken Sie bspw. an die Untersuchung von Schwebstoffen oder Sedimenten. Abgesehen von der speziellen Feststoff-Probenvorbereitung also business as usual.

Selbstverständlich gibt es außer diesen gerade genannten Elutionen bzw. Aufschlüssen eine Unzahl weiterer Verfahren. Im landwirtschaftlichen Bereich sind bspw. Elutionen mit CaCl_2 - oder NH_4NO_3 -Lösungen gang und gäbe. Für die Analytik von Sedimenten gibt es Bestrebungen, eine Bioverfügbarkeit von Metallen anhand von Elutionen mit EDTA- oder Salzsäure-Lösungen zu simulieren. Aus dem geologischen Bereich sind beliebig viele Aufschlußmethoden für die unterschiedlichsten Gesteinsarten bekannt. Die angedeutete Methodenvielfalt spiegelt die mannigfachen Fragestellungen an das jeweilige Probenmaterial wider. Verglichen mit den differenzierten Anforderungen aus unterschiedlichen Gebieten erscheint einem die Normierung von lediglich zwei Methoden - nämlich der S4-Elution und dem S7-Aufschluß - in Deutschland doch recht kärglich. Eine Änderung dieser Situation scheint jetzt auf LAGA-Ebene in Sicht zu sein. Daher muß man sich bei den einzelnen Elutionsverfahren grundsätzlich der Tatsache bewußt sein, daß man lediglich eine einfach handhabbare Krücke verwendet, um an Informationen zu kommen, die eigentlich einen ganz anderen Aufwand erfordern würden.

Im folgenden möchte ich aus analytischer Sicht zu den genannten Methoden Stellung nehmen.

Die S4-Elution

Dazu drei Vorbemerkungen:

- 1) Ich zitiere lediglich die Überschrift der Norm: "Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung". Bei Erstellung der Norm hat man demnach nie an eine Anwendung auf den Abfallbereich gedacht.
- 2) Ich gebe ein Zitat aus Punkt 2 - "Zweck" - der Norm wieder: "Die Schädlichkeit des deponierten ... Materials ist aus den Analysenwerten des Eluates allein nicht zu ermitteln."
- 3) Ein Zitat aus Punkt 3 - "Grundlagen" - der Norm: "Zur Beantwortung besonderer Fragen kann es zweckmäßig sein, andere Elutionsflüssigkeiten als Wasser zu verwenden."

Sie sehen, die Verfasser der Norm haben sich doch einiges gedacht bei der Abfassung und waren sich der Grenzen der Methode durchaus bewußt. Doch in der Praxis liest niemand diese Norm so genau und daher wird der S4 für Fragestellungen herangezogen, für die er nie gedacht war und evt. auch ungeeignet ist.

Für die praktische Durchführung werden beim genormten S4 100g Probe mit 1L Wasser versetzt und 24h geschüttelt. Anschließend wird das Eluat filtriert. Damit erhält man Eluate, in denen die Bestimmung von Elementen mehr oder weniger dem Vorgehen bei der Oberflächenwasseranalytik entspricht. Hier ist analytisch nichts spannendes zu erwarten.

Eindeutiger Vorteil der S4-Elution ist die einfache Durchführung. Mit Hilfe der S4-Elution will man die Auslaugung von Abfällen durch Sickerwasser bzw. durch Grundwassereinbrüche simulieren. Denn im Fall einer Deponie oder Altlast ist es interessant zu wissen, welche Auswirkungen auf die Umwelt bestehen. Da ich mich in meinem Vortrag nur auf die Betrachtung von Metallen und Metalloiden beschränke, ist der wichtigste Pfad für einen Übergang dieser Elemente in die Umwelt ein irgendwie gearteter Transport über eine flüssige Phase; in untergeordnetem Maße können auch noch die Verdampfung metallorganischer Verbindungen oder von elementarem Quecksilber und der Austrag mittels Partikelverwehungen umweltrelevant sein. Diese Pfade will ich jetzt aber nicht betrachten.

Daher ist die Elution mit Wasser grundsätzlich keine dumme Idee, um das Gefährdungspotential von Metallen und Metalloiden abschätzen zu können. Offensichtlich ist der S4 aber nur eine sehr grobe Annäherung an reale Verhältnisse. Praxisnäher wäre möglicherweise ein Säulen- oder Lysimeterversuch bzw. eine Elution in Kaskade; diese Alternativen sind leider apparativ aufwendig und dauern viel zu lange, wenn man die Masse an zu beurteilenden Abfällen betrachtet. Weiterhin unbefriedigend ist die durch den Versuchsaufbau sich ergebende undefinierte Einstellung des pH-Wertes. Der pH-Wert wird ja nicht unbeträchtlich durch das genormte Mengenverhältnis Probe/Elutionsmittel = 1/10 bestimmt. Unter natürlichen Bedingungen findet man ein Verhältnis von größenordnungsmäßig 20/1. Außerdem bleibt unberücksichtigt, daß durch andere Materialien das Sickerwasser auch schon eine pH-Änderung erfahren haben kann. Doch gerade der pH-Wert bestimmt das Verhalten von Metallen und Metalloiden in wässrigen Medien wesentlich. Weiterhin zeigen Sickerwässer i.d.R. höhere Ionenstärken und eine höhere Komplexbildungskapazität als S4-Eluate, was wesentlich die Mobilität von Metallen und Metalloiden beeinflusst. Unter natürlichen Umständen kann zusätzlich eine Grundwassergefährdung durch das Mitreißen von Partikeln mit dem Sickerwasser vorkommen; durch die Filtration wird dieser Pfad im S4 eliminiert.

Meinen Kollegen Friege, Leuchs und Plöger verdanke ich diese Tabelle, in der einmal einige Meßgrößen aus der Analyse eines Deponie-Sickerwassers und eines S4-Eluates gegenübergestellt werden. Sie können sofort erkennen, daß es bei manchen Meßgrößen eine gute Übereinstimmung beider Werte gibt, bei vielen anderen Meßgrößen kann es jedoch zu erheblichen Unterschieden kommen, die Größenordnungen betragen. Dies soll meine Ausführungen zur Realitätsnähe des S4 etwas unterstreichen.

Vergleich zwischen Sickerwasserkonzentrationen der Rückstandsdeponie einer MVA und mittleren Eluatgehalten von vier Schlacke/Flugstaubproben aus dieser MVA (nach H. Friege, Leuchs, Plöger, Cremer, Obermann 1990)

Meßgröße		Sickerwasser	S4-Eluat
pH-Wert		7,5	12,5
Chlorid	mg/l	16.000	700
Sulfat	mg/l	200	340
Natrium	mg/l	5.000	160
Kalium	mg/l	6.000	300
Calcium	mg/l	800	460
Magnesium	mg/l	40	7
Nickel	mg/l	0,26	<0,05
Kupfer	mg/l	0,10	<0,05-0,25
Quecksilber	mg/l	0,1	<0,0005
Blei	mg/l	0,27	<0,1-18

Die pHstat-Elution

Beim pHstat wird daher der pH-Wert vorgegeben, um so eine Aussage über die unterschiedlichen Löslichkeiten der in der Probe vorhandenen Verbindungen der Metalle und Metalloide zu erhalten. Man setzt bei der pHstat-Elution wie beim S4 100g Feststoff ein, gibt 1L Wasser dazu und schüttelt die Probe 24h. In dieser Zeit wird aber ständig über eine pH-Elektrode der pH-Wert überwacht und auf einen Wert von 4 bzw. 11 durch Zugabe von Natronlauge bzw. Salpetersäure eingestellt. Dadurch ist der pH-Wert während der Elution konstant vorgegeben. Man bekommt auf diese Weise realistischere Abschätzungen für das Gefährdungspotential der Probe. Ich möchte hervorheben, daß man mit der pHstat-Elution genausowenig nah an der Wirklichkeit ist wie mit dem S4, aber die Abschätzung des Gefährdungspotentials ist eindeutig besser. Als nützliche Nebeninformation erhält man auch eine Aussage zur Säure- bzw. Basenkapazität der Probe. Der einzige gravierende Nachteil der mir zu dieser Methode einfällt ist nur, daß die Versuchsanordnung teurer und komplizierter zu bedienen ist als beim S4.

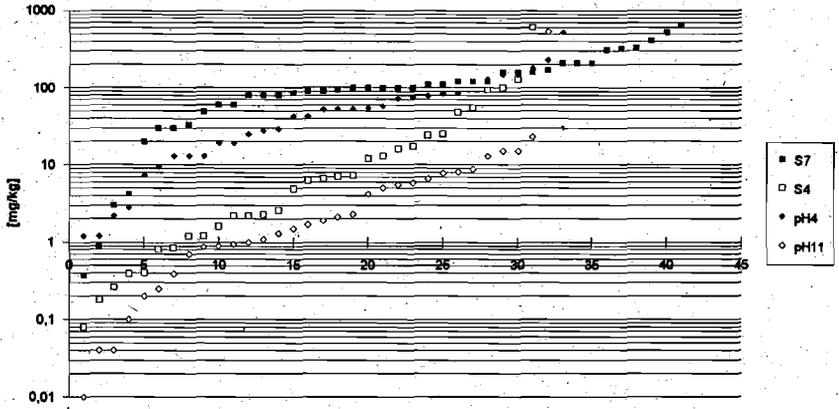
Der S7-Aufschluß

Für worst-case-Abschätzungen kann es wichtig sein, Informationen über die Gesamtgehalte in der Probe zu erhalten. Das einzig genormte Verfahren, um eine für diese Zwecke geeignete Analysenlösung zu erhalten, ist in Deutschland der Königswasser-Aufschluß bei Normaldruck. Jeder Analytiker/jede Analytikerin weiß jedoch, daß man mit dem S7 i.d.R. nicht einen Totalaufschluß erhält: Chrom, Barium, Titan, Aluminium und Silizium sind die einfachsten Beispiele für Elemente, die oft in Verbindungen vorliegen, die mit dem S7 unzureichend geknackt werden. Ein analytisch erfolgversprechenderer Weg stellen die verschiedenen Arten von Druckaufschlüssen dar, wobei ich hier vor allem den inzwischen relativ verbreiteten Mikrowellen-Aufschluß erwähnen will (der übrigens in den Niederlanden schon genormt ist!). Nicht weit verbreitet aber sehr effektiv ist natürlich der Hochdruck-Aufschluß. Infolge der erhöhten Drucke in den Aufschlußgefäßen steigen die Siedetemperaturen der Aufschlußreagenzien und man hat somit einen erhöhten Energieeinsatz für das Aufbrechen von Bindungen. Die Druckaufschlüsse kann man mit der Königswassermischung betreiben oder man denkt sich andere Aufschluß-Reagenzien aus. Gern wird bspw. für siliziumhaltige Proben eine Mischung von Salpetersäure und Fluorwasserstoff eingesetzt, um damit oft vollkommen klare Aufschlußlösungen zu erhalten. Keine der Alternativen zum S7 hat bislang jedoch Eingang in bundesweit verbreitete Konventionen gefunden; daher schreibt der Gesetzgeber immer wieder den S7 vor und alle Labors kochen das nach.

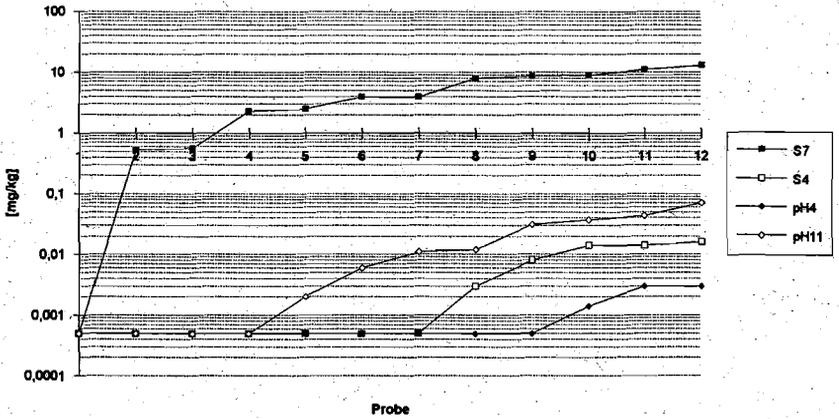
Ein wichtiger Nachteil der Gesamtgehaltbestimmung ist dadurch gegeben, daß man keinerlei Frachtabschätzungen, bzw. Mobilitätsbetrachtungen einer Abfallprobe durchführen kann. Möglicherweise besteht die Probe ja zu 70% aus hochgeglühten Metalloxiden, die man mit viel Glück sogar aufgeschlossen hat, bzw. mit der gleich zu erwähnenden RFA vollständig erfaßt hat. Diese 70% stellen jedoch unter normalen Bedingungen keine Umweltgefährdung dar; mit den Gesamtgehalten würde man also das Gefährdungspotential in diesem Fall enorm überschätzen.

Mit den nächsten drei Diagrammen habe ich für Sie eine willkürliche Zusammenstellung einiger Meßergebnisse dargestellt. Es wurden einfach die Analysenresultate von 45 bzw. 12 Proben in aufsteigender Reihenfolge dargestellt. Ich will damit verdeutlichen, daß unterschiedliche Elemente bezüglich der verschiedenen Elutions- bzw. Aufschlußmethoden auch ein unterschiedliches Verhalten an den Tag legen.

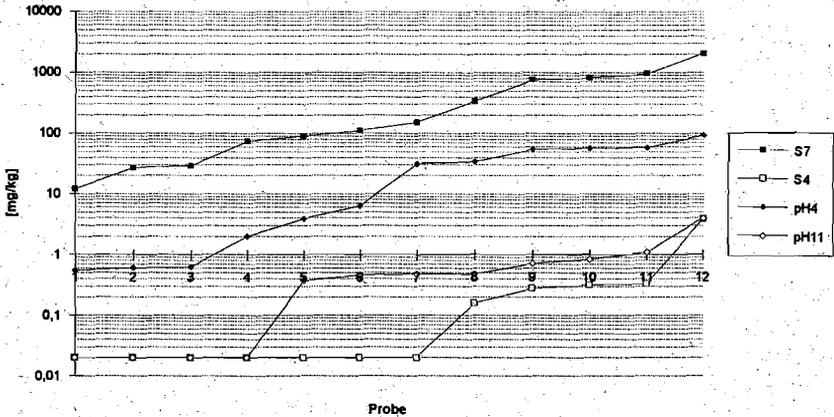
Magnesium



Hg



Ni



Röntgenfluoreszenzanalytik

Ich möchte noch eine Weile beim Thema Gesamtgehalte bleiben. Eine weitere nicht genormte Methode zur Bestimmung von Gesamtgehalten ist noch erwähnenswert: die RFA. Mit der RFA werden feste oder flüssige Proben analysiert und man erhält immer Angaben zum Gesamtgehalt. De facto analysierbar sind die Elemente von Natrium bis Uran. Die Analysendauer beträgt für jedes Element meist wenige Sekunden. Vorteilhaft ist auch, daß die Probe durch die Analyse nicht zerstört wird. Man kann also auch noch nach Jahren dieselbe Probe wiederholt messen, evt. mit einer neuen Fragestellung. Für spezielle Anforderungen, die keine Probenvorbereitung zulassen und die ein schnelles Ergebnis erfordern, kann man die Probe direkt analysieren, allerdings nur qualitativ. So weit so gut. Beim Einsatz der RFA muß man sich jedoch der Grenzen der Methode bewußt sein; dies ist in besonderem Maße für die Abfallanalytik wichtig. Mit der RFA fährt man gut und schnell, wenn ständig Proben mit gleicher Matrix analysiert werden. Daher wird die RFA oft in der Produktüberwachung eingesetzt, z.B. in der Zement- oder Eisenhüttenindustrie. Stark ist die RFA auch bei Matrices mit hohem organischen Anteil: der Organik-Anteil beeinflusst die Elementanalytik nur gering. Hat man jedoch Feststoffproben-Matrices, die aus Elementen mit höheren Ordnungszahlen bestehen und die sich von Probe zu Probe stark unterscheiden, so wird es sehr schnell sehr mühselig, um noch akzeptable Resultate zu erhalten. Die RFA ist wie

viele andere Analysenverfahren ein kalibrierbedürftiges Verfahren, also ein Relativ-Verfahren, und leider schlägt sich die Matrixzusammensetzung der Kalibrierproben entscheidend bei der Analyse unbekannter Proben nieder. In meinem Labor bspw. setzen wir die RFA bisher für die Analyse von Sedimenten und Böden ein und für diese Aufgabe haben wir eine spezielle Kalibration mit ca. 40 zertifizierten Standards erstellt. Mit diesem Programm würden wir Schiffbruch erleiden, wenn wir z.B. Hausmüll oder Flugstäube analysieren wollten. Es gibt zwar käufliche Kalibrationen mit den entsprechenden Standards für die halbquantitative Analyse von Proben sehr unterschiedlicher Zusammensetzung. Man kann damit jedoch umweltrelevante Elemente wie Kupfer, Blei oder Cadmium nur bis zum Bereich von einigen Hundert ppm bestimmen. Das kann für einige Fragestellungen ausreichen, für andere aber auch nicht. Bekannt sind mir in diesem Zusammenhang der Einsatz der RFA bei der Eingangskontrolle einer MVA oder einer Deponie und bei der Kontrolle von Gefahrgütern auf der Straße. Hier kommt es nicht auf die genaue Bestimmung im Spurenbereich an, sondern nur auf qualitative und schnelle Abschätzungen, oft nur auf Ja/Nein-Entscheidungen; dafür ist die RFA auch bei stark wechselnden Matrices geeignet.

Ein weiterer Punkt, der beachtet werden muß ist der Einfluß der Korngröße auf das Analysenergebnis. Für quantitative Betrachtungen sollte die Probe stets eine Korngröße $< 40\mu\text{m}$ aufweisen; anderenfalls wird das Ergebnis nicht unerheblich verfälscht, da Streuungen an den Korngrenzen auftreten.

Zum Abschluß des ersten Teils meines Vortrags will ich noch einmal die Frage aufwerfen: "Warum interessiert mich der Gesamtgehalt einer Probe?"

Vorhin hatte ich schon erwähnt, daß ich mit dem Wissen um die Gesamtgehalte möglicher toxischer Elemente in einer Probe eine worst-case-Abschätzung durchführen kann. Die Frage ist aber auch, wenn ich durchgehend nur worst-case-Abschätzungen vorschreiben würde bei, sagen wir der Deponierung von Abfällen, würde ich damit selbstverständlich die Sicherheitsanforderungen so hoch setzen, daß eine Deponierung praktisch gar nicht mehr realisierbar wäre. Ich würde ja auch vollkommen inertes Material von einer Deponierung ausschließen. Andererseits läge ich bei allen anderen Materialien, die möglicherweise nur langsam aber stetig reagieren, auf der sicheren Seite und meine Abschätzung wäre nicht unrealistisch. Wenn ich mich aber in die Rolle eines politisch Verantwortlichen für die Abfallentsorgung hineinversetzen würde, dann müßte ich einen Kompromiß suchen zwischen der wirtschaftlichen Durchführbarkeit und den Umweltauswirkungen einer Entscheidung. In diesem Zusammenhang sehe ich dann die Berechtigung für den Einsatz der Krücke "Elution" für die Beurteilung von Abfall: ich hoffe, eine

hinreichend realistische Schätzung bezüglich der Umweltauswirkungen zu erhalten, und kann damit bei Berücksichtigung der knappen Kassen die immer noch anwachsende Abfallflut etwas einfacher bändigen.

Damit komme ich zum Anfang meines Vortrages zurück. Etwas pointiert ausgedrückt sehe ich drei Gründe dafür, daß Analysenmethoden aus der Wasseranalytik für die Analyse von Abfällen eingesetzt werden:

- 1) "Schuster bleib bei deinen Leisten"
Wasseranalytik kann ich, das hat eine schon jahrzehntelange Tradition, dafür habe ich geeignete Analysengeräte und Personal. Als Gesetzgeber weiß ich was ich vorschreiben kann.
- 2) "Lieber der Spatz in der Hand als die Taube auf dem Dach"
Mit Hilfe von wässrigen Elutionen, sei es mit destilliertem Wasser oder bei konstantem pH-Wert, gelange ich zu einer hoffentlich realistischen Abschätzung der möglichen Umweltauswirkungen von Abfallproben. Letztlich muß ich damit leben, daß ich richtig realistische Aussagen nur erhalte, wenn ich die Wirklichkeit im Maßstab 1:1 nachstelle.
- 3) "Die Geister die ich rief werd ich nun nicht mehr los."
Mit anderen Worten: ich leiste mir einen Lebensstil, der eine stets wachsende Flut von Abfall zur Folge hat. Diese Flut muß ich als Zauberlehrling nun bändigen, ohne daß ich die Zauberformel kenne. Die Situation erfordert daher leider nur pragmatische, keine zauberhaften Lösungen. Also muß ich in der gegebenen Situation Kompromisse suchen. Solch ein Kompromiß ist auch, daß ich zur Beurteilung von Abfällen mit Bezug auf Eluat-Analysen die Sicherheitsmarge nicht so hoch setze, wie das mit Bezug auf Total-Analysen der Fall wäre.

Zum Schluß des ersten Teil meines Vortrags erinnere ich nochmals an die Vorbemerkungen aus der S4-Norm: die Bewertung eines Abfalls kann nie alleine auf Basis der Analyseergebnisse einer Elution oder eines Aufschlusses erfolgen. Das mag zwar Einfachheit und Praktikabilität suggerieren, ist aber der Problematik oft nicht angemessen. Man sollte zumindest Eluat- und Aufschluß-Ergebnisse gegenüberstellen und vergleichend bewerten. Und selbstverständlich sind zur Beurteilung eines Abfalls noch weitere Parameter heranzuziehen, wie bspw. die Wasserdurchlässigkeit, die Grundwasserbeschaffenheit, die Wechselwirkung des Sickerwassers mit dem anstehenden Boden etc.

B Normen und Konventionen bei den Analysemethoden

Momentan werden Laboratorien für bestimmte Untersuchungen mit festgelegten Analysemethoden zugelassen. Die Analysemethoden werden vom Gesetzgeber vorgeschrieben, i.d.R. sind das die in Deutschland gültigen Normen. In Einzelfällen, wie z.B. bei der Bestimmung des Gesamthalogengehaltes in der Altölverordnung, sind jedoch auch dezidiert einzelne Verfahren beschrieben. Andere als die vorgeschriebenen Analysemethoden haben keine Chancen auf Anerkennung, auch wenn sie zum richtigen Ergebnis führen. Z.B. kann nach §25 LabfG ein Labor, das die Analysen mit ICP-MS (nach EPA-Norm) durchführen will, nicht zugelassen werden, auch wenn es beim Ringtest des LUA bei allen ermittelten Meßgrößen im zulässigen Bereich des Mittelwerts liegt. Dies widerspricht dem gesunden Menschenverstand, resultiert aber aus der Maxime, daß nicht das "richtige" Ergebnis zählt - da die "Richtigkeit", also der wahre Wert, sowieso unbekannt ist - sondern nur die Gleichwertigkeit. Und die sollte bei Einhaltung der festgeschriebenen Verfahren gegeben sein.

Enge Vorschriften können also Ungerechtigkeit erzeugen. Tatsache ist aber auch, daß die Selbstüberwachung der Abfallentsorger und auch die Vergabe von Analysen an private Laboratorien nur sinnvoll ist, wenn bestimmte Kriterien vorgeschrieben sind und wenn außerdem Rechtssicherheit besteht. Mit anderen Worten: wenn die Arbeit dieser Laboratorien nicht in einfacher Weise überprüfbar ist, so ist dem Mißbrauch Tür und Tor geöffnet. Im Interesse der ehrlichen und guten Laboratorien und im Interesse der Umwelt muß man deshalb Vorschriften machen. Diese Vorschriften müssen dann bezüglich der angewendeten Analyseverfahren sowohl für die untersuchenden Labors als auch für die überwachenden Behörden Rechtssicherheit herstellen: das Labor muß die Gewißheit haben, daß das jeweilige Analyseverfahren vor Gericht Bestand hat, evt. auch gegen die Analyse der Aufsichtsbehörde; andererseits muß die überwachende Behörde ein Instrument zur Verfügung haben, um ungeeignete oder "entsorgerfreundliche" Verfahren ausschließen zu können.

Allerdings halte ich die gängige Praxis für nicht befriedigend, weil sie, wie eben dargelegt, vereinzelt zu Ergebnissen führt, die dem gesunden analytischen Menschenverstand zuwiderlaufen. Denn jeder engagierte Analytiker/bzw. jede engagierte Analytikerin strebt notwendigerweise danach, daß im Labor möglichst die "wahren" Gehalte der Analyseproben ermittelt werden. Eine Festschreibung auf teilweise veraltete aber genommene Verfahren ist unbefriedigend und kann auch unwirtschaftlich sein.

Ein Beispiel: Es gibt für die Quecksilberanalytik die zur Zeit noch gültige Norm E-12 aus dem Jahre 1980. Hier ist in Teil 3 der Norm weder eine Konservierung der Probe mit Kaliumdichromat vorgesehen, noch eine Anreicherung am Gold/Platin-Netz oder eine Reduktion des Quecksilbers mit einem anderen Reagens als Zinn(II)-Chlorid. Dies ist schon seit einigen Jahren nicht mehr Stand der Analysetechnik. Daneben gibt es noch den etwas neueren Blaudruck von 1991, der immerhin zitierfähig ist. Hier sind die eben erwähnten Unzulänglichkeiten beseitigt. Jedoch bleibt weiterhin zu kritisieren, daß die in den letzten Jahren entwickelte Fließinjektionstechnik auch in diesem Entwurf noch nicht ausdrücklich berücksichtigt wird. Aus ökonomischen Gründen ist es aber für jedes Labor sinnvoll, die veraltete und mit höherem Personalaufwand verbundene Batch-Methode so schnell wie möglich durch das analytisch und wirtschaftlich leistungsfähigere Fließinjektionssystem zu ersetzen. Für diese Methode gab es bis vor kurzem kein ähnlich zitierfähiges Papier wie den Blaudruck oder die DIN-Norm, die weiterhin vorgeschrieben werden. Nahezu zwangsläufig wird jede Laborleitung in diesem Punkt in Konflikt mit den gesetzlichen Anforderungen kommen, wenn dennoch die Fließinjektionstechnik eingesetzt wird.

Daher sind mehrere Alternativen denkbar:

Es werden nicht bestimmte Analysenverfahren vorgeschrieben, sondern es wird die Leistungsfähigkeit der verschiedenen Verfahren mit Hilfe festgelegter Referenzmaterialien bewertet. Bspw. wird angegeben, daß mit der zur Diskussion stehenden Analysenmethode für das Referenzmaterial XYZ eine Wiederfindung von 65% Cr, 97% Cd und 100% P besteht. Für bestimmte Anforderungen (KVO, §60a LWG) müssen geeignete Referenzmaterialien mit Mindest-Wiederfindungsraten für die einzelnen Meßgrößen festgelegt werden.

Nachteile: Es müssen für die Zertifizierung der Referenzmaterialien Absolutgehalte bestimmt werden. Teilweise ist dies per se nicht möglich, da die Meßgröße eine auf ein bestimmtes Verfahren festgelegte Konvention darstellt: z.B. AOX. Für manche Meßgrößen, wie z.B. Nitrit in Wasser, gibt es zwangsläufig keine zertifizierten Materialien da sie nicht stabil sind.

Oder:

Es werden allgemein anerkannte Verfahren gefordert, d.h. in erster Linie genormte DIN-, CEN- und ISO-Verfahren. Es gelten aber auch andere Verfahren, z.B. die Fließinjektionstechnik für die Bestimmung von Quecksilber und Arsen. Ausschlaggebend ist allein, daß mit diesem Verfahren die Ringtests bestanden werden, d.h. man trifft den Mittelwert innerhalb der festgelegten Grenzen. Das

System könnte so gestaltet werden, wie es bei den Vergleichsuntersuchungen durch die Landbouwniversiteit Wageningen der Fall ist: jedes Labor gibt lediglich mit Hilfe eines vorgegebenen Codes sein eigenes Verfahren an. Damit sind für alle Teilnehmenden die Analysenmethoden transparent. Und was nicht ganz unwichtig ist: mit diesem Procedere können evtl. sogar Mängel einzelner Verfahren bei der Analytik spezieller Probenmatrices entdeckt werden.

Oder:

Es wird ein Referenzverfahren festgeschrieben, das aber nur im Streitfall zur Beurteilung herangezogen werden muß. Ansonsten steht es dem Labor frei, ein anderes Verfahren anzuwenden. Im Streitfall muß dieses Verfahren dann an einer konkreten Einzelprobe seine Gleichwertigkeit beweisen. Bei der Erstzulassung muß diese Gleichwertigkeit auch nachgewiesen werden.

Oder:

Ein Labor wird für bestimmte Analysenverfahren zugelassen, und ist dabei in der Auswahl der Verfahren frei. Falls es keine genormten Verfahren angibt, muß die jeweils zuständige Fachbehörde dieses Verfahren begutachten und kann es evtl. für spezielle Untersuchungen zulassen.

Die Vorteile dieser verschiedenen Alternativen liegen auf der Hand: man hinkt mit der Gesetzgebung nicht unnötig hinter der Normung hinterher, die wiederum hinter dem aktuellen Stand der Analysetechnik herhinkt. Man beschränkt sich nicht nur auf Normverfahren, deren Befolgung ja auch noch lange nicht garantiert, daß das jeweilige Verfahren beherrscht wird.

An dieser Stelle muß ich, um Mißverständnissen vorzubeugen, klarstellen, daß ich mit meinen Äußerungen nicht gegen die nationale und internationale Normungsarbeit schießen will. Ich selber nehme an dieser Arbeit auch teil und halte sie für äußerst notwendig.

Zusammenfassend will ich noch einmal hervorheben, daß ich es für sehr wünschenswert halte, eine gewisse Flexibilität bei der Festschreibung von Analysenmethoden zu schaffen, so daß unbillige Härten für das einzelne Labor vermieden werden, ohne daß dies zu Lasten der Umwelt geht und um den Fortschritt der Analysetechnik nicht unnötig zu bremsen.

Möglicherweise besteht die Befürchtung, daß bei einer Aufgabe der bestehenden Praxis die Anarchie ausbricht und jeder das macht was er will. Diese Gefahr sehe

ich nicht. Im wesentlichen werden in allen Laboratorien die allgemein akzeptierten Normen angewendet, die ja auch ihrerseits gängige Laborpraxis widerspiegeln.

Letztlich ist meiner Meinung nach sowieso nur die Festschreibung bestimmter AQS-Maßnahmen im Labor in Zusammenhang mit einer der genannten Vorgehensweisen erfolversprechend. Denn natürlich kann ich, ohne strenge AQS-Kriterien zu befolgen, mit jedem Verfahren, genormt oder nicht, völlig falsche Meßwerte produzieren. Daher muß neben der Diskussion um die Analysenmethoden parallel die Umsetzung von AQS-Maßnahmen stattfinden. Nur die Einheit aus geeigneter Analysenmethode und durchgehender AQS kann zu einer befriedigenden Situation im Labor führen.

TOC-Bestimmung in Feststoffen - Anforderungen an die Praxis

Dr. Karin Schäfer, Landesumweltamt NRW, in Zusammenarbeit mit T.M.L. Dang, FH Aachen, B. Meuser, FH Krefeld, A. Hölscher, FH Steinfurt

1. Einführung

1.1 Informationen über den organischen Kohlenstoffgehalt einer Feststoffprobe

Um Aussagen über den Gehalt an organischer Substanz in einer Feststoffprobe zu erhalten, sind in der Vergangenheit verschiedene Ansätze entwickelt worden, die im folgenden kurz vorgestellt werden.

Bei der *naßchemischen Oxidation* (analog der CSB-Bestimmung) werden nicht nur organische Kohlenstoffverbindungen sondern auch andere oxidierbare Substanzen erfaßt. Dagegen ist die Oxidation der organischen Substanz nicht immer vollständig. Meist entstehen toxische Abfälle.

Bei der *Bestimmung des Glühverlustes* wird nicht nur der organische Kohlenstoff erfaßt, statt eines Glühverlustes ist z.B. bei Metallgehalten auch ein "Glühgewinn" möglich. Eine Differenzierung zwischen anorganischem, organischem und elementarem Kohlenstoff nicht möglich. Es handelt sich um ein einfaches und schnelles Verfahren.

Bei der *Bestimmung des gesamten organischen Kohlenstoffs* (TOC) mit thermischer Oxidation ist die Abtrennung des anorganischen Kohlenstoffs möglich. Zwischen organischem und elementarem Kohlenstoff kann allerdings auch hier in der Regel nicht differenziert werden. Es handelt sich um ein apparatives Verfahren.

In der TA Siedlungsabfall sind der Glühverlust und die TOC-Bestimmung alternativ als Bestimmungsmethoden für den Parameter "Organischer Anteil" aufgeführt und für beide Zuordnungswerte angegeben. Für den Glühverlust wird ein standardisiertes Verfahren aus der Schlammanalytik zitiert, für die TOC-Bestimmung existiert dies bisher noch für keine feste Matrix. Deshalb besteht hier akuter Bedarf an der Zusammenfassung der bisherigen Erfahrungen zu einem zitier-fähigen genormten Verfahren

Grundlegende Untersuchungen wurden im Landesumweltamt (LUA) begleitend zur Routineanalytik und in Diplomarbeiten durchgeführt. Ein Teil dieser Ergebnisse sowie einige Untersuchungen, die in Arbeitskreisen, die sich mit der TOC-Bestimmung in Feststoffen beschäftigen werden im folgenden vorgestellt.

1.2. Begriffsdefinitionen

In Anlehnung an die Definitionen in der Wasseranalytik werden folgende Definitionen und Abkürzungen verwendet:

TC, gesamter Kohlenstoff:

= Summe des organisch und anorganisch gebundenen Kohlenstoffs, einschließlich des elementaren Kohlenstoffs

TIC, gesamter anorganischer Kohlenstoff:

= Summe des anorganisch gebundenen Kohlenstoffs, einschließlich des elementaren Kohlenstoffs

in Praxis: nur Carbonat-Kohlenstoff

TOC, gesamter organischer Kohlenstoff:

= Summe des organisch gebundenen Kohlenstoffs

in Praxis: einschließlich des elementaren Kohlenstoffs

VC, leichtflüchtiger Kohlenstoff:

= leicht flüchtiger Kohlenstoff (hier: bis 100°C aus der Originalprobe austreibbar).

2 Verfahrensweisen der TOC-Bestimmung

2.1 Grundsätzliches

Abbildung 1 gibt einen Überblick über die verschiedenen Ansatzweisen der instrumentellen TOC-Bestimmung.

Bei der Differenzmethode (linke Spalte in Abbildung 1) werden TC und TIC aus verschiedenen Teilproben bestimmt und der TOC aus der Differenz errechnet. Zur TC-Bestimmung wird die Probe im Sauerstoffstrom verbrannt bzw. zersetzt und aller Kohlenstoff in CO₂ überführt. Zur TIC-Bestimmung wird das in Carbo-

naten gebundene CO_2 durch Säure freigesetzt. Das gebildete CO_2 wird jeweils quantifiziert, in der Regel über IR-Detektion oder Coulometrie.

Bei der Direktmethode (mittlere Spalte in Abbildung 1) wird der anorganische Kohlenstoff vor der Verbrennung mit Säure abgetrennt. Bei Variante 1 wird die Säure direkt auf die in das Schiffchen eingewogene Probe gegeben, anschliessend abgedampft (in der Regel bei $<100^\circ\text{C}$). Bei Variante 2 wird eine größere Menge Probe z.B. im Becherglas mit Säure versetzt, die Säure im Trockenschrank abgedampft, ein Teil dieser so behandelten Probe eingewogen (Gewichtsveränderung beachten!) und im Sauerstoffstrom verbrannt. Zur Detektion gilt das bei der Differenzmethode genannte.

Auf die Temperaturfraktionierung (rechte Spalte in Abbildung 1) werde ich in Kapitel 3.4 näher eingehen.

2.2 TOC-Bestimmung nach der Differenzmethode

2.2.1 Routineablauf

Im LUA wird seit vielen Jahren die TOC-Bestimmung nach der Differenzmethode durchgeführt (linke Spalte in Abbildung 1). Der Ablauf sieht folgendermaßen aus:

Probenvorbereitung:

Probe gefriertrocknen oder 105°C trocknen, in seltenen Fällen Originalprobe einsetzen, in der Regel auf $<125\mu\text{m}$ zerkleinern

TC-Bestimmung:

Dreifachmessung, Einwaage in vorgeglühtes Schiffchen (10 - 1000 mg), Verbrennung/Zersetzung bei 1300°C , Dauer: 1 - 3 Minuten

TIC-Bestimmung:

Dreifachmessung, Einwaage in Wägegläschen (10 mg - einige g), vorgewärmte Phosphorsäure dosieren, erwärmen und rühren, Dauer: 1 - 5 Minuten

Auswertung:

Mittelwerte und Variationskoeffizienten (VK) bilden, wenn $\text{VK} < 5\%$ bei TIC und $\text{VK} < 2\%$ bei TC, dann Differenzbildung.

2.2.2 Kalibrierung

Als Kalibriersubstanzen empfehlen sich für die TC-Bestimmung Calciumcarbonat und für die TIC-Bestimmung Natriumcarbonat, da diese bei den jeweiligen

Bestimmungen vollständig erfaßt werden, in genügender Reinheit verfügbar sind und unter Lagerbedingungen stabil sind.

Einige Geräte können nur über einen Faktor justiert werden, bei anderen ist das Abspeichern mehrerer Kalibrierfunktionen für verschiedene Meßbereiche möglich. Auf jeden Fall muß ein Linearitätstest analog DIN 38 402 - A51 für den gewünschten Arbeitsbereich durchgeführt werden.

Bei Messungen im LUA ergab sich z.B. im Meßbereich 1 -20 mg Kohlenstoff (entspricht Einwaagen von 20 - 200 mg Calciumcarbonat) für die TC-Bestimmung eine lineare Funktion mit einem Verfahrensvariationskoeffizienten unter 3%.

Damit zeigt das Verfahren ähnliche gute Verfahrenskenngrößen wie aus der TOC-Bestimmung in der Wasseranalytik bekannt.

2.2.3 Interne AQS-Maßnahmen

Als Grundlage wird eine Verfahrensbeschreibung erstellt und ein/e Geräteverantwortliche/r benannt.

Arbeitstäglich werden die *Kalibrierung und das Verfahren* überprüft. Dazu werden im LUA Kontrollkarten für die TC-Bestimmung mit Calciumcarbonat, für die TIC-Bestimmung mit Natriumcarbonat sowie probeweise ein Mischstandard für TC und TIC geführt.

Für Calciumcarbonat (TC) und Natriumcarbonat (TIC) ergaben sich in LUA z.B. für etwa 50 Arbeitstage Variationskoeffizienten von unter 1%. Damit zeigt das Verfahren eine extrem gute Langzeitstabilität.

Für die *Messung von Proben* wurden Qualitätsziele für die Streuung der Dreifachbestimmungen festgelegt. Hier gelten die in Kapitel 2.2.1 genannten Qualitätsziele. Die Bereiche wurden für getrocknete und homogenisierte Schlamm- und Sediment-Proben ermittelt und werden sicher bei Abfallproben insbesondere wenn sie im Originalzustand gemessen werden höher liegen.

2.2.4 Externe AQS-Maßnahmen

Referenzmaterialien sind für die interessierenden Matrices leider bisher nicht in ausreichender Qualität erhältlich.

Ringversuche konnten für den Abfallbereich bisher nicht stattfinden, da ja noch keine standardisierten Verfahren zur Verfügung stehen. Einzig für die Erstellung eines ISO-Entwurfs für die TOC-Bestimmung in Böden wurde ein Ringversuch durchgeführt, an dem aber nur 7 Labors teilnahmen.

Auf Initiative von einzelnen Labors und im Rahmen von Arbeitskreisen wurden in der letzten Zeit einige *Vergleichsuntersuchungen* (Verfahren nicht vorgegeben) durchgeführt. Ergebnisse daraus werden in Kapitel 4 beispielhaft vorgestellt.

Somit gibt es für Feststoff-TOC-Anwender bisher wenige Angebote, externe AQS zu betreiben. Der Austausch von Proben mit anderen Labors ist die einzige Möglichkeit.

3. Einige Aspekte der TOC-Bestimmung

3.1 Vergleich Differenz- und Direktmethode

In einer Diplomarbeit wurde die Differenzmethode und die beiden beschriebenen Varianten der Direktmethode (siehe Abbildung 1) an verschiedenen Geräten erprobt. Um den Einfluß der Probenvorbereitung auszuschließen, wurden alle Proben bei 105°C getrocknet und anschließend homogenisiert. Einige Ergebnisse sind in Tabelle 1 zusammengestellt.

Tabelle 1: Ergebnisse zum Vergleich von Differenz- und Direktmethode für getrocknete Proben

Gerät	1			2		
	Differenz	Direkt 1	Direkt 2	Differenz	Direkt 1	Direkt 2
Probe	TOC / %	TOC / %	TOC / %	TOC / %	TOC / %	TOC / %
Schlacke 11	1,24	1,02	0,87	1,09	0,91	0,67
Filterkuchen	7,84	6,22	4,9	7,98	6,52	4,78
Klärschlamm	23,9	n.b.	20,7	24,4	23,6	20,9

Als Ergebnis zeigt sich, daß die Direktmethode bei homogenisierten getrockneten Proben unabhängig vom eingesetzten Gerät tendenziell Minderbefunde ermittelt. Bei dem Abdampfen der Säure reagieren offensichtlich einige Probenbestandteile zu leichtflüchtigen Verbindungen und dies um so mehr, je länger die Wärmebehandlung dauert (Vergleich Direktmethode 1 und 2). Um Minderbefunde zu vermeiden, ist also die Differenzmethode prinzipiell vorzuziehen.

3.2 Erfassung von Carbonaten bei der TC-Bestimmung

Wendet man die Differenzmethode an, so ist es unbedingt notwendig, zur Ermittlung eines korrekten Ergebnisses alle bei der TIC-Bestimmung erfaßten Carbonate bei der TC-Bestimmung ebenfalls zu zersetzen. Andernfalls würde der TOC aus der Differenz zu niedrig errechnet werden. Carbonate haben Zersetzungstemperaturen zwischen 300°C (Malachit) und über 1300°C (Bariumcarbonat).

Um alle Carbonate bei der TC-Bestimmung zu erfassen, muß die Temperatur also dementsprechend hoch gewählt werden. Die in Tabelle 2 zusammengestellten Ergebnisse zeigen, daß alternativ Zuschlagstoffe verwendet werden können, um die Erfassung von schwer zersetzbaren Carbonaten zu vervollständigen.

Tabelle 2: Einfluß von Zuschlagstoffen auf die Wiederfindung von Bariumcarbonat

Zuschlag	TC bei			
	Mischungsverhältnis	900 °C	1100 °C	1300 °C
keiner	-	< 0,1 %	< 0,1 %	5,8 %
Vanadiumpentoxid	1:2	6,27 %	6,26 %	6,34 %
Wolframoxid	1:2	< 0,1 %	6,03 %	6,31 %
Kupfer/Wolfram	1:1:3	-	5,5 %	6,24 %
Zinn	1:10	5,94 %	-	6,0 %

3.3 Bestimmung des leichtflüchtigen Anteils des TOC

Von den in Abbildung 1 dargestellten Vorgehensweisen für getrocknete Proben scheidet die Direktmethode für die Bestimmung von leichtflüchtigen Komponenten prinzipiell aus, denn diese werden zumindest teilweise beim Ausgasen des anorganischen Kohlenstoffs vor der TOC-Bestimmung aus der Probe entfernt.

Die eben für die Messung von getrockneten Proben vorgestellte Differenzmethode muß zur Bestimmung des leichtflüchtigen TOC-Anteils in einer Originalprobe modifiziert werden. In Abbildung 2 sind zwei bereits in Diplomarbeiten untersuchte Varianten dargestellt.

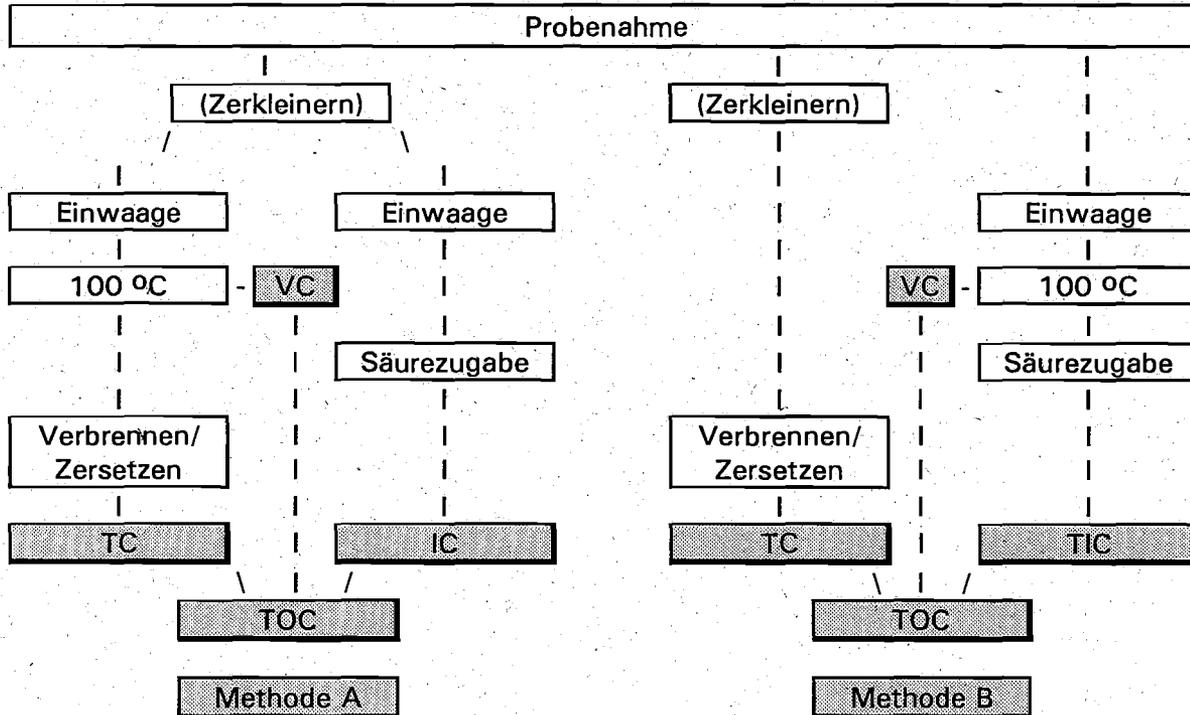


Abbildung 2: Wege der VC/TOC-Bestimmung mit der Differenzmethode

Methode A:

Der VC wird im Temperaturprogramm vor dem TC bestimmt. Im Verbrennungsrrohr wird der leichtflüchtige Anteil bei 100 °C abgetrennt und bei 1000 °C verbrannt. Aus einer zweiten Teilprobe wird der TIC bestimmt

Methode B:

Der VC wird in der Ausgasapparatur vor dem TIC bestimmt, indem die Probe mit Wasser angeschlämmt und erwärmt und der Gasstrom durch den Verbrennungsofen geleitet wird. Nach abgeschlossener Austreibung des VC wird in der gleichen Ausgasapparatur angesäuert und der TIC bestimmt. Aus der Verbrennung einer zweiten Teilprobe wird der TC erhalten.

Bei beiden Methoden muß parallel der Trockenrückstand bestimmt werden.

Tabelle 3 zeigt einige Ergebnisse, die mit Methode A gewonnen wurden. Es zeigt sich, daß leichtflüchtige Verbindungen einen beträchtlichen Anteil am TOC von Originalproben ausmachen können.

Tabelle 3: Anteil leichtflüchtiger Verbindungen am TOC von Originalproben

Probe	TOC in %	VC in %	Anteil VC am TOC in %
Galvanikschlamm	8,9	0,4	4,6
Farbschlamm	43	3,9	9,0
Ölabscheider/Sandfang	9,1	0,6	6,3
Sägemehl, ölhaltig	40	n.n.	-
Filterkuchen 005	16	1,8	11
Filterkuchen 008	16	1,8	12
Filterkuchen 101	21	2,0	10
Filterkuchen 102	39	12	31
Ölbinder	13	2,3	17
Gießereisand	1,7	n.n.	-

In Tabelle 4 sind die TOC-Ergebnisse für den Filterkuchen 102 aus Tabelle 3 nach verschiedenen Arten der Probenvorbereitung zusammengestellt. Es zeigt sich, daß die Probenvorbehandlung bei Originalproben mit leichtflüchtigen Bestandteilen

Tabelle 4: Einfluß der Probenvorbehandlung

Probenvorbehandlung	TOC in %
Orginalprobe	38,6
homogen. Orginalprobe	33,2
gefriergetrocknete Probe	32,0
105°C- getrocknet	27,3

einen entscheidenden Einfluß auf den ermittelten TOC-Gehalt hat. Jede Art der Probenvorbereitung bewirkt hier eine Verfälschung, d.h. Verminderung des TOC-Ergebnisses.

3.4 Elementarer Kohlenstoff

Sowohl bei der Differenzmethode als auch bei der Direktmethode wird der elementare Kohlenstoff mit dem TOC erfaßt. Eine mögliche Alternative stellt die Temperaturfraktionierung mit gleichzeitiger Wasserbestimmung dar (linke Spalte in Abbildung 1). Hierbei wird eine Teilprobe im Sauerstoff- und eine im Inertgasstrom jeweils im frei gewählten Temperaturprogramm erhitzt und die einzelnen Bestandteile nach folgendem Schema bestimmt:

Verbrennung/Zersetzung im Sauerstoffstrom im Temperaturprogramm

- Temperaturbereich 100 - 600 °C und
gleichzeitiges Wassersignal --> organischer Kohlenstoff
- Temperaturbereich 600 - 1200 °C und
kein gleichzeitiges Wassersignal --> anorganischer Kohlenstoff
- Temperaturbereich 400 - 900 °C und
kein gleichzeitiges Wassersignal --> elementarer Kohlenstoff

Zersetzung im Inertgasstrom im Temperaturprogramm:

- Temperaturbereich 100 - 1200 °C und
kein gleichzeitiges Wassersignal --> anorganischer Kohlenstoff

Um bei diesem Verfahren zu zuverlässigen Ergebnissen zu gelangen, benötigt das Laborpersonal viel Erfahrung, um das Temperaturprogramm sinnvoll zu wählen und die erhaltenen temperaturabhängigen Intensitäten zu interpretieren.

Durch ungewöhnlich hohe CO₂ zu H₂O- Verhältnisse erhält man Hinweise auf größere Mengen elementaren Kohlenstoffs. Eine quantitative Aussage ist leider schwer möglich, aber der Hinweis auf die Anwesenheit von elementarem Kohlenstoff ist eine wertvolle Zusatzinformation, die Differenz- und Direktmethode nicht liefern können.

4 Ansätze zur Standardisierung des Feststoff-TOC

Zur Vorbereitung der Standardisierung wurde 1993/94 vom LWA (Vorgängerinstitution des LUA) eine Vergleichsuntersuchung für die TC- und TOC-Bestimmung (sofern angegeben auch TIC) durchgeführt. An 15 Labors wurden 15 Abfall-, Sediment- und Schlammproben verteilt. Um den Einfluß unterschiedlicher Probenvorbereitung auszuschließen, wurden die Proben getrocknet und homogenisiert verschickt. Die TOC/TC-Bestimmungsmethode wurde nicht vorgegeben. Tabelle 5 zeigt beispielhaft die Ergebnisse für die Metallhydroxidschlammprobe.

Tabelle 5: Vergleichsuntersuchungsergebnisse der Metallhydroxidschlammprobe

	TC / %	TOC / %
Mittelwert	3,95	2,99
Variationskoeffizient	0,23	0,40
Anzahl Labors	14	14
Vergleichsvariationskoeffizient	6%	14%

Das Ergebnis für die TC-Bestimmung ist sehr gut. Unterschiede durch Anwendung der Differenz- oder Direktmethode können sich bei der TC-Bestimmung allerdings auch noch nicht zeigen.

Bei der TOC-Bestimmung sind Variationskoeffizient und Vergleichsvariationskoeffizient ungefähr doppelt so groß wie bei der TC-Bestimmung. Damit machen sich deutlich die Verfahrensunterschiede bei der TIC-Abtrennung bemerkbar.

Bei der Standardisierung sollte man sich deshalb auf jeden Fall nur auf eine Methode, nach den in Kapitel 3.1 und 3.3 diskutierten Punkten ausschließlich auf die Differenzmethode festlegen.

Wird eine Originalprobe verschickt und findet die Probenvorbereitung in den einzelnen Laboren statt, machen sich die Unterschiede in der genauen Art der Pro-

benvorbereitung und der Wahl der Abtrennung des anorganischen Kohlenstoffs erwartungsgemäß noch stärker bemerkbar. Bei einer Untersuchung einer Ölschlammprobe (Vergleichsuntersuchung in der NRW-BDE-Arbeitsgruppe), die vor der Bestimmung luftgetrocknet werden sollte wurden von 5 Labors Ergebnisse zwischen 5 und 45% TOC bezogen auf die Trockenmasse ermittelt. Somit ist die genaue Festlegung der Probenvorbehandlung ein zweiter wichtiger Punkt zur Standardisierung.

Um bei Abfällen ein Ergebnis zu erzielen, das wirklich dem gesamten organischen Kohlenstoff entspricht, muß auf jeden Fall von der Originalprobe ausgegangen werden, denn wie in Kapitel 3.3 dargelegt, können leichtflüchtige Verbindungen einen nicht vernachlässigbaren Anteil an dem TOC ausmachen.

Momentaner Diskussionsstand in den Normungsgremien ist, sich zumindest bei Abfällen auf jeden Fall auf den Originalzustand zu beziehen (CEN TC 292 WG 5), bei Schlämmen und Sedimenten (DIN-ad-hoc-AK im Unterausschuß 7 des NAW I W I) ist die Diskussion zu diesem Thema noch nicht abgeschlossen.

Da in den oben genannten Gremien zum Teil sehr umfangreiche experimentelle Arbeit geleistet wird und vom CEN TC 292 ein recht starker Zeitdruck ausgeübt wird, ist zumindest für Abfälle bis Ende 1995 mit einem ersten Normentwurf, der dann auch Grundlage eines Ringversuchs sein kann, zu rechnen.

Damit liegt dann für den TOC als eines der ersten Verfahren zur Analytik von Abfällen eine auf europäischer Ebene genormte Vorgehensweise vor.

PCB-Bestimmung in Abfällen, Schlämmen, Sedimenten und Böden

Jörg Alberti, Paul Bachhausen, Ute Brüll

Landesumweltamt Nordrhein-Westfalen

1. Einleitung

Polychlorierte Biphenyle (PCB) wurden in Deutschland bis 1983 für die Verwendung als flammfeste dielektrische Isolierflüssigkeiten in Transformatoren und Kondensatoren, als Hydrauliköle im Bergbau, in Drucktinten, Weichmachern und Spezialklebstoffen hergestellt. Seit 1972 durften sie nur noch in geschlossenen Systemen eingesetzt werden. Auf Grund der PCB-Verbotsverordnung vom 18.07.1989 ¹⁾ dürfen PCB-haltige Stoffe nicht mehr in den Verkehr gebracht und verwendet werden. Für bereits in den Verkehr gebrachte Erzeugnisse gelten bestimmte Übergangsfristen. So sind z.B. alle Transformatoren darauf zu untersuchen, ob sie PCB's enthalten. Falls sie mehr als 5 Liter PCB-haltige Flüssigkeit enthalten, müssen sie mit einem entsprechenden Warnschild versehen werden. Die PCB-Entsorgung muß spätestens am 31.12.1999 eingeleitet sein. Für den Zeitraum von 1989 bis 2000 rechnet man mit ca. 300.000 t PCB-haltiger Sonderabfälle ²⁾.

Die Umweltrelevanz der PCB's ergibt sich aus ihrer Persistenz, ihrer Bioakkumulierbarkeit, die auf Grund der guten Fettlöslichkeit der PCB's gegeben ist, sowie ihrer chronischen Toxizität. Außerdem muß berücksichtigt werden, daß bei Bränden aus PCB's polychlorierte Benzodioxine und -furane (PCDD/F) entstehen können.

In der Umwelt findet man PCB's im wesentlichen im Fettgewebe von Organismen, in Schlämmen und Sedimenten sowie in kontaminierten Böden ("Altlasten") und in relevanten Abfällen. Deshalb wurden zur Messung der Umweltbelastung mit PCB's im wesentlichen Analysenverfahren für diese Medien erarbeitet.

Bei den PCB's handelt es sich um Gemische aus bis zu 209 Einzelsubstanzen ("Congeneren"), die sich durch den Chlorierungsgrad sowie die Lage der Chlorsubstituenten im Biphenylgrundgerüst unterscheiden. Zur Vereinheitlichung und Vereinfachung der chemischen Analytik werden bestimmte Referenzsubstanzen, die charakteristische Bereiche abdecken und auf den gängigen Gas-

chromatographie-Säulen von einander trennbar sind, qualitativ und quantitativ bestimmt. Im einzelnen handelt es sich um die in Abbildung 1 aufgeführten Stoffe. Entsprechend sind auch Grenzwerte für Lebensmittel, Altöl und Klärschlämme für diese Bezugssubstanzen festgelegt worden, da es nicht möglich ist, auf Grund der Gehalte bestimmter Bezugssubstanzen den Gesamtgehalt zu errechnen. Auf Grund der Mitteilung der Länder-Arbeitsgemeinschaft Abfall (LAGA) Nr. 14 vom 15.03.1989³⁾ wird zwar per Konvention festgelegt, daß als PCB-Gehalt einer mineralischen oder synthetischen Kühlflüssigkeit eines Transformators das fünffache der Summe der Gehalte der PCB-Congeneren PCB-28,-52,-101,-138,-153 und -180 zu verstehen ist (siehe Abbildung 1). An dieser Stelle muß aber nochmals ausdrücklich davor gewarnt werden, unter dem Gesamt-PCB-Gehalt das Produkt 5 x Summe der Gehalte der oben genannten 6 Bezugssubstanzen zu verstehen, da die qualitative und quantitative Zusammensetzung eines PCB-Gemisches auf Grund der Herstellung und eventueller Abbauprozesse völlig unterschiedlich sein kann.

2. Probenahme

Wenn es darum geht, die Belastung eines Abfalls oder Bodens z.B. mit PCB's zu bestimmen, ist die repräsentative Entnahme einer Probe für die Laboruntersuchung von entscheidender Bedeutung. Aus diesem Grunde sollen anfangs die entsprechenden Vorschriften oder Hinweise zur Probenahme erwähnt werden, die der Literatur 4-10 entnommen werden können. Da insbesondere Feststoffe und auch Altöle - im Gegensatz zu feststoff- und ölfreien Wasserproben - hinsichtlich ihres PCB-Gehaltes eine völlig heterogene Zusammensetzung aufweisen können, muß bei der Probenahme durch Entnahme einer Vielzahl von Teilproben, die später zu einer Mischprobe vereinigt werden, dieser Tatsache Rechnung getragen werden. Bis zu welcher Tiefe z.B. Bodenproben entnommen werden müssen, hängt von dem jeweiligen Problemhintergrund ab. So müssen laut Klärschlammverordnung¹⁰⁾ Ackerböden bis zur Bearbeitungstiefe, Grünland und Forstböden bis zu 10 cm Tiefe, Kinderspielplätze laut⁹⁾ bis 35 cm Tiefe beprobt werden. Die Anzahl der Einstiche hängt von der Art der Belastung und der Größe der Fläche ab und bewegt sich üblicherweise zwischen 15 und 30.

3. Analysenmethoden

Bei der Analytik sind folgende Arbeitsschritte für die hier zu diskutierenden Matrices von Bedeutung:

- Trocknung (z.B. bei 40° C bei shredder-Abfällen, Luft- oder Gefriertrocknung bei Böden; Gefriertrocknung bei Schlämmen und Sedimenten; Natriumsulfat-trocknung bei Ölen)
- Isolierung und Anreicherung der PCB's (z.B. durch Fest-Flüssig-Extraktion mit Hexan im Soxhlet-Extraktor)
- Abtrennung störender Bestandteile z.B. durch Säulenchromatographie
- Qualitative und quantitative Bestimmung mittels Gaschromatographie mit Elektroneneinfangdetektor oder massenspektrometrischem Detektor (Prinzip: Siehe Abbildung 2)
- Angabe des Ergebnisses (Einzelne Bezugssubstanzen, Summe der 6 Bezugssubstanzen, untersuchte Phase, Art der Abtrennung von Störsubstanzen, Verwendung eines externen oder internen Standards)

3.1 Shredder-Abfälle und Öle

Shredder-Abfälle werden zunächst bei 40°C getrocknet und mit einer Messermühle auf < 2 mm Korngröße vermahlen ⁴⁾. Danach erfolgt die Analyse entsprechend der Norm DIN 51527 Teil 1 (Mai 1987) ¹¹⁾ (siehe Abbildung 3), die für Mineralölzeugnisse erarbeitet wurde.

Falls eine Wasserphase erkennbar ist, muß diese mittels Scheidetrichter abgetrennt und dann die Ölphase mittels Hochgeschwindigkeitsrührer, Ultraschallbad oder 3 Minuten von Hand homogenisiert werden. 1,5 - 2,0 g der homogenisierten Ölprobe werden gegebenenfalls nach Zugabe eines internen Standards in 50 ml Hexan gelöst, gegebenenfalls mit Natriumsulfat getrocknet und danach der säulenchromatographischen Vortrennung unterworfen. Bei der Angabe des Analyseergebnisses bezogen auf die Gesamtprobe müssen Ölphase und Wasserphase vorher gewogen werden, und das später ermittelte Ergebnis wird entsprechend umgerechnet.

Die Abtrennung von schwefelhaltigen und anderen störenden Verbindungen kann durch Säulenchromatographie an einer Benzolsulfonsäure-Trennsäule mit Hexan oder durch Fällungsreaktion mit Isopropanol, Tetrabutylammoniumhydrogensulfat (TBA) und Natriumsulfit geschehen. Im letzten Falle werden die PCB's mittels Hexan aus der wässrigen Lösung extrahiert.

Die so vorgetrennte Probe wird dann zur Isolierung der PCB's entweder einer Säulenchromatographie mit Hexan an einer Kieselgel-Trennsäule oder mittels Iso-Octan/Toluol (95/5) an einer Florisil^R-Trennsäule unterworfen.

Nach dem Einengen erfolgt die Bestimmung gaschromatographisch z.B. mittels SE-54^R, DB-5^R, SP B-5^R, CP Sil 8 CBR^R-Kapillarsäulen unter Verwendung eines internen oder externen Standards und eines Elektroneneinfangdetektors oder massenspektrometrischen Detektors. Falls das Auflösevermögen der GC-Säule für die PCB-28 und PCB-31-peaks einen bestimmten Wert unterschreitet, muß die Bestimmung auf einer weiteren Säule unterschiedlicher Polarität durchgeführt werden. Chlorparaffine und halogenierte Arylverbindungen sollen laut Norm stören. Die Unterschiede bei Wiederholmessungen pro Summe der 6 Bezugssubstanzen dürfen laut Norm nicht größer als 0,5 mg/kg, die Unterschiede zwischen verschiedenen Meßeinrichtungen nicht größer als 1,5 mg/kg sein.

3.2 Schlämme, Sedimente

Schlämme und Sedimente werden entsprechend DIN 38414-S 20, die am 23.06.1994 auf Grund der Einsprüche zum Entwurf von Oktober 1993 ¹²⁾ modifiziert wurde und demnächst als Norm erscheinen wird, zunächst durch Rühren homogenisiert und dann gefriergetrocknet (siehe Abbildung 4). Nach dem Mahlen auf eine Korngröße <0,1 mm werden 5 - 20 g Feststoff in einem Soxhlet-Extraktor nach der Zugabe von Decachlorbiphenyl u.a. zur Kontrolle der Wiederfindungsrate während des Probenvorbereitungsprozesses mit 75 ml Hexan (oder Pentan) über ca. 100 Zyklen extrahiert.

Nach dem Einengen auf z.B. 3 ml erfolgt eine Abtrennung störender Bestandteile (z.B. DDD, DDE, DDT, polare Substanzen, Schwefel und schwefelhaltige Verbindungen) z.B. durch Chromatographie an einer Silbernitrat-Kieselgel-Trennsäule. Das Eluat wird auf 2 ml eingengt und gaschromatographisch mit mindestens 2 verschiedenen polaren Kapillarsäulen auf die bekannten

6 Bezugssubstanzen analysiert. Dabei ist darauf zu achten, daß auf Grund der Gaschromatogramme ein PCB-Muster eindeutig erkennbar ist.

Auf Grund der Klärschlammverordnung vom 15.04.1992 ¹⁰⁾, die eine Arbeitsvorschrift für die PCB-Analyse enthält, die die Grundlage für die Norm DIN 38414-S 20 lieferte, erfolgt die Analyse nach einem vergleichbaren Verfahren (siehe Abbildung 5).

Als wesentliche Unterschiede sind die alternativen Vorreinigungsverfahren (mit TBA-Reagenz und nachfolgend durch Säulenchromatographie an Aluminiumoxid-Säulen mit Hexan oder nur durch Reinigung an Silbernitrat/Kieselgel wie in der Norm DIN 38414-S 20) zu nennen. Die Vorreinigung mit Silbernitrat/Kieselgel liefert nach unserer Meinung die besten Ergebnisse.

In beiden Verfahren ist neben dem Elektroneneinfangdetektor der Einsatz eines massenspektrometrischen Detektors vorgesehen.

3.3 Böden

Für die Untersuchung von Böden auf PCB's wurde schon 1985 vom Verband der Landwirtschaftlichen Untersuchungs- und Forschungsanstalten (VDLUF) ein Rahmenkonzept ¹³⁾ veröffentlicht.

Dieses sieht eine Extraktion der ungetrockneten Bodenprobe mit Aceton, eine Zugabe von Wasser zur Acetonlösung und eine Reextraktion mit Petrolether vor. Die Vortrennung wird entweder durch Gelpermeationschromatographie oder durch Säulenchromatographie mit deaktiviertem Kieselgel, das 10 % Wasser enthält, mit Petrolether/Dichlormethan (80/20) als Elutionsmittel erreicht. Weitere Methoden für die Bodenuntersuchung sind in der EPA-Methode Nr. 680 ¹⁴⁾ und dem ISO/DP 10382 (1989) ¹⁵⁾ beschrieben.

Da im Landesumweltamt Nordrhein-Westfalen auch Böden entsprechend dem DIN-Verfahren DIN 38414-S 20 ¹²⁾ mit Erfolg analysiert werden, ist eine entsprechende Vergleichsuntersuchung, bei der neben der Gefriertrocknung die in der Bodenanalytik weit verbreitete Lufttrocknung zum Einsatz kam, unter Beteiligung von ca. 15 Laboratorien zur Erprobung des DIN-Verfahrens für die Matrix Boden durchgeführt worden. Die dabei gewonnenen Daten sind den Abbildungen 6 und 7 zu entnehmen. Die Ergebnisse der übrigen Laboratorien

liegen zur Zeit noch nicht vor. Die durch jeweils 4 Parallelbestimmungen ermittelten Daten zeigen, daß bei der laborinternen Standardabweichung die Gefrier-trocknung besser abschneidet als die Lufttrocknung. Die Mittelwerte stimmen ungefähr überein.

4 Vergleichsuntersuchungen, Ringtests

4.1 LWA NRW Ringtest Altöl (1993)

Vom Landesamt für Wasser und Abfall Nordrhein-Westfalen (LWA NRW) wurden im Auftrag des Ministers für Umwelt Raumordnung und Landwirtschaft Nordrhein-Westfalen Altöl-Ringtests durchgeführt, an denen sich die Laboratorien beteiligen können, die entsprechend § 5 (2) Altölverordnung vom 27.10.1987¹⁶⁾ mit der Untersuchung von Altöl beauftragt werden möchten. Im Jahr 1993 haben sich ca. 60 Laboratorien an dem Ringtest des LWA NRW beteiligt. Die Ringtestauswertung kann der Abbildung 8 entnommen werden. Für die Summe der 6 Bezugssubstanzen ist die Forderung der Norm DIN 51527 Teil 1 ($SI \leq 0,5$ mg/kg, $SR \leq 1,5$ mg/kg) erfüllt. Der Vergleichs-variationskoeffizient für das PCB-28 liegt allerdings verhältnismäßig hoch, nämlich bei ca. 40 %.

4.2 UBA-Ringtest Klärschlamm (1993)

Vom Umweltbundesamt (UBA) wurde 1993 ein Klärschlamm-Ringtest für PCB durchgeführt¹⁷⁾. Das Ergebnis der Auswertung ist Abbildung 9 zu entnehmen. Hier haben sich ca. 50 Laboratorien beteiligt. Die Vergleichsvariati-
onskoeffizienten lagen wie beim LWA-Altölingtest für die niedrig chlorierten PCB's bei ca. 40 %, bei den höheren gingen diese Werte bis auf 20. % zurück. Dies liegt wohl an Trennschwierigkeiten zwischen dem PCB-28 und PCB-31 auf bestimmten GC-Säulen.

4.3 LWA NRW-Ringtest Klärschlamm (1993)

Vom LWA NRW wurden wie für die Matrix Altöl im Auftrag des MURL entsprechend der Verwaltungsvorschrift des Landes NRW zur Klärschlammverordnung Ringtests für die interessierten Laboratorien durchgeführt. Das Ergebnis ist der Abbildung 10 zu entnehmen. Hier liegen die Vergleichsvariationskoeffizienten etwas günstiger und zwar zwischen 21 und 26 %.

5. Literatur

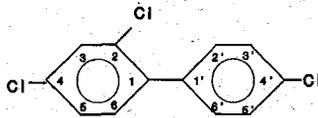
- 1) PCB-, PCT-, VC-Verbotsverordnung vom 18.07.1989, BGBl I, S. 1482-1484.
- 2) Umweltbundesamt 1990, III 1.3
- 3) Mitteilung Nr. 14 vom 15.03.1989 der Länder-Arbeitsgemeinschaft-Abfall (LAGA), Erich Schmidt Verlag, Berlin, Bielefeld, München.
- 4) Dr. G.-J. Wentrup, TÜV Hannover, Vortrag beim Verein Deutscher Ingenieure (VDI) in Düsseldorf, Herbst 1992
- 5) LAGA-Richtlinien PN 2/78 K, PN 2/78, in Mitteilung Nr. 9 der Länder-Arbeitsgemeinschaft Abfall (LAGA), Erich Schmidt Verlag, Berlin, Bielefeld, München 1985
- 6) DIN 51750 Teil 1 (August 1983) Probenahme von Altöl, Beuth-Verlag, Berlin
- 7) DIN 38414-S 1 (November 1986) Probenahme von Schlämmen, Beuth-Verlag, Berlin
- 8) ISO/DIS 5667-12 (1994)
- 9) Probenahme bei Altlasten, LWA-Materialien 1/91 Landesamt für Wasser und Abfall Nordrhein-Westfalen (LWA) Dr. A. Barrenstein, Dr. W. Leuchs: Strategien und Techniken zur Gewinnung von Feststoffproben, Seite 15
- 10) Klärschlammverordnung vom 15.04.1992, BGBl I, 1992, Seite 912-934.
- 11) DIN 51527 Teil 1 (Mai 1987), Prüfung von Mineralölerzeugnissen, Bestimmung polychlorierter Biphenyle (PCB), Beuth-Verlag, Berlin
- 12) DIN-Entwurf 38414-S 20 (Oktober 1993) Schlamm und Sedimente, Bestimmung von polychlorierten Biphenylen (PCB)
- 13) Rahmenkonzept für die Routineanalytik von polychlorierten Biphenylen (PCB), VDLUFA-Schriftenreihe, Heft 12, VDLUFA-Verlag, Darmstadt 1985

- 14) EPA Method 680. Determination of pesticides and PCBs in water, soil/sediment by gaschromatography/massspectrometry, Office of Research and Development, Cincinnati, Ohio, November 1985
- 15) ISO Draft Proposal ISO/DP 10382, 1989
- 16) Altöl-Verordnung vom 27.10.1987, BGBl. I, 1987, Seite 2335 - 2344
- 17) M. Harnisch, P. Henschel, S. Uhlig, P.-T. Wilrich, Zwei Ringversuche zur Klärschlammverordnung, Labor-Praxis, 1994, Seite 18-24

Strukturformeln der PCB - Bezugs-
substanzen und des int. Standard

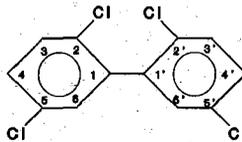
LUA NRW Dez. 3311
September 1994

PCB 28



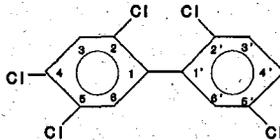
2,4,4'- Trichlorbiphenyl

PCB 52



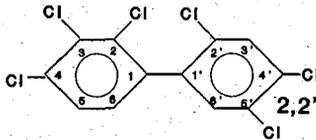
2,2',5,5'- Tetrachlorbiphenyl

PCB 101



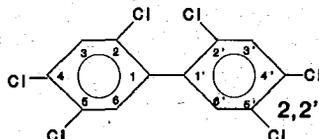
2,2',4,5,5'- Pentachlorbiphenyl

PCB 138



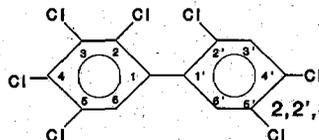
2,2',3,4,4',5'-Hexachlorbiphenyl

PCB 153



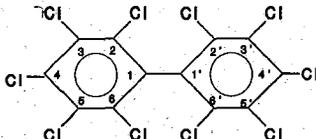
2,2',4,4',5,5'-Hexachlorbiphenyl

PCB 180



2,2',3,4,4',5,5'-Heptachlorbiphenyl

PCB 209

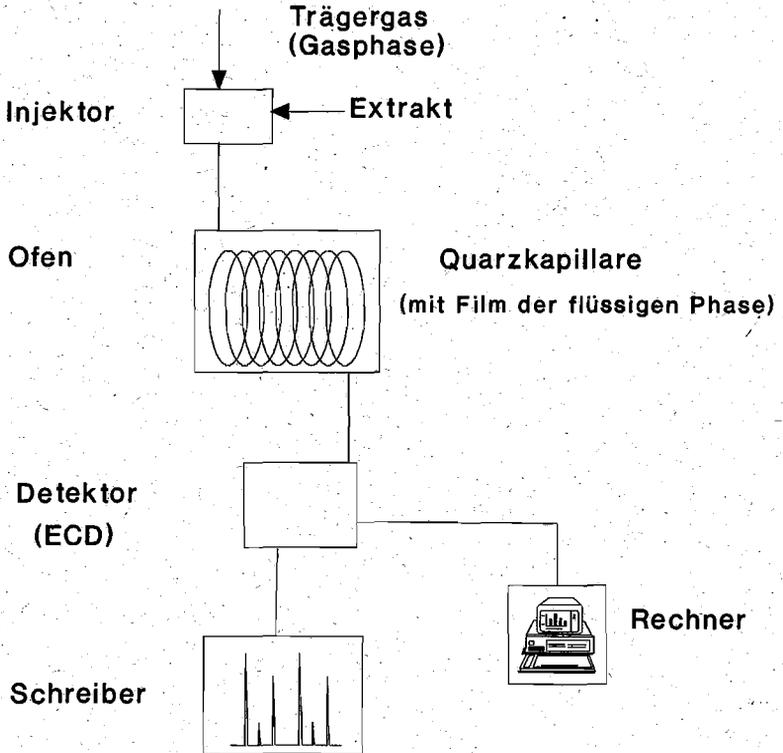


Decachlorbiphenyl
(Interner Standard)

Prinzip der Gaschromatographie

(Gas Flüssig-Verteilungschromatographie)

LUA NRW Dez.3311
September 1994



PCB-Bestimmung in Öl nach
DIN 51 527 Teil 1 (Mai 1987)

LUA NRW Dez. 3311
September 1994

Abtrennung der Wasserphase von der Ölphase

Ölphase homogenisieren

1,5 - 2 g einwiegen (auf 1 mg genau) und in
50 ml Hexan lösen, event. mit Na_2SO_4 trocknen
ggf. PCB 209 als internen Standard zugeben

Benzolsulfonsäure-Säule:
2 ml Lösung aufgeben
2 x mit 1 ml Hexan
eluieren

Lösung ausschütteln
mit: 1 ml i-Propanol
1 ml TBA-Lösung
ggf. 0,5 g Na_2SO_3
5 ml Wasser
(Hexanphase mit Na_2SO_4 trocknen)

Kieselgeltrennsäule:
organische Phase aufgeben
3 x mit 0,5 ml Hexan eluieren

Florisiltrennsäule:
organische Phase aufgeben
mit 7 ml i-Octan/Toluol (95/5)
eluieren

Injektion z.B. 2 μl ;
GC/ECD; 2 Kapillarsäulen

Auswertung mit internem oder externem Standard
als Summe von 6 Bezugssubstanzen gerundet auf 0,5 mg/kg

PCB-Bestimmung in Schlamm und Sedimenten
DIN 38 414 S 20(Manuskript für Norm, Juni 94)

LUA NRW Dez.3311
September 1994

Schlamm- oder Sedimentprobe
homogenisieren und gefriertrocknen

mahlen < 0,1 mm

5 bis 20 g Einwaage in Extraktionshülsen
Decachlorbiphenyl zugeben

mit etwa 75 ml Hexan oder Pentan extrahieren
(ca. 100 Zyklen im Extraktor nach Soxhlet)

auf z.B. 3 ml einengen

AgNO₃/Kieselgel-Trennsäule:
Probenextraktes aufgeben
dreimal mit 2 ml Hexan waschen
mit 40 ml Hexan eluieren

auf 2 ml einengen

Injektion z.B. 2 µl;
GC/ECD (2 Kapillarsäulen)

Auswertung mit internem oder externem Standard

**PCB-Bestimmung nach
Klärschlammverordnung**

LUA NRW Dez.3311
September 1994

Schlammprobe homogenisieren und gefriertrocknen

mahlen < 0,1 mm

2 g Einwaage in Extraktionshülsen
500 ng Decachlorbiphenyl zugeben

mit etwa 75 ml Hexan extrahieren
(80 - 100 Zyklen im Extraktor nach Soxhlet)

auf 5 ml einengen; im Meßkolben auf 10 ml auffüllen

TBA-Behandlung
von 2 ml Probenextrakt

Aluminiumoxidtrennsäule:
org. Phase aufgeben
3 x mit 0,5 ml Hexan waschen
mit 5 ml Hexan eluieren

AgNO₃/Kieselgel-Trennsäule:

2 ml Probenextrakt aufgeben
dreimal mit 2 ml Hexan waschen
mit 40 ml Hexan eluieren

auf 5 ml einengen

Injektion z.B. 2 µl; GC/ECD
(möglichst 2 Kapillarsäulen)

Auswertung mit internem Standard

**Vergleich der Auswirkung der
Trocknungsart einer Bodenprobe auf
die Resultate der PCB-Analytik**

(nach DIN 38414 - S 20, Entw.v. Okt. 1993)

**LUA NRW Dez.331.1
September 1994**

Substanz	Lufttrocknung		Gefriertrocknung	
	\bar{x} ($\mu\text{g}/\text{kg mT}$)	s	\bar{x} ($\mu\text{g}/\text{kg mT}$)	s
PCB 28	0,2	0,1	0,4	0,0
PCB 52	1,2	0,3	1,3	0,2
PCB 101	2,2	0,1	1,9	0,1
PCB 138	5,0	0,4	4,3	0,2
PCB 153	5,5	0,3	4,5	0,2
PCB 180	4,6	0,1	4,0	0,3
Summe der 6 Bezugssubstanzen	18,7	_____	16,4	_____

\bar{x} : Mittelwert aus 3 bzw. 4 Parallelbestimmungen
(incl. Probenvorbereitung)
s: Standardabweichung

**Gaschromatogramm einer mit PCB
belasteten Bodenprobe**

**LUA NRW Dez.331.1
September 1994**

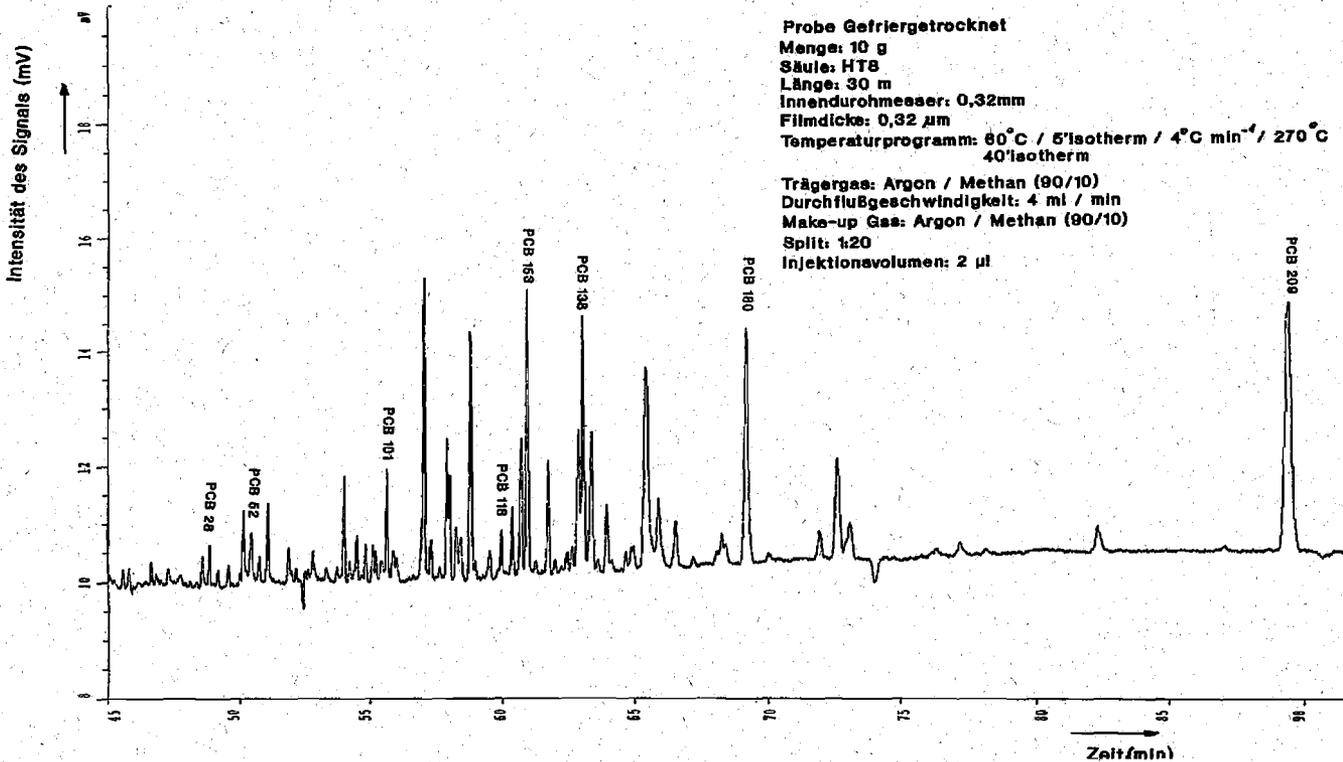


Abb. 7

Verfahrenskenndaten des LWA-NRW Ringversuchs (1993) für die Matrix Altöl	LUA NRW Dez.3311 September 1994
---	------------------------------------

Verbindung	L	N	NAP %	\bar{X} mg/kg	SR mg/kg	VR %	SI mg/kg	VI %
PCB 28	60	239	2.05	0.546	0.217	39.7	0.063	11.6
PCB 52	54	216	11.5	0.704	0.214	30.4	0.079	11.3
PCB 101	59	235	5.24	1.198	0.308	25.7	0.102	8.50
PCB 138	61	244	1.61	1.489	0.341	22.9	0.114	7.64
PCB 153	61	244	1.61	1.590	0.409	25.8	0.118	7.42
PCB 180	59	236	4.84	0.859	0.213	24.9	0.068	7.91
Summe der 6 PCB-bezugs- substanzen	59	235	3.69	6.470	1.319	20.4	0.411	6.34

Es bedeuten:

L Anzahl der Laboratorien

N Anzahl der Meßwerte

NAP Prozentualer Anteil der Ausreißerwerte

\bar{X} Gesamtmittelwert

SR Vergleichsstandardabweichung

VR Vergleichsvariationskoeffizient

SI Wiederholstandardabweichung

VI Wiederholvariationskoeffizient

Verfahrenskenndaten des UBA-Ringversuchs
(1993) für die Matrix Klärschlamm
(Kalibrierung mit externem Standard)

LUA NRW Dez.3311
September 1994

Verbindung	L	N	NAP %	\bar{X} ug/kg	SR ug/kg	VR %	SI ug/kg	VI %
PCB - 28	46	182	5,0	208	80	38,8	28	13,3
PCB - 52	48	190	2,6	157	44	28,2	17	10,5
PCB - 101	48	190	10,5	214	46	21,7	18	7,5
PCB - 138	48	190	12,6	308	84	27,2	22	6,7
PCB - 153	48	190	6,3	272	72	26,3	23	8,5
PCB - 180	48	190	14,7	173	36	20,7	11	5,9

Es bedeuten:

L Anzahl der Laboratorien

N Anzahl der Meßwerte

NAP Prozentualer Anteil der Ausreißerwerte

\bar{X} Gesamtmittelwert

SR Vergleichsstandardabweichung

VR Vergleichsvariationskoeffizient

SI Wiederholstandardabweichung

VI Wiederholvariationskoeffizient

Verfahrenskenndaten des LWA-NRW Ringversuchs
(1993) für die Matrix Klärschlamm
(Kalibrierung mit externem Standard)

LUA NRW Dez.3311
September 1994

Verbindung	L	N	NAP %	\bar{X} mg/kg	SR mg/kg	VR %	SI mg/kg	VI %
PCB 28	33	129	7.86	1.181	0.311	26.4	0.096	8.10
PCB 52	33	132	5.71	1.600	0.337	21.1	0.119	7.41
PCB 101	34	136	2.86	0.997	0.312	31.3	0.050	4.99
PCB 138	33	132	5.71	0.429	0.115	26.8	0.024	5.59
PCB 153	32	128	8.57	0.340	0.070	20.6	0.029	8.46
PCB 180	32	128	8.57	0.164	0.036	21.9	0.015	8.90

Es bedeuten:

L Anzahl der Laboratorien

N Anzahl der Meßwerte

NAP Prozentualer Anteil der Ausreißerwerte

\bar{X} Gesamtmittelwert

SR Vergleichsstandardabweichung

VR Vergleichsvariationskoeffizient

SI Wiederholstandardabweichung

VI Wiederholvariationskoeffizient

Die Untersuchungen von Aschen und Schlacken aus der Wirbelschichtverbrennung von Klärschlamm

Düputell, D. und Wangert R.

Emschergenossenschaft/Lippeverband, Kronprinzenstraße 24, 45011 Essen

In der Bundesrepublik Deutschland ist der Handlungsrahmen für eine mittel- und langfristig angelegte Politik zur Vorsorge gegen Umweltbelastungen von nicht radioaktiven Stoffen durch die "Leitlinien-Umweltvorsorge" der Bundesregierung vorgegeben. Vorrangiges Schutzziel ist hiernach der Gesundheitsschutz. Drei Grundprinzipien bestimmen das umweltpolitische Handeln:

- das Vorsorgeprinzip,
- das Verursacherprinzip und
- das Kooperationsprinzip.

Diese drei Grundprinzipien gelten auch für die Luftreinhaltung, d.h. sie sind relevant für die Wirbelschichtverbrennung.

Klärschlamm selbst ist als Biomasse ein Reststoff der biologischen Abwasserreinigung, der sowohl ein Transportmedium für Wertstoffe respektive Schadstoffe darstellt. Die Verwertung bzw. Entsorgung des Klärschlammes wird nach umweltpolitischer Vorstellung durch Schaffung von immer mehr Regelungen sichergestellt. Als relevant sind hier vor allem

- die AbfKlärV sowie
- die TA-Siedlungsabfall als auch
- die 17. VO zum BlmschG zu

nennen.

Alle drei Regelwerke betreffen den Übergang von "der Technosphäre in die natürliche Umwelt" (s. auch Tabelle 1) [1]

Tabelle 1: Stoff- und quellenbezogene Regelungen in Zusammenhang mit Klärschlamm

	Regelung an der Quelle	stoffbezogene Regelungen
TA-Siedlungsabfall	nein	wenige
AbfKlärV	nein	wenige
19. BlmSchV	nein	wenige
VwV'en z. WHG	ja	je nach Einleiter
Chemikaliengesetz	ja	zahlreich denkbar
VO zu § 17 ChemG	ja	ca. 20 Stoffe/Stoffgruppen

Was versteht man unter Klärschlamm?

- Klärschlamm besteht neben Wasser aus einer sich gliedernden Feststoffphase.
- Klärschlamm ist als Biomasse ein Reststoff der biologischen Abwasserreinigung
- Klärschlamm enthält: eine Vielzahl anorganischer Stoffe und organischer Stoffe
- Klärschlamm ist ein Spiegel für die Lebensgewohnheiten der Industriegesellschaft.

Der auf die Klärschlammqualität im Hinblick auf den Bodenschutz ausgeübte Druck - in einigen Fällen sind diese Anforderungen umstritten - führt zunächst zu einer Erhöhung der Menge an anderweitig zu entsorgendem Klärschlamm.

Für die Verwertung bzw. Entsorgung des Klärschlammes sind die Möglichkeiten mit den jeweils hierfür geltenden rechtlichen Vorschriften in Tabelle 2 dargestellt.

Tabelle 2: Verwertungs- bzw. Entsorgungspfade von Klärschlamm und ihre Rechtsgrundlage

Entsorgung/Verwertung	Wichtigste Rechtsgrundlage	Anmerkungen
Aufbringung auf landwirtschaftlichen Flächen	Klärschlamm VO	--
Verwertung im Landschaftsbau	--	Fachtechn. Anforderungen (vorliegend vom LWA NW)
Verwertung in Produktmischverfahren - Asphaltmischanlage - Stahlverhüttung - Ziegelindustrie - Blähtonherstellung	BlmschG	--
Deponieren	TA Siedlungsabfall	Nach Übergangsfrist nicht möglich
Verbrennung	17. BlmschV	--
Mitverbrennung in anderen Feuerungsanlagen	17. BlmschV	--
Neuere Techniken - Naßoxidation - Niedertemperaturpyrolyse - Pyrosolyse mit Rückstandsvergasung	BlmschG, WHG	Stand der Technik noch nicht geklärt

Klärschlamm weist einen so hohen organischen Anteil auf, daß er nach der neuen gültigen TA-Siedlungsabfall nur noch für eine Übergangsfrist deponiert werden kann (die Legislative liegt auf Länderebene, die über das Maß der Frist entscheidet).

Ferner wird aufgrund zunehmender Anforderungen ein erheblicher Druck auf die Deponiebetreiber derart ausgeübt - eine über 10 Jahre (LAbfG NW) nachzuweisende Entsorgungssicherheit muß gewährleistet sein -, daß neue Verwertungs- bzw. Entsorgungskonzepte für Klärschlamm unumgänglich erscheinen. Hierdurch erhalten Verbrennungs-, Vergasungs- und Produktmischverfahren neben der landwirtschaftlichen Nutzung eine höhere Priorität.

Im Emschergebiet fielen im Jahre 1994 bezogen auf die Trockensubstanz 110.600 t an. Die Aufteilung auf die einzelnen Verwertungswege ist in der nachfolgenden Tabelle 3 dargestellt.

Tabelle 3: Verwertungswege von Klärschlamm

Verwendungsweg	t TS/a	%
Wärmemarkt	36.000	30,1
Landbau	19.900	16,6
Zementindustrie	34.000	28,4
Eigene Verbrennung	29.700	24,8

Vergleicht man einmal die Konzentration einiger Inhaltsstoffe fossiler Brennstoffe wie Braun- und Steinkohle mit denen von Klärschlämmen aus dem Emscher- und Lippegebiet, stellt man durchaus gewisse Analogien fest (Tabelle 4 und 5).

Tabelle 4 Konzentrationen einiger ausgewählter Inhaltsstoffe von Braun- und Steinkohle

	Braunkohle		Steinkohle	
	Maximum (mg/kg)	Mittl. Bereich (mg/kg)	Maximum (mg/kg)	Mittl. Bereich (mg/kg)
Chlor	1.000	600 / 800	8.000	0 / 2.000
Fluor			370	60 / 120
Phosphor (P ₂ O ₅)	1.500		26.000	39 / 2.100
Schwefel (ges.)	126.000	1.000 / 70.000	130.000	1.000 / 50.000
Aluminium	56.000		45.000	5.000 / 14.000
Barium	200	24 / 150	350	
Blei	1.700	0,3 / 20	1600	10 / 100
Cadmium	0,04		10	0,5 / 5
Chrom (ges.)	370	1 / 200	530	10 / 50
Eisen	70.000	2.000 /	200.000	2.000 / 70.000
Kupfer	500	1 / 30	320	10 / 100
Nickel	400	1 / 400	1.500	10 / 50
Quecksilber	5.000	100	100	10
Silber	0,5	0,01 / 0,06	8	3
Zink	2.000	1 / 50		10 / 2.000
Zinn	22	0,5 / 5	50	1 / 10
Antimon	16	0,2 / 2	16	0,5 / 1,6
Arsen	600	5 / 300	2.000	10 / 200
Thallium	5	0,1 / 0,4	100	0,1 / 5
Beryllium	700	1 / 30	174	0,1 / 50
Kobalt	50	0,5 / 20	65	1 / 20
Selen	5	1 / 4	7,7	1,5 / 2,5
Natrium	2.500		66.000	1.000 / 12.000
Kalium	600		30.000	400 / 2.000
Calcium	230.000	3.000 / 10.000	20.000	500 / 12.000
Magnesium	18.000	500 / 1.500	8.000	300 / 3.000
Strontium	250	5 / 150	250	

Tabelle 5 Vergleichende Darstellung der Elemente der AbfKlärV von Braun- und Steinkohle sowie Klärschlamm aus dem Gebiet der Emschergerossenschaft (EG) und des Lippeverbandes (LV)

Element	Braunkohle		Steinkohle		Klärschlamm	
	Maximum mg/kg	mittl. Bereich mg/kg	Maximum mg/kg	mittl. Bereich mg/kg	EG mg/kg	LV mg/kg
Cd	0,04		10	0,5-5	4	3
Cr	370	1/200	530	10/50	90	40
Cu	500	1/30	320	10/100	300	350
Ni	400	1/400	1500	10/50	70	30
Hg	5000	100	100	10	3	2
Zn	2000	1/50		10/2000	1500	1100

In der Regel unterliegt Klärschlamm der Monoverbrennung. Sofern Klärschlamm auf >90 % TS vorgetrocknet wird - hier sind erhebliche Kosten aufzuwenden - ist eine Mitverbrennung in Kraftwerken technisch möglich. Für Kraftwerke, die Klärschlamm mitverbrennen greift die 17. BImSchV. Viele Kraftwerksbetreiber lehnen dies aufgrund der verschärften rechtlichen Maßnahmen ab.

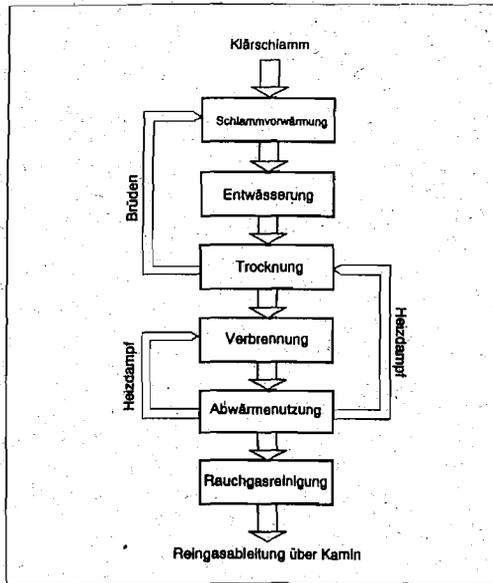
Durch mangelnde Kapazitäten - insbesondere im Hinblick auf den durch die TA-Siedlungsabfall ausgeübten Druck der Vorbehandlung von Hausmüll - sind der Mitverbrennung von Klärschlamm in Hausmüllverbrennungsanlagen enge Grenzen gesetzt.

Neuere Verfahren, wie z.B. die Niedertemperaturpyrolyse [2] als auch die Naßoxidation müssen ihre Eignung zur Klärschlammverwertung/-entsorgung noch unter Beweis stellen.

Überwiegend wird Klärschlamm nach dem Wirbelschichtverfahren verbrannt [3]. Eine Wirbelschichtverbrennungsanlage unterteilt sich im wesentlichen in nachfolgende Verfahrensstufen (s. auch Abb. 1):

- Entwässerung
- Trocknung
- Verbrennung
- Abwärmeverwertung
- Rauchgasreinigung.

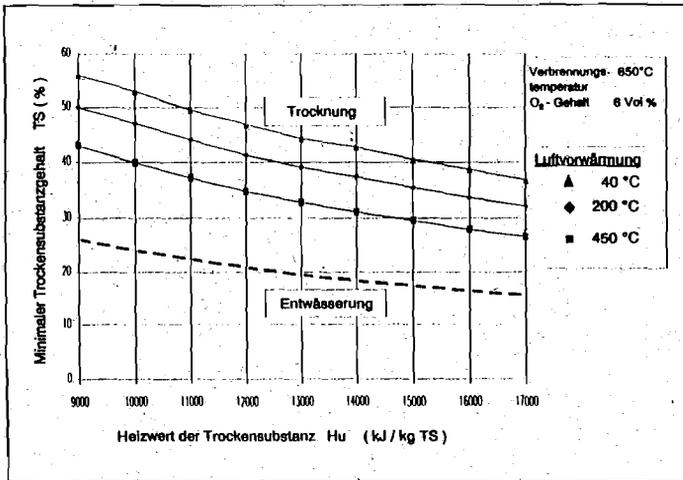
Abb. 1: Schema zur Wirbelschichtverbrennung



Durch kontinuierlich arbeitende Aggregate wie Zentrifugen oder Siebbandpressen, aber auch diskontinuierlich durch Kammerfilterpressen werden mechanisch Dünnschlämme vor dem Verbrennungsprozeß entwässert. Das Entwässern wird durch Zugabe von Zuschlagsstoffen wie z.B. Polyelektrolyte verbessert.

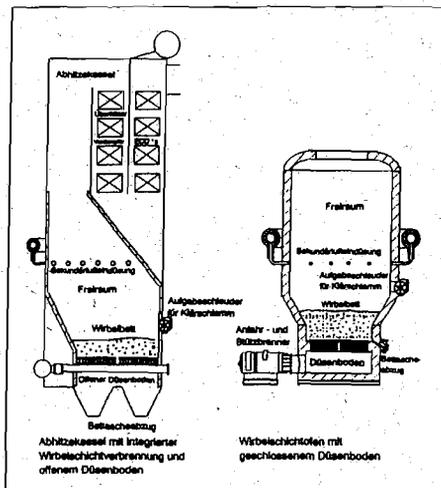
Ferner kann das Entwässerungsergebnis positiv durch Vorwärmung des Schlammes auf ca. 50 °C beeinflusst werden, hierbei sind Feststoffgehalte um ca. 30 % TS [4] möglich. Der durch die Entwässerung erreichte TS-Gehalt sowie der Heizwert der Klärschlamm-trockensubstanz sind entscheidend, mit welcher Technik eine alleinige Verbrennung des Klärschlammes möglich ist. (s. Abb. 2).

Abb. 2: Auswirkungen der Trockensubstanzgehalte auf die Luftvorbereitung bzw. Heizwerte



Eine Verbrennung ohne Zusatz von Brennstoffen von nicht ausgefaulten Schlammern ist bereits nach der Entwässerung (ca. 30 % TS; $H_u = 17$ MJ/kg TS) denkbar. Vielfach wird der Klärschlamm aber bis auf ca. 40-50 % TS getrocknet. Der getrocknete Klärschlamm wird anschließend der Verbrennung in der Wirbelschicht zugeführt. Eine schematische Darstellung eines Wirbelschichtofens ist in Abb. 3 zu sehen.

Abb. 3: Schematische Darstellung eines Wirbelschichtofens



Durch den im unteren Teil des Ofens angeordneten Düsenboden wird die Verbrennungsluft gepreßt, um die aufliegende Sandschicht (Wirbelschicht) zu fluidisieren. Mittels Wurfbeschicker wird der getrocknete Klärschlamm gleichmäßig über den Ofenquerschnitt eingetragen, gezündet und verbrannt. Aufgrund der Ofengeometrie wird ein Austrag von Bettmaterial und nicht vollständig verbrannter Klärschlammteilchen vermieden. Die Verbrennungstemperatur im Ofen liegt ca. bei 850 °C.

Die aus der Wirbelschichtverbrennung resultierende Asche wird auf ihre chemische Zusammensetzung hin zum einen im Hinblick auf betriebsrelevante Parameter der Verbrennung, zum anderen auf ihre Umweltverträglichkeit in Bezug auf die Verwertungspfade, untersucht [5].

Ein repräsentativer Überblick über die mittlere Zusammensetzung von Klärschlammaschen kommunaler Anlagen des Lippeverbandsgebietes ist in der nachfolgenden Tabelle dargestellt.

Tabelle 6: Mittlere Zusammensetzung von Klärschlammasche kommunaler Klärschlämme, Lippeverband

Hauptbest. Asche % (Gesamtgehalte) n = 3		Spurenbestandteile Asche mg/kg Asche (Gesamtgehalte) (n = 3)		Spurenbestandteile in Trockenmasse (n = 67) (Königswasserauscheidung) TR mg/kg bzg. auf Asche mg/kg	
SiO ₂	35 - 37	Cd	3,5 - 12	Cd	2,8 6,0
Al ₂ O ₃	10 - 15	Hg	3,2 - 6	Hg	1,7 3,6
Fe ₂ O ₃	7 - 11	Sb	6 - 27	Cr	38 81
CaO	15 - 20	As	16 - 25	Cu	359 764
MgO	1,0 - 1,3	Pb	290 - 700	Ni	28 60
Na ₂ O	3,2 - 3,8	Cr	180 - 240	Zn	1139 2420
K ₂ O	3,2 - 3,8	Co	30 - 50		
TiO ₂	0,8 - 1,0	Cu	680 - 920		
So ₃	2,3 - 3,5	Mn	960 - 1040		
P ₂ O ₅	10 - 12	Ni	85 - 90		
		V	120 - 300		
CaO/SiO ₂ ca.	0,5	Sn	200 - 260		
		Zn	3300 - 3700		

Mögliche Verwertungspfade von Aschen aus der Wirbelschichtverbrennung von Klärschlämmen sind

- Straßenbau
- Deponiebetriebe (Zwischenschichten)
- Bergbau (Zuschlagstoffersatz) und
- Bauindustrie

Eine zielgerechte und umweltverträgliche Verwertung bzw. Entsorgung von aus der Wirbelschichtverbrennung von Klärschlämmen resultierenden Aschen ist durch vorhandene Regelwerke, die den Untersuchungsumfang in Abhängigkeit von der Verbringung vorgeben, gewährleistet.

Derzeit stehen jährlich in unserem Brennstoffbereich etwa 10-15 Volluntersuchungen aus dem Brennstoffbereich zur Untersuchung an.

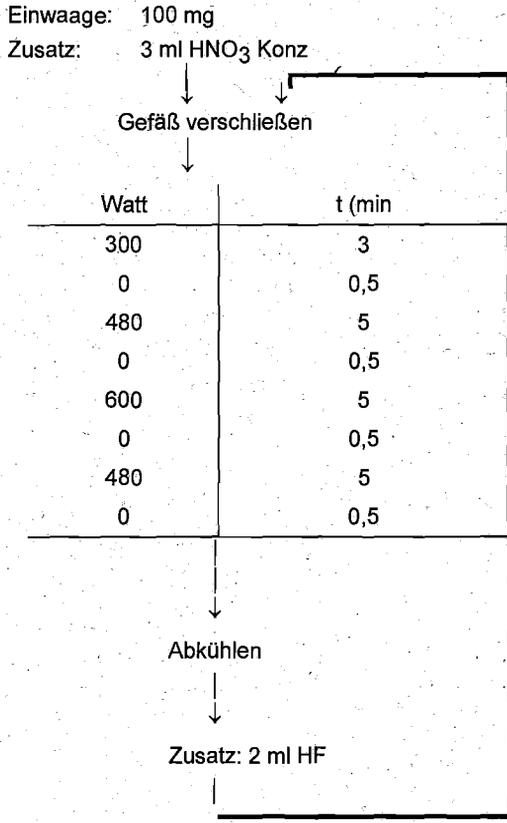
Analytik

Da aufgrund der geringen Probenzahl Anschaffung und Betrieb von Analysengeräten zur Feststoffuntersuchung wie RFA nicht wirtschaftlich erscheinen, werden die Bestimmungen mit den vorhandenen Methoden der Wasseruntersuchung durchgeführt.

Aufgeschlossen wird die Asche mit Hilfe des Mikrowellenofens MWS 1200 mit einer Leistung von 1200 W. In zwei der Teflongefäße werden je 100 mg analysenfeine Asche eingewogen. Nach Versatz mit je 3 ml konz. HNO_3 werden die Gefäße mit dem Schraubdeckel verschlossen und in den Mikrowellenofen gestellt.

Nach Einschalten läuft ein vorgewähltes Programm, wie Abb. 4 darstellt, ab.

Abb. 4 Mikrowellenprogramm



Nach Programmablauf läßt man die Aufschlußgefäße vollständig abkühlen.

Werden die noch warmen Gefäße geöffnet, treten Elementverluste auf (Entweichen nitroser Gase)!

Die kalten Gefäße werden mit je 2 ml konz. HF versetzt und verschlossen. Das Leistungs-/Zeitprogramm wird erneut gestartet. Nach Programmablauf, Abkühlung und Öffnung wird nur ein Gefäß mit 14 ml gesättigter H₃BO₃-Lösung zur Komplexbildung der HF versetzt; anschließend wird die Lösung in einen 50 ml-Kunststoffmeßkolben überführt und mit Deionat aufgefüllt. Die Lösung muß klar sein.

Aus dem zweiten Gefäß entfernt man durch Abrauchen die HF. Die aufgeschlossene Probe wird in ein Aufschlußgefäß für Wasserproben überführt. Diese Gefäßart ermöglicht bei Beheizung durch die Mikrowelle mit Hilfe eines speziellen Gefäßes die Absaugung der entstehenden sauren Dämpfe, eingedampft wird fast zur Trockene. Der Rückstand wird mit 1 ml verd. HNO_3 aufgenommen und ebenfalls in einen 50 ml Meßkolben aus Kunststoff überführt. Häufig verursacht ein Konzentrationsniederschlag eine Trübung, die durch Erwärmung auf 50°C im Wasserbad beseitigt werden kann.

Ein Teil dieser HF-freien Probe wird mittels Ionenchromatographie gemessen, um den SO_4 -Gehalt zu bestimmen. Der schwarz unterlegte Peak entspricht 10 mg Sulfat pro Liter Aufschlußlösung (s. Abb. 4).

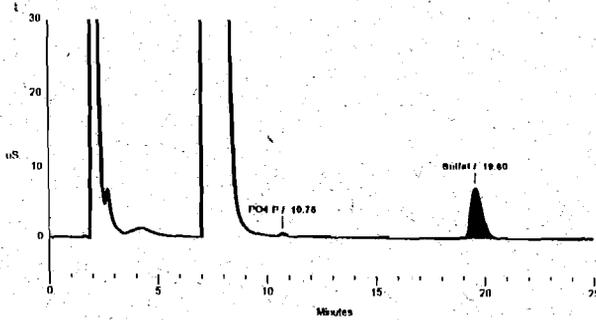


Abb. 4 Ionenchromatogramm der Sulfatbestimmung

Beide Aufschlußvarianten (Zugabe von H_3BO_3 bzw. Abrauchen der HF) werden mit der ICP-AES gemessen. Die zu bestimmenden Elemente werden bis auf Schwefel simultan erfaßt. Das Si ist natürlich nur im nicht „abgerauchten“ Aufschluß enthalten.

Die „torch“ unseres ICP-AES-Gerätes besteht aus Kieselglas. Trotz der Komplexbildung der Flußsäure m. H_3BO_3 tritt bei längerer Einwirkdauer der Meßlösung ein Anstieg des Si-Signals auf. Dieser Effekt läßt sich verhindern, indem man zwischen den Probenmessungen ca. 10 Minuten mit Deionat bzw. verdünnter Salpetersäure spült.

Wir setzen zur Messung der Hauptbestandteile der Asche keinen Sampler ein, sondern arbeiten manuell. Dieser zusätzliche Zeitaufwand ist unerheblich im Vergleich zum Aufwand einer naßchemischen Si-Bestimmung.

Die hier aufgeführten Bestandteile stellen nur einen Teil der zu untersuchenden Parameter dar, um die aus der Wirbelschichtofenverbrennung anfallende Asche umweltverträglich zu verwerten.

Die Deponieuntersuchung erfolgt nach den Kriterien des Richtlinienentwurfes Nordrhein-Westfalen 1987, in dem eine Untersuchung des Feststoffes und seines Eluates vorgeschrieben ist, die somit gleichzeitig eine Auflage des RP an den WSO-Betreiber stellt. Die Palette dieser Untersuchungsparameter ist sehr umfangreich. Sie umfaßt bei der Feststoffuntersuchung 16 Parameter und bei der Eluatuntersuchung 38 Parameter.

Anhand der vorgefundenen Grenzwertüberschreitungen kann das untersuchte Material einer entsprechenden Deponieklasse zugeordnet werden. [6]

In der Tabelle 7 sind exemplarisch die Grenzwerte der Deponieklasse 1 dargestellt.

	Zulässige Konzentrationen von Inhaltsstoffen in Eluaten von Abfällen ¹⁾		Oberflächen- wasser EGA3	Fließ- gewässer Flußstau Schweiz vom 8.12.75	Trink- wasser EG vom 15.7.80
	(I)	(II)			
1. pH-Wert	6,5-9,5	5,5-10			
2. Leitfähigkeit	< 40 mS/m	< 100 mS/m	100 mS/m		40 mS/m
3. CSB	20 mgO ₂ /l	20 mgO ₂ /l	30 mg/l		40 mg/l
4. Fischtest	Eluat unverdünnt negativ	Eluat unverdünnt negativ			
				mg/l	
5. Polycyclische Aromaten (PAK)	0,0002 mg/l	0,002 mg/l	0,001		0,0002
6. Gesamphenol (Phenolindex)	0,0005 mg/l	0,005 mg/l	0,1	0,005	0,0005
7. Kohlenwasserstoffe	0,01 mg/l	0,2 mg/l	1,0	0,05	0,01
8. EOX (Cl)		0,01 mg/l			
9. Antimon	0,01 mg/l	0,05 mg/l			0,01
10. Arsen	0,04 mg/l	0,04 mg/l	0,1	0,01	0,05
11. Barium	0,1 mg/l	0,5 mg/l	1,0	0,5	0,1
12. Beryllium		0,004 mg/l			
13. Blei	0,04 mg/l	0,04 mg/l	0,05	0,05	0,05
14. Bor	1,0 mg/l	1,0 mg/l	1,0	1,0	1,0
15. Cadmium	0,005 mg/l	0,005 mg/l	0,005	0,005	0,005
16. Chrom gesamt	0,05 mg/l	0,05 mg/l	0,05		0,05
17. Chrom-VI		0,01 mg/l		0,01	
18. Eisen (gelöst)	0,2 mg/l	1,0 mg/l	1,0	1,0	0,2
19. Kobalt		0,05 mg/l		0,05	
20. Kupfer	0,1 mg/l	0,1 mg/l	1,0	0,01	0,1
21. Mangan	0,05 mg/l	0,05 mg/l	1,0		0,05
22. Nickel	0,05 mg/l	0,05 mg/l		0,05	0,05
23. Quecksilber	0,001 mg/l	0,001 mg/l	0,001	0,001	0,001
24. Selen	0,01 mg/l	0,01 mg/l	0,01		0,01
25. Silber	0,01 mg/l	0,01 mg/l		0,01	0,01
26. Thallium	0,01 mg/l	0,01 mg/l			0,04 (+)
27. Vanadium		0,05 mg/l			
28. Zink	0,1 mg/l	0,1 mg/l	5,0	0,2	0,1
29. Zinn		0,5 mg/l		0,5	
30. Fluorid (F ⁻)	0,7-1,5 mg/l	1,5 mg/l	0,7-1,7	1,0	0,7-1,5
31. Ammoniak (N)	0,08 mg/l	0,08 mg/l	2,0	0,5	0,5
32. Chlorid (Cl ⁻)	200,0 mg/l	200,0 mg/l	200	100	
33. Cyanide gesamt (CN ⁻)	0,05 mg/l	0,05 mg/l	0,05	0,01	0,05
34. Cyanide leicht freisetzbar (CN ⁻)		0,01 mg/l			
35. Nitrat (N)	11,3 mg/l	11,3 mg/l	50,0	25,0	50,0
36. Nitrit (N)	0,03 mg/l	0,03 mg/l			0,1
37. Phosphat (P)	1,8 mg/l	1,8 mg/l	0,7		5,0 (P ₂ O ₅)
38. Sulfat (SO ₄ ²⁻)	240 mg/l	240 mg/l	250	100	

(I) Innerhalb der Zone II und III von Trinkwasser- sowie der Zone III und IV von Heilquellenschutzgebieten

(II) außerhalb von Trinkwasser- und Heilquellenschutzgebieten

(+) LWA-Festlegung, Thallium-Bericht

¹⁾ Löslicher Anteil pro kg Abfall siehe Seite 15 Tabelle 3

Tab. 7 Grenzwerte der Deponieklasse 1

Die für die Durchführung der Bestimmungen erforderlichen Analysenverfahren sind in Tabelle 8 dargestellt.

1. pH-Wert	DIN 38404 – C 5	(Januar 1984)
2. Leitfähigkeit	DIN 38404 – C 8	(September 1985)
3. CSB	DIN 38409 – H 41	(Dezember 1980)
4. Fischttest	DIN 38412 – L 20	(Dezember 1980)
5. Polycyclische Aromaten (PAK)	– Extraktion mit Cyclohexan – Vortreinigung über Kieselgel 60 mit Hexan/ CH_2Cl_2 (1/1) – HPLC: Gradientenelution, Methanol und Tetrahydrofuran (konkav); 30°C; 5 μm Nucleosil – PAH; Fluoreszenz-Detektor; Wellenlängenprogramm	
6. Phenolindex	DIN 38409 – H 16	(Juni 1984)
7. Kohlenwasserstoffe	DIN 38409 – H 18	(Februar 1981)
8. EOX (Cl)	DIN 38409 – H 8	(September 1984)
9. Anilimon	analog DIN 38405 – D 18 nach KJ-Zugabe keine Wartezell erforderlich	(September 1985)
10. Arsen	DIN 38405 – D 16	(September 1985)
11. Barium	– Lösen in Säure und Zugabe von Kaliumsalz-Lösung analog DIN 38408 – E 19 – 1 z. B. $\text{C}_2\text{H}_5\text{N}_2\text{O}$ als Brenngas	(Juli 1980)
12. Beryllium	a.) – Anreicherung durch vorsichtiges Eindampfen und Ansäuern mit $\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{O}_2$ – analog DIN 38408 – E 19 – 1 b.) – Ansäuern mit $\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{O}_2$ – analog DIN 38408 – E 19 – 3	(Juli 1980) (Juli 1980)
13. Blei	DIN 38406 – E 6	(Mai 1981)
14. Bor	DIN 38406 – D 17	(März 1981)
15. Cadmium	DIN 38406 – E 19	(Juli 1980)
16. Chrom gesamt	DIN 38406 – E 10 – 2	(Juni 1985)
17. Chrom-VI	DIN Entwurf 38405 – D 24	(Januar 1986)
18. Eisen (gelöst)	analog DIN 38406 – E	(Juli 1980)
19. Kobalt	analog DIN 38406 – E 19	(Juli 1980)
20. Kupfer	analog DIN 38406 – E 19	(Juli 1980)
21. Mangan	analog DIN 38406 – E 19	(Juli 1980)
22. Nickel	analog DIN 38406 – E 19	(Juli 1980)
23. Quecksilber	DIN 38406 – E 12	(Juli 1980)
24. Selen	DIN Entwurf 38405 – D 23	(Januar 1986)
25. Silber	a.) analog DIN 38406 – E 19 b.) DIN 38408 – E 21	(Juli 1980) (September 1980)
26. Thallium	analog DIN 38406 – E 6 – 3 mit L-vov-Plattform	(Mai 1981)
27. Vanadium	analog DIN 38406 – E 19	(Juli 1980)
28. Zink	DIN 38406 – E 8	(Oktober 1980)
29. Zinn	analog DIN 38405 – D 18	(September 1985)
30. Fluorid (F ⁻)	DIN 38405 – D 4	(Juli 1985)
31. Ammoniak (N)	DIN 38406 – E 5 – 2	(Oktober 1983)
32. Chlorid (Cl ⁻)	DEVD 1	
33. Cyanide gesamt (CN ⁻)	DIN 38405 – D 13 – 1	(Februar 1981)
34. Cyanide leicht freisetzbar (CN ⁻)	DIN 38405 – D 13 – 2	(Februar 1981)
35. Nitrat (N)	a.) DIN 38405 – D 9 – 2 b.) photometrisch mittels Natriumsalicylat	(Mai 1979)
36. Nitrit (N)	DIN 38405 – D 10	(Februar 1981)
37. Phosphat (P)	DIN 38405 – D 11 – 4	(Oktober 1983)
38. Sulfat (SO_4^{2-})	DIN 38405 – D 5	(Januar 1985)

Tab. 8 Analysenverfahren für Eluate.

Zusammenfassung

Die Analytik in bezug auf den Betrieb von Anlagen zur Verbrennung von Klärschlamm hat zwei wichtige Bereiche abzudecken, zum einen die Überwachung der Qualitätsanforderung, die der Anlagenbetreiber an das Produkt stellt, zum anderen die Kontrolle der Umweltverträglichkeit, für die der Gesetzgeber die Überwachungswerte vorgibt. Beide Belange werden im Labor der Emschergenossenschaft vorwiegend mit den Methoden der Wasseranalytik abgedeckt. Die bereits erfolgte Anschaffung und der zunehmende Einsatz eines ICP-MS-Gerätes lassen hoffen, daß der große zeitliche Aufwand, insbesondere bei der Elementbestimmung in Eluaten, zukünftig minimiert werden kann.

Die hier vorgestellten Untersuchungen bzw. Ergebnisse hinsichtlich der eingangs geschilderten Problematik weisen keinen Anspruch auf Vollständigkeit auf.

Literatur

- [1] Schenkel, W.; Butzkamm-Erker, R.; Klärschlamm Entsorgung, die neuen Rahmenbedingungen und künftigen Entsorgungswege, Korresp. Abwasser 37, S. 1037 ff. (1990)
- [2] Tränkler, J.; Dauber, S.; Wanka, H.; Alternative Klärschlamm Entsorgung - Naßoxidation statt Verbrennung, Entsorgungspraxis 1993, S. 339 ff.
- [3] Arbeitsbericht des ATV-Fachausschusses; Thermische Klärschlammbehandlung - heutiger Stand, Korresp. Abwasser, 91 (6), 814 ff. (1991)
- [4] Melsa, A.; Systemvergleiche zwischen Band- und Kammerfilterpressen sowie Zentrifugen bei der Klärschlamm Entwässerung, Klärschlamm Entsorgung I, VDI Verlag Düsseldorf, 214 ff. (1991).
- [5] Emschergenossenschaft/Lippeverband, nicht veröffentlichte Untersuchungen (1988).
- [6] Landesamt für Wasser und Abfall, Entwurf einer Richtlinie über die Untersuchung und Beurteilung von Abfällen (1987)

Bestimmung von polycyclischen aromatischen Kohlenwasserstoffen in Schlamm, Sediment und Boden mittels Hochleistungs- Flüssigkeitschromatographie

R. Reupert, Landesumweltamt NRW

Der Bestimmung von polycyclischen aromatischen Kohlenwasserstoffe (PAK) kommt schon seit längerer Zeit eine große Bedeutung zu. Ihre Analytik in den verschiedenen Umwelt-kompartimenten wird in zahlreichen Veröffentlichungen beschrieben, wobei die Anwendung der Hochleistungs-Flüssigkeitschromatographie (HPLC) in den letzten Jahren weiter an Bedeutung gewonnen hat. Für die Bestimmung der in der TrinkwV genannten 6 PAK wurde Anfang des Jahres ein HPLC- Verfahren für die Untersuchung von Trink-, Grund- und Oberflächenwasser zur DIN-Norm verabschiedet [1].

Aufgrund ihrer geringen Löslichkeit in Wasser liegen die PAK in aquatischen Systemen bevorzugt aber an Schwebstoffen und Sedimenten adsorbiert vor. Für diesen Untersuchungsbereich und insbesondere auch für die Bestimmung der PAK in Klärschlamm steht ein weiteres HPLC- Verfahren zur Normung an, das auf der Grundlage des Verfahrens DIN 38407 Teil 8 erarbeitet wurde und in Kürze in einem Ringversuch geprüft werden soll [2]. Das Verfahren wurde speziell für die Bestimmung der 6 PAK in Klärschlamm und Gewässersedimenten erarbeitet und ist bezogen auf die Einzelsubstanz anwendbar bei einem Massenanteil von $> 0,1$ mg/kg mT. Wegen des hohen Wassergehaltes der Proben wird zur Trocknung das Verfahren der Gefriertrocknung nach E-DIN 38414-Teil 22 vorgeschlagen [3].

Abb. 1 gibt schematisch die einzelnen Arbeitsschritte des Verfahrens wieder.

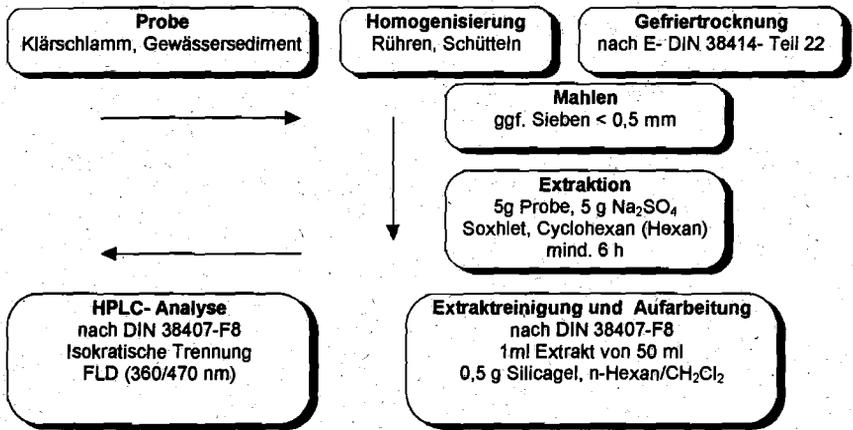


Abb. 1: Analysenschema des Verfahrens E- DIN 38414- Teil 21.

In einer 1. Vergleichsuntersuchung würden die einzelnen Arbeitsschritte des Verfahrens geprüft. Hierzu wurde eine homogenisierte, gepresste Klärschlammprobe als Originalprobe, die bereits gefriergetrocknete Probe und der Cyclohexanextrakt dieser Probe untersucht.

Besonders die Ergebnisse für die Originalprobe waren dabei nicht zufriedenstellend. Die Vergleichsvariationskoeffizienten lagen in einem Bereich 32 bis 49 % und überstiegen damit deutlich die gesetzten Anforderungen. Gegenüber der bereits gefriergetrockneten Probe fielen sie um durchschnittlich 13% höher aus (Abb. 2).

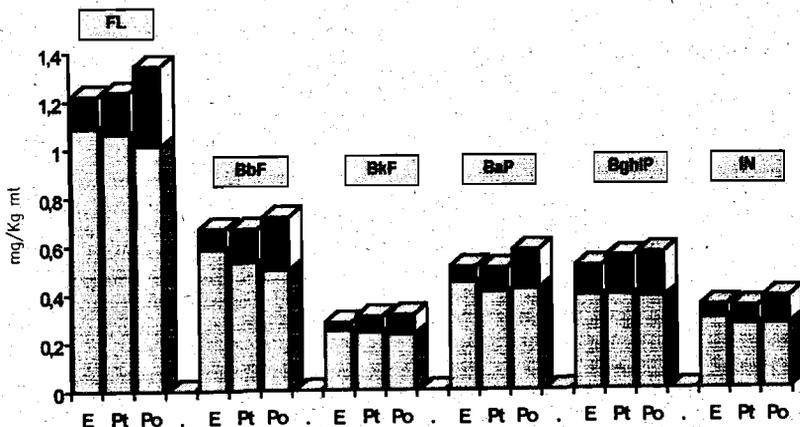


Abb. 2: Gesamtmittelwerte und Vergleichsstandardabweichung der 1. Vergleichsuntersuchung

zum Verfahren E- DIN 38414-Teil21

Probe: E Cyclohexanextrakt, Pt gefriergetrocknete Probe,

Po Originalprobe

Gesamtmittelwert
 Vergleichsstandardabweichung

Aufgrund der vorliegenden Ergebnisse muß angenommen werden, daß bei einigen Laboratorien die Probe nicht ausreichend getrocknet wurde bzw. durch unsachgemäße Lagerung nach der Trocknung wieder Feuchtigkeit aufnehmen konnte und somit keine ausreichende Benetzung der Probe mit dem Extraktionsmittel gewährleistet war. In diesem Zusammenhang stellt die Verreibung der gefriergetrockneten Probe mit Natriumsulfat, wodurch restliches Wasser gebunden und gleichzeitig die Oberfläche der Probe für die Extraktion vergrößert wird, einen wichtigen Verfahrensschritt dar.

Der DIN- Entwurf wurde zwischenzeitlich überarbeitet, wobei insbesondere die Durchführung der Gefrier Trocknung auf das Verfahren E- DIN 38414- T22 abgestimmt wurde. Auf dieser Grundlage wird nun im Oktober der Ringversuch mit etwa 50 Laboratorien an einer Klärschlammprobe und einem Gewässersediment durchgeführt.

Im Rahmen der Gefährdungsabschätzung von Altlaststandorten gehen die Anforderungen häufig über die 6 PAK der TrinkwV hinaus und orientieren sich

zunehmend an den 16 PAK der US-EPA-Liste. Dies gilt besonders für Untersuchungen von Bodenproben, die heute einen wesentlichen Auftragsbereich der PAK-Analytik darstellen.

Für diesen Untersuchungsbereich liegt ein ISO- Verfahren im Entwurf vor [4]. Desweiteren wurden z.T. auf Länderebene Richtlinien erarbeitet, um besonders im Bereich der Proben-vorbereitung eine Harmonisierung der Untersuchungsverfahren einzuleiten [5]. Neben den klassischen Extraktionsverfahren, die durch den ISO-Entwurf wiedergegeben sind, wurde beim NRW-Verfahren die Weiterentwicklung der Ultraschall- Methoden unter Verwendung polarer Extraktionsmittel berücksichtigt, die im Zusammenhang mit der HPLC- Analytik einige Vorteile aufweisen. Das Verfahren wurde speziell für die Bestimmung von PAK in Boden erarbeitet. Es ist anwendbar zur Erfassung von 15 PAK der US- EPA-Liste. Die untere Anwendungsgrenze des Verfahrens liegt bezogen auf die Einzelsubstanz bei einem Massenanteil von $> 0,05 \text{ mg/kg mT}$.

Hinsichtlich der HPLC- Messung wurde dabei der Entwurf- DIN 38407-F18 zugrunde gelegt, der z.Zt. in Vergleichsuntersuchungen geprüft wird [6,7].

Abb. 3 gibt schematisch die einzelnen Arbeitsschritte des Verfahrens wieder.

Das Verfahren ist für Serienuntersuchungen prädestiniert, es ist einfach in der Handhabung und mit einem geringen Zeit- und Lösemittelaufwand verbunden. Es wurde an einer Reihe verschiedener Proben im Vergleich zur Toluol- und z.T. auch zur Cyclohexan- Extraktion geprüft. Die Extraktionsausbeute bei der Ultraschall- Methode fällt dabei in der Regel höher aus als bei der Soxhlet- Methode bzw. ist mindestens gleichwertig (Tabelle 1).

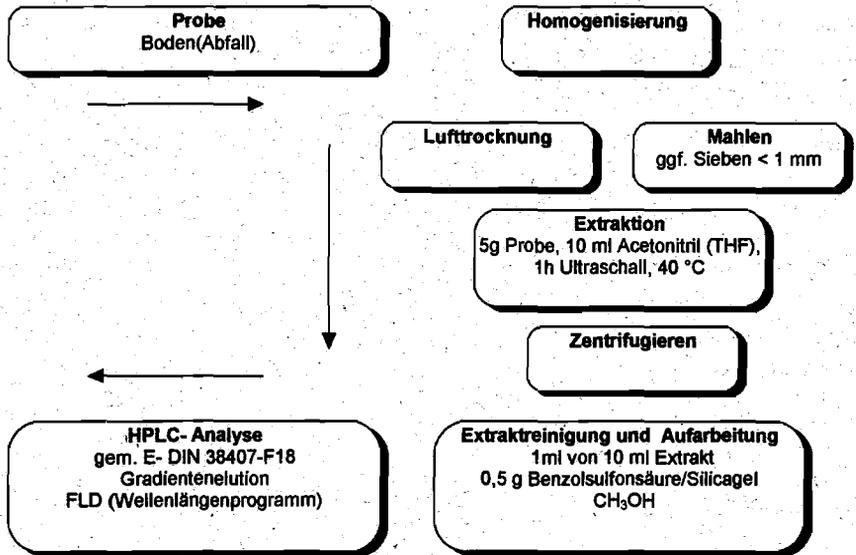


Abb. 3 Analysenschema des Ultraschall- Verfahrens zur Bestimmung von PAK in Boden

Probe	Σ PAK (TrinkwV) MW, V				Σ PAK (EPA) MW, V			
	ACN	THF	TOL	CYC	ACN	THF	TOL	CYC
Kulturboden	11 4,8%	12 3,8%	11 6,8 %	8,6 32%	20 4,4%	21 3,6 %	19 6,2%	15 32%
Erdaushub, Gaswerk	51 3,1%	55 2,1%	48 2,5 %	43 4,8%	82 3,1%	88 2,1 %	77 2,7%	68 4,9%
Erdaushub, unbekannt	65 4,7%	79 1,5%	65 9,0 %	48 34%	144 5,9%	161 1,5 %	129 7,0%	99 35%
Erdaushub, Gaswerk	381 0,6%	394 6,9%	369 8,1 %	340 24%	1094 0,6%	110 7 5,5 %	981 7,5%	891 24%
Deponie, Schlammab- lagerung	65 4,4%		57 3,0 %		121 3,2%		103 3,1%	
Abfall, Boden	28 5,6%		27 6,8 %		70 3,8%		60 4,8%	
Gießerei- sand	0,26 4,9%		0,34 13%		2,2 7,9%		1,1 9,6%	
PCP-KW- kont. Boden	0,25 3,8%		0,41 10,4 %		0,95 4,9%		0,81 6,5%	
Boden, teerhaltig	12,1 12,1 %		11,3 1,5 %		103 2,7%		40 2,3%	
Rheinsedim ent	4,5 4,6%	5,2 9,6%	5,0 9,7 %	4,6 6,0%	8,0 4,8%	9,0 4,9 %	8,8 9,1%	8,1 5,8%

Tabelle 1: Vergleich der Extraktionsausbeuten an verschiedenen Proben zwischen der US-Methode und der Extraktion im Soxhlet

MW: mittlerer Massenanteil (n=4) in mg/kg mT, V: Variationskoeffizient

Nach den bisherigen Ergebnissen scheint THF gegenüber Acetonitril hinsichtlich der Extraktionsausbeute leichte Vorteile zu besitzen. Während bei THF-Extrakten eine Verdünnung mit Methanol erforderlich ist, um Bandenverbreiterung bei der HPLC zu vermeiden, können Acetonitril-Extrakte direkt injiziert werden. Bei weniger belasteten Proben, bei denen auf eine Reinigung des Extraktes verzichtet werden kann, ist dies von Vorteil.

Literatur

- [1] DIN 38407-Teil 8: Bestimmung von 6 polycyclischen aromatischen Kohlenwasserstoffen (PAK) in Wasser mittels Hochleistungs-Flüssigkeitschromatographie (HPLC) mit Fluoreszenzdetektion
- [2] DIN 38414-Teil 21: Bestimmung von 6 polycyclischen aromatischen Kohlenwasserstoffen (PAK) in Schlamm und Sediment mittels Hochleistungs- Flüssigkeitschromatographie (HPLC) mit Fluoreszenzdetektion (Entwurf Oktober 1993)
- [3] DIN 38414-Teil 22: Bestimmung des Gefriertrockenrückstandes und Herstellung der Gefriertrockenmasse eines Schlammes (Entwurf)
- [4] ISO/ CD 13877 Soil quality- Determination of polynuclear aromatic hydrocarbons (PAH)- High performance liquid chromatographic (HPLC) method (Februar 1994)
- [5a] Richtlinie zur Bestimmung von polycyclischen aromatischen Kohlenwasserstoffen (PAK) in Boden-, Abfall- und Altlastproben. Landesanstalt für Umweltschutz Baden-Württemberg, LfU 77 (1992)
- [5b] Bestimmung von polycyclischen aromatischen Kohlenwasserstoffen (PAK) in Bodenproben. Landesanstalt für Ökologie, Landschaftsentwicklung und Forstplanung NRW, 32-15.9.55 (1995)
- [6] DIN 38407-Teil 18: Bestimmung von 15 polycyclischen aromatischen Kohlenwasserstoffen (PAK) in Wasser mittels Hochleistungs- Flüssigkeitschromatographie (HPLC) mit Fluoreszenzdetektion (Entwurf)
- [7] Reupert, R., Brausen, G.: Bestimmung von polycyclischen aromatischen Kohlenwasserstoffen in Wasser, Sediment, Schlamm und Boden mittels Hochleistungs- Flüssigkeitschromatographie. Acta hydrochim. hydrobiol. 22 (1994) 5, 202-215

Humanverfügbarkeit von Schadstoffen über den Magen-Darm-Trakt; eine ergänzende Konventionsmethode

A. Hack und F. Selenka

Zusammenfassung:

Im Rahmen eines vom Land NRW finanzierten Forschungsprojektes wurde eine Methode entwickelt, mit der die Ablösung von Schadstoffen von oral aufgenommenem, kontaminiertem partikulärem Material sowie ihr Übergang in die wäßrige Phase und in die lipophile Phase eines künstlichen Verdauungssystems unter Bedingungen untersucht werden kann, welche den physiologischen Gegebenheiten im Magen (Magenmodell) und im Dünndarm (Magen-Darmmodell) weitgehend entsprechen.

Zur Überprüfung der Mobilisierbarkeit von organischen Schadstoffen aus kontaminierten Umweltmaterialien unter verschiedenen physiologischen Rahmenbedingungen wurden ein PAK- und PCB-belasteter Altlastenboden und vier technologische schadstoffbelastete Materialien herangezogen.

Die Mobilisierung von PAK und PCB durch den sauren künstlichen Magensaft des Magenmodells ist bei den hier überprüften Materialien mit etwa 1 % des Schadstoffgesamtgehalts gering. Schleimsubstanzen (Mucine) erhöhen die Mobilisierung durch den künstlichen Magensaft bei PAK auf bis zu 9 % und bei PCB auf bis zu 22 %.

Eiweiße, Kohlenhydrate und Fette, die dem künstlichen Verdauungssaft in Form von Vollmilchpulver zugesetzt werden, erhöhen die Mobilisierung der Schadstoffe auf bis zu 75 %. Im Magen-Darmmodell werden in Anwesenheit von Vollmilchpulver sogar 66 % der PAK und 85 % der PCB mobilisiert.

Bei der Überprüfung weiterer kontaminierter Materialien mit dem Magen-Darmmodell zeigten sich erhebliche matrixspezifische Unterschiede in der Mobilisierbarkeit der Schadstoffe. Im Magen-Darmmodell mit Vollmilchpulverzusatz wurden bei 22 überprüften Altlastenböden PAK-Mobilisierungen zwischen 6 % und 96 % der PAK-Gesamtbelastung ermittelt.

Die Kenntnis der matrixspezifischen Mobilisierbarkeit von Schadstoffen ermöglicht eine bessere Einschätzung der Gefährdung des Menschen durch Schadstoffe in komplexen Materialien wie Staub oder Bodenmaterial mit Anteilen von Teer, Bitumen, Öl, Ruß oder anderen schadstoffhaltigen Beimengungen.

1 Einleitung:

Mit Schadstoffen belastetes Bodenmaterial, z.B. von Altlastenflächen, oder schadstoffhaltige Klärschlämme, Industriestäube, Deponiematerialien und andere kontaminierte Matrices bergen schwer einschätzbare Gesundheitsrisiken für den Menschen, da nur wenig über die Bioverfügbarkeit der an die verschiedenen Materialien gebundenen Schadstoffe bekannt ist. In vielen Fällen ist die orale Aufnahme der Hauptbelastungspfad des schadstoffkontaminierten Materials.

Für die Ableitung von Dioxinrichtwerten für die Bodensanierung legt Rotard (1991) ein Zweistufenkonzept zugrunde, das davon ausgeht, daß Kinder vom ersten bis zum sechsten Lebensjahr in Einzelfällen 0,5 g Boden pro Tag und bis zum siebten Lebensjahr 0,1 g Boden pro Tag oral aufnehmen. Für Erwachsene ermittelten Calabrese et al. (1989 und 1990) in einer Pilotstudie eine mittlere Bödeningestion von ca. 50 mg/d. Die Aufnahme entsprechender Mengen hochbelasteten Bodenmaterials kann die ernährungsbedingte tägliche Schadstoffaufnahme in bestimmten Fällen weit überschreiten.

Schadstoffbelasteter Flugstaub kann nach dem Einatmen im Schleim des Respirationstraktes angesammelt und zusammen mit dem Schleim verschluckt werden.

Un genügend gereinigtes Obst, Wildpilze oder Vegetabilien von belasteten Anbauflächen oder von Anbauflächen in der Umgebung starker Schadstoffemittenten können ebenfalls zur Aufnahme schadstoffhaltigen Bodenmaterials oder belasteter Stäube beitragen.

Im Magen-Darm-Trakt wird ein Teil der matrixgebundenen Schadstoffe je nach Schadstoffart, Matrixzusammensetzung und Magen- bzw. Darminhalt in unterschiedlichem Maße vom Korn desorbiert und in Lösung gebracht.

Hydrophobe organische Schadstoffe z.B. PAK, PCB und Dioxine und andere können nach der Mobilisierung über die Schleimhäute der Darmwand im Prinzip leicht resorbiert werden (Fries et al. 1989, Chu et al. 1992 und Stephens et al. 1994). Die Schadstoffe, die matrixgebunden bleiben, werden dagegen zum größten Teil unverändert wieder ausgeschieden, da der Anteil der durch Persorption von Partikeln in den Organismus gelangenden Schadstoffe im Vergleich zu den gelösten gering ist. Deshalb werden im Organismus im wesentlichen die mobilisierten Schadstoffe wirksam.

Im Rahmen einer *in vitro*-Studie wurde von Laher und Barrowman (1983) gezeigt, daß in Speiseöl gelöste hydrophobe Substanzen wie PAK und PCB beim Vermischen der Ölphase mit künstlichen Darmsäften, in denen die kritische Mizellenkonzentration gelöster Gallensalze und Fettsäuren überschritten wird, in die wäßrige Mizellarphase übergehen können. Vermutlich werden hydrophobe Substanzen wie HCB, PAK, PCB oder Dioxine auch dann, wenn sie sorptiv an Oberflächen fester Materialien gekoppelt vorliegen, durch die Verdauungssäfte im Darmtrakt von Menschen und Tieren mobilisiert.

Untersuchungen zur Bioverfügbarkeit von matrixgebundenen lipophilen Schadstoffen wurden bisher in einzelnen Fällen sowohl an natürlichen schadstoffbelasteten Böden als auch an technogenen Materialien, wie z. B. der Marsberger "Kieselrot"-Schlacke, untersucht. An "Kieselrot" wurde in Modellversuchen die Elution ausgewählter Chloraromaten wie PCB, HCB und TCDD / TCDF durch Speiseöl (Brockmann 1992) und durch künstliche Verdauungssäfte (Rotard et al. 1993) nachgewiesen. Dabei wurde gezeigt, daß die Mobilisierung der Schadstoffe von der Art des Schadstoffs, von der Art und der Zusammensetzung der Verdauungssäfte sowie von der Anwesenheit bestimmter Nahrungskomponenten wie Speiseöl oder Weizenkleie abhängt. Der pH-Wert oder das Vorliegen von Ethanol im künstlichen Verdauungssaft waren dagegen von geringem Einfluß auf die Mobilisierung. Methodisch bedingt weichen die Ergebnisse der Untersucher deutlich voneinander ab. Während Brockmann mit Testlösungen aus Wasser und Speiseöl Mobilisierungen von PCB um 60 % und Mobilisierungen von OCDF bis zu 18 % ermittelte, fanden Rotard et al. mit künstlichen Verdauungssäften kongenerenabhängige Mobilisierungen der Dioxine im "Kieselrot" im Bereich von 0,2 % bis maximal 3 %.

Über das Sorptions- und Desorptionsverhalten von vielen Schadstoffen an mineralischen und an organischen Materialien liegen zum Teil umfangreiche Erfahrungen vor. Diese basieren im allgemeinen auf Untersuchungen, die die natürlichen Rahmenbedingungen der Schadstoffelution in der Umwelt berücksichtigen, oder die mit reinen Lösungsmitteln oder Lösemittelgemischen gemacht wurden. Solche Daten können jedoch nur mit Einschränkungen zur quantitativen Abschätzung der Schadstoffmobilisierung im Verdauungstrakt herangezogen werden.

Poiger und Schlatter (1980) wiesen nach, daß die TCDD-Resorption aus künstlich belastetem Boden bei Ratten maximal halb so effizient erfolgt wie die Resorption aus Ethanol und daß die Effizienz der TCDD-Absorption in den Tierorganismus mit zunehmender Kontaktzeit von TCDD und Boden vor seiner Verabreichung mit dem Futter abnimmt.

Ratten, die mit einem Gemisch aus TCDD und Aktivkohle gefüttert worden waren, nahmen die TCDD nicht in nennenswertem Umfang auf.

Umbreit et al. (1986) zeigten, daß die Bioverfügbarkeit von TCDD in Altlastböden von der Bodenbeschaffenheit abhängt und mit der Extrahierbarkeit durch organische Lösemittel korreliert ist.

Fries et al. (1989) wiesen an einem mit radioaktiven PCB markierten Boden nach, daß die Bioverfügbarkeit von PCB-Kongeneren bei Ratten nach oraler Aufnahme des präparierten Bodens bei 66,8 % bis 94,6 % liegen kann.

Da die Höhe der Mobilisierung partikelgebundener Schadstoffe aus verschiedenen Materialien anscheinend sehr unterschiedlich ist, wird zur Abschätzung der Gefahren, die

von oral aufgenommenen, matrixgebundenen Schadstoffen ausgehen, ein Testsystem benötigt, das es erlaubt, die Mobilisierbarkeit der Schadstoffe unter Berücksichtigung der wesentlichen physikalischen und chemischen Faktoren, welche sich im Verdauungstrakt auf die Mobilisierung der Schadstoffe auswirken, in jedem Einzelfall mit geringem Aufwand zu überprüfen.

2 Material und Methoden:

Im Auftrag des Landes NRW wurde ein einfach zu handhabendes zweistufiges Testsystem entwickelt, das die Schadstoffmobilisierung im Magen und im Dünndarm *in vitro* simuliert. Diese Abschnitte des Verdauungstrakts sind in Hinblick auf die Mobilisierung hydrophober Schadstoffe am wichtigsten. Die physiologischen Faktoren, die den größten Einfluß auf die Mobilisierung der Schadstoffe haben und deshalb im Testsystem im einzelnen berücksichtigt werden, sind in Tabelle 1 zusammengestellt.

Die Untersuchungen erfolgen mit einem automatisch arbeitenden System, das von Obermann und Cremer (1992) zur Untersuchung der pH-regulierten Elution von Schwermetallen aus festen Materialien entwickelt wurde.

Stellvertretend für hydrophobe Schadstoffe insgesamt, wurde das Mobilisierungsverhalten von Polycyclischen Aromatischen Kohlenwasserstoffen (PAK) sowie von Polychlorierten Biphenylen (PCB) an einer breiteren Palette schadstoffbelasteter Materialien untersucht.

Zur Durchführung der Tests wird jeweils 1 g Substrat (z.B. kontaminierter Boden, Deponiematerial, Staub oder Ruß) in 105 ml Wasser suspendiert. Der pH-Wert der Suspension wird mit dem Autotitrator (Abb. 1) automatisch mit verdünnter Salzsäure (1,8 % (w/w) auf pH 2,0 eingestellt und über einen Zeitraum von 2 h aufrechterhalten. Dabei wird die Suspension bei 37°C mit einem Kreisschüttler mit 200 rpm stetig bewegt. Danach wird mit NaCl-Lösung (1,8 % (w/v)) ein Endvolumen von 120 ml eingestellt (Tab. 1).

Bei Anwendung des Magenmodells werden dem Elutionsansatz zu Versuchsbeginn 10 mg Pepsin zur Simulation der enzymatischen Eiweißverdauung im Magen zugesetzt. In erweiterten Modellansätzen wird der Einfluß von körpereigenen Schleimsstoffen (Mucinen) und von Lebensmitteln auf die Schadstoffmobilisierung untersucht.

Als Lebensmittel wird Vollmilchpulver eingesetzt, das analytisch relativ einfach zu handhaben ist und das darüber hinaus aufgrund seiner Zusammensetzung aus Kohlenhydraten, Lipiden und Proteinen die wichtigsten Inhaltsstoffe der menschlichen Nahrung beinhaltet.

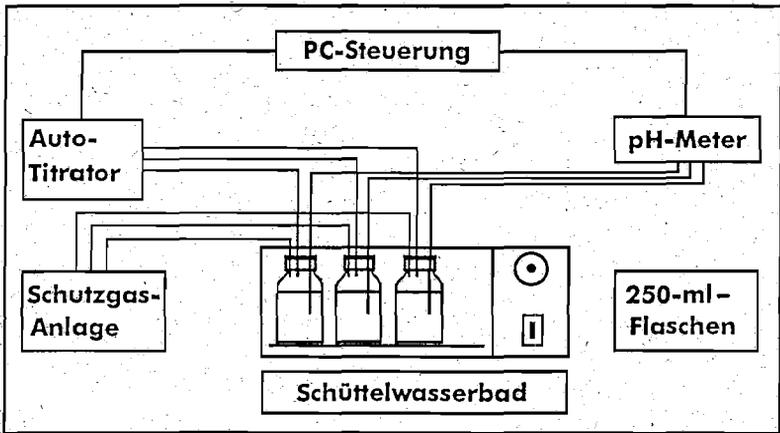


Abb. 1: Schematische Darstellung der Gerätekonfiguration zur Simulation der Schadstoffmobilisierung aus festen Materialien mit dem Magen- bzw. mit dem Magen-Darmmodell.

Bis zu 4 Proben werden gleichzeitig in 250-ml-Laborgewindeflaschen bei 37°C in einem temperierten Schüttelwasserbad mit 200 rpm und einer Amplitude von 1,3 cm kontinuierlich bewegt.

Ein PC-kontrollierter Autotitrator (Obermann und Cremer 1992) hält den pH-Wert auf pH 2,0 (- künstlicher Magensaft) oder pH 7,0 (- künstlicher Darmsaft).

Zu speziellen Zwecken können mittels Schutzgas (Stickstoff oder Argon) anaerobe Bedingungen eingestellt werden.

Tabelle 1: Aufstellung von Faktoren, die die Schadstoffmobilisierung aus oral aufgenommenen belasteten Materialien im Magen-Darm-Trakt stark beeinflussen, im Vergleich zu den Mitteln, mit denen die entsprechenden Einflußgrößen im Testsystem nachgestellt werden.

Einflußgrößen der Schadstoffmobilisierung <i>in vivo</i>	Einstellung der Einflußgrößen der Schadstoffmobilisierung <i>in vitro</i>		
Wäßriges Milieu	A. bidest		120 ml
Temperatur Bewegung pH-Wert	Wasserbad Tangentialschüttler Autotitrator pH 2,0 pH 7,0		37°C 200 rpm
Salinität	HCl, NaHCO ₃	(M, MD)	
Verdauungs-enzyme	Pepsin Trypsin Pancreatin	(M) (MD) (MD)	10 mg 10 mg 350 mg
Verdauungshilfsstoffe	Mucin Galle	(M, MD) (MD)	350 mg 350 mg
Organische Zusätze	Vollmilchpulver	(M, MD)	7 g
Natives, kontaminiertes Material	Natives, luftgetrocknetes oder lyophilisiertes Material		1 g

(M) = Magenmodel, (MD) = Magen-Darmmodel

Durch Neutralisieren des künstlichen Magensafteluats mit NaHCO_3 und durch Zugabe von 10 mg Trypsin, 350 mg Pankreatin (einem Verdauungsenzymgemisch aus Pankreas-Extrakt vom Schwein) sowie 350 mg lyophilisierter Galle (vom Rind) wird das Magenmodell zum Magen-Darmmodell erweitert (Tab. 1). Die Enzym- und Gallekonzentrationen der Elutionsansätze liegen damit im Rahmen physiologischer Konzentrationen. Die Elution der Schadstoffe wird unter den simulierten Darmbedingungen 6 h fortgesetzt.

Im Anschluß an die Elution der schadstoffbelasteten Materialien im Magen- bzw. im Magen-Darmmodell wird der Anteil der in die wäßrige Phase übergegangenen Schadstoffe bestimmt. Dazu werden die Ansätze des Magen- bzw. des Magen-Darmmodells 10 min mit $7000 \times g$ zentrifugiert. Danach werden jeweils die Schadstoffgehalte der flüssigen Phase und die des Sediments ermittelt.

Die Anteile der in die wäßrige Phase der Elutionsansätze übergegangenen Schadstoffe werden als mobilisiert angesehen. Sie werden auf den Schadstoffgesamtgehalt des Probenmaterials bezogen und in Prozent angegeben. Zur Charakterisierung des Mobilisierungsverhaltens von PCB werden die Konzentrationen der Kongenere 28, 52, 101, 138, 153 und 180 bestimmt. Zur Überprüfung des Mobilisierungsverhaltens von PAK werden die 16 PAK des Standard-Referenz-Materials SRM 1647 ("EPA-Standard") herangezogen. Die im folgenden vorgestellten PAK- und PCB-Mobilisierungsdaten wurden aus den Summen der analytisch erfaßten PAK bzw. PCB berechnet.

3 Ergebnisse:

In Tabelle 2 sind die Schadstoffkonzentrationen in $\mu\text{g/g}$ und die prozentualen Anteile der im Testsystem mobilisierten PAK und PCB eines Altlastenbodens und vier technogener Materialien aufgeführt.

Neben den Angaben zur Mobilisierung von Schadstoffen durch einfache künstliche Verdauungssäfte, die lediglich Enzyme und bestimmte Verdauungshilfsstoffe enthalten, wird der Einfluß von zusätzlich in das Testsystem eingebrachtem Mucin und von Vollmilchpulver auf das Mobilisierungsverhalten der PAK und PCB im Magenmodell sowie im Magen-Darmmodell dargestellt.

Die Schadstoffmobilisierung ist im Magenmodell mit nur 0,4 % - 1,6 % der PAK- und 0,2 % - 9,0 % der PCB-Gesamtbelastung der überprüften Materialien erwartungsgemäß gering (Tab. 2).

Der Zusatz von Mucin zum künstlichen Magensaft führt in allen Fällen zu einer stärkeren Mobilisierung als sie mucinfreier Magensaft hervorruft. Die Schleimsubstanzen erhöhen

Tabelle 2: PAK- und PCB-Mobilisierung [%] aus kontaminiertem Altlastboden, Klärschlamm, Schredderstaub, Strahlsand und Straßenasphalt durch das Magenmodell und durch das Magen-Darmmodell unter verschiedenen Elutionsbedingungen.

Einfluß von Mucin (8 g/l) im Magenmodell und von Vollmilchpulver (56 g/l) im Magen- und im Magen-Darmmodell auf die Mobilisierung der Schadstoffe.

Kontaminiertes Material	PCB-Mobilisierung [%]					Konz. [$\mu\text{g/g}$]
	Magenmodell			Magen-Darmmodell		
		+ Mucin	+ Milchpulver		+ Milchpulver	
Boden	9.0	15	27	33	64	0.27
Klärschlamm	0.4	3	36	33	85	17.30
Schredderstaub	0.2	13	23	6	71	11.29
Strahlsand	0.2	22	9	15	53	25.11
Straßenaufbruch	4.6	13	n.ü.	40	43	0.08

Kontaminiertes Material	PAK-Mobilisierung [%]					Konz. [$\mu\text{g/g}$]
	Magenmodell			Magen-Darmmodell		
		+ Mucin	+ Milchpulver		+ Milchpulver	
Boden	0.8	4	9	6	23	189
Klärschlamm	1.6	6	75	14	66	245
Schredderstaub	1.6	9	46	8	51	122
Strahlsand	0.5	3	17	7	56	105
Straßenaufbruch	0.4	4	8	5	35	3800

(n.ü. = nicht überprüft)

Magenmodell : = Wasser + Pepsin; pH- und temperaturreguliert
Elutionsdauer: 2 h

Magen-Darmmodell : = [Magenmodell, neutralisiert] + Trypsin +
Pancreatin + Galle; pH- und temperaturreguliert
Elutionsdauer: 6 h

die Mobilisierung der PAK bis zu einem Anteil von 9 %, die der PCB bis auf maximal 22 % der Gesamtbelastung. Die Mobilisierung der PCB wird infolge des Mucinzusatzes beim Bodenmaterial um etwa das Doppelte und bei den technogenen Materialien um das 2,5- bis 100fache erhöht. Die Mobilisierung der PAK wird aus dem Altlastenboden um das 5fache und bei den technogenen Materialien um das 3- bis 10fache verstärkt.

Vollmilchpulver erhöht den Anteil der im Magenmodell mobilisierten Schadstoffe noch stärker als Mucin. So werden die PAK im hochbelasteten Straßenaufbruch zu 8 % und im Klärschlamm sogar zu 75 % mobilisiert. Die Mobilisierung der PCB liegt bei den überprüften Materialien im Bereich von 9 % bis 36 % (Tab. 2). Die Befunde zeigen, daß in vivo bereits im Magen mit der Mobilisierung von hydrophoben Schadstoffen gerechnet werden muß. Im nüchternen Zustand sind vor allem körpereigene Schleimsubstanzen (Mucine) die Ursache für die Schadstoffmobilisierung. Die Aufnahme fetthaltiger Nahrung kann die Schadstoffmobilisierung im Magen noch erheblich verstärken.

Im Magen-Darmmodell ist die Mobilisierung der untersuchten organischen Schadstoffe deutlich höher als im Magenmodell. Aus den überprüften Materialien werden ohne Zusatz von Lebensmitteln 5 % - 14 % der PAK und 6 % - 40 % der PCB mobilisiert.

Die höchsten Schadstoffmobilisierungen werden auch im Magen-Darmmodell, bei Zusatz von Vollmilchpulver festgestellt. Bei den hier überprüften Materialien werden PAK zu 23 % - 66 % und PCB zu 43 % - 85 % von der Matrix abgelöst.

Die Befunde zeigen, daß die durch die Magensäfte eingeleitete Schadstoffmobilisierung durch die Darmsäfte weitergeführt und insbesondere bei Zusatz von fetthaltigen Nahrungskomponenten erheblich verstärkt werden kann.

Aus 21 weiteren schadstoffbelasteten Böden und 4 weiteren technogenen Materialien wurden die darin enthaltenen PAK und PCB mit dem Magen-Darmmodell in Anwesenheit von Vollmilchpulver ebenfalls wesentlich stärker mobilisiert als ohne diesen Zusatz (ohne Abbildung). Auch unter den optimierten Elutionsbedingungen (Magen-Darmmodell + Vollmilchpulver) werden sie mit sehr unterschiedlichen Anteilen mobilisiert. Aus den belasteten Bodenmaterialien wurden die PAK zu minimal 6 % und zu maximal 96 % mobilisiert.

4 Diskussion:

Die mit dem Testsystem unter physiologischen Bedingungen aus kontaminierten Böden oder technogenen Materialien mobilisierbaren Anteile partikelgebundener PAK und PCB unterscheiden sich erheblich. Aus einigen der überprüften Materialien werden die Schadstoffe selbst unter günstigen Elutionsbedingungen nur zu einem geringen Teil mobilisiert, aus anderen Materialien dagegen nahezu vollständig.

Für die bei einigen Materialien schon im Magenmodell festgestellte starke Mobilisierung organischer Schadstoffe sind vor allem Schleimsubstanzen und fettartige Lebensmittel verantwortlich. Bei Zusatz von Vollmilchpulver zum Testsystem wirken sich im Magenmodell vor allem die lösungsvermittelnden Eigenschaften des emulgierten Milchfettes aus. Im künstlichen Darmsaft des Magen/Darmmodells werden die Fette dagegen durch die Verdauungsenzyme zu Mono- und Diglyceriden sowie zu Fettsäuren abgebaut. Die Glyceride und Fettsäuren können mit den Komponenten der Galle im Testansatz sogenannte "gemischte Mizellen" bilden (Laher und Barrowman 1983). Diese können matrixgebundene hydrophobe Schadstoffe im wäßrigen Milieu besser mobilisieren und besser in Lösung halten als es körpereigene Inhaltsstoffe der Verdauungssäfte oder lipophile Lebensmittelkomponenten allein vermögen.

Im Organismus wird durch die Galle und durch fettartige Lebensmittel aber nicht nur die Mobilisierung der hydrophoben Schadstoffe gefördert. Tierversuche zeigen, daß auch die Resorbierbarkeit von Schadstoffen durch diese Komponenten erheblich gesteigert werden kann (Rahman et al. 1986, Stavric und Klassen 1994).

Da einige für die Mobilisierung hydrophober Schadstoffe wichtige Komponenten in vivo erst im Dünndarm auftreten oder zur Wirkung kommen und da die Resorption hydrophober Schadstoffe hauptsächlich im Dünndarm erfolgt, reicht es zur Abschätzung des Gefährdungspotentials schadstoffbelasteter Materialien nicht aus, die Schadstoffmobilisierung lediglich mit einem künstlichem Speichel oder mit künstlichem Magensaft zu überprüfen. Wie unsere Erfahrungen zeigen ist dem Magen-Darmmodell als dem physiologisch umfassenderen Modell der Vorzug vor anderen Elutionsverfahren zu geben, wobei dem Einfluß von fettartigen Lebensmitteln unbedingt Rechnung getragen werden muß.

Mit dem Magen-Darmmodell können, wie gezeigt, sowohl schadstoffbelastete Böden als auch andere Materialien untersucht werden. Hier sind vor allem technogene Stäube, Schlämme, Sande aber auch industrielle Zwischenprodukte oder Abfallstoffe zu nennen. Das Modell ermöglicht eine matrixspezifische, auf den einzelnen Beurteilungsfall

bezogene Abschätzung der Gefährdung der menschlichen Gesundheit durch matrixgebundene hydrophobe Schadstoffe.

Das Magen-Darmmodell kann die bestehenden Untersuchungsmethoden zur Gefährdungseinschätzung schadstoffbelasteter Materialien nicht ersetzen, muß aber als eine wertvolle Ergänzung zu den bestehenden Methoden gesehen werden. Mit ihm kann das Risiko einer Gesundheitsgefährdung durch oral zugeführte partikelgebundene Schadstoffe besser eingeschätzt werden, als es allein auf der Basis chemisch-analytischer und toxikologischer Daten möglich ist.

Es zeichnet sich ab, daß die hier vorgestellte Methode ein wichtiges Hilfsmittel für Kommunen und Gutachter sein kann, um im Einzelfall zu einer realistischen Einschätzung der von belasteten Böden oder anderen Materialien ausgehenden Risiken für die menschliche Gesundheit zu gelangen.

Zur Zeit wird am Beispiel von Schwermetallen untersucht, ob das Testsystem auch zur Beurteilung der Mobilisierung von hydrophilen Schadstoffen im Magen-Darm-Trakt eingesetzt werden kann. Dazu wird zusätzlich zu den bereits kontrollierten Parametern des Testsystems, auch der Einfluß von Salzen auf die Mobilisierung von Schadstoffen genauer als bisher getestet und ihr Einsatz gegebenenfalls standardisiert werden.

Literatur:

Brockmann, R. (1992)

Versuche zum Übergang von Inhaltsstoffen der Marsberger Schlacke "Kieselrot" auf Speiseöl in Abhängigkeit vom pH-Wert des Milieus und der Anwesenheit organischer Begleitsubstanz.

Lebensmittelchemie 46, 37 - 40

Calabrese, E.J.; H. Pastides, R. Barnes, C. Edwards, P. Kostecke, E. Stanek et al. (1989)

How much soil do young children ingest: an epidemiological study.

J. Reg. Tox. Appl. Pharm. 10, 123 - 127

Calabrese, E.J.; E. Stanek, C.E. Gilbert und R.M. Barnes (1990)

Preliminary adult soil ingestion estimates: results of a pilot study.

Regulatory Toxicology and Pharmacology 12, 88 - 95

Chu, I.; K.M.E. Ng, F.M. Benoit und D. Moir (1992)

Comparative metabolism of phenanthrene in the rat and guinea pig.

J. Environ. Sci. Health B 27, 6, 729 - 749

Fries, G.F.; G.S. Marrow und C.J. Somich (1989)

Oral bioavailability of aged polychlorinated biphenyl residues contained in soil.

Bull. Environ. Contam. Toxicol. 43, 683 - 690

Laher, J.M. und J.A. Barrowman (1983)

Polycyclic hydrocarbon and polychlorinated biphenyl solubilization in aqueous solutions of mixed micelles.

Lipids 18, 3, 216 - 222

Obermann, P. und S. Cremer (1992)

Mobilisierung von Schwermetallen in Porenwässern von belasteten Böden und Deponien: Entwicklung eines aussagekräftigen Elutionsverfahrens

In: Landesamt für Wasser und Abfall NRW (Hrsg.)

Materialien zur Ermittlung und Sanierung von Altlasten. Bd. 6

Poiger, H. und C. Schlatter (1980)

Influence of solvents and adsorbents on dermal and intestinal absorption of TCDD.

Food Cosmet. Toxicol. 18: 477 - 481

Rotard, W. (1991)

Aktuelles zur Dioxinproblematik - Ableitung von Dioxinrichtwerten für die Bodensanierung:

Bundesgesundhbl. 4, 155 - 158

Rahman, A.; J.A. Barrowman und A. Rahimtula (1986)

The influence of bile on the bioavailability of polynuclear aromatic hydrocarbons from the rat intestine.

Can. J. Physiol. Pharmacol. 64, 9, 1214 - 1218

Rotard, W.; Christmann, W., Knoth, W. und W. Mailahn (1993)
Bestimmung resorptionsverfügbarer PCDD/PCDF in Kieselrot - Simulation der Ingestion
technogener Böden.

Umweltmedizinischer Informationsdienst 1, 4 - 8

Stavric, B. und R. Klassen (1994)
Dietary effects on the uptake of benzo[a]pyrene.
Food Chem. Toxicol. 32, 8, 727 - 734

Stephens, R.D.; M.X. Petreas und D.G. Hayward (1994)
Absorption, distribution and elimination of all 2,3,7,8-substituted PCDD/PCDFs resulting
from chronic exposure of chickens to ppt level contaminated soil.

In: Fiedler, H.; O. Hutzinger, A. Bergmann, M.Oehme, S. Ramamoorthy und
Shin-ichi Sakai (eds.)

Dioxin '94 - 14th International Symposium on Chlorinated Dioxins, PCB and Related
Compounds. Kyoto, Nov. 1994, 55-59

Umbreit, T.H.; E.J. Hesse und M.A. Gallo (1986)
Bioavailability of Dioxin in soil from a 2,4,5-T manufacturing site.
Science 232, 497 - 499

Die Elution unter vergleichbaren Bedingungen;

Teil A Anorganika

Dr. A. Barrenstein, Landesumweltamt NRW

Die Zweite bzw. Dritte Allgemeine Verwaltungsvorschrift zum Abfallgesetz, TA Sonderabfall bzw. TA Siedlungsabfall fordern in den Anhängen B und A zu den Analyseverfahren die Eluatherstellung gemäß DIN 38414 S 4. Die Ermittlung der Eluierbarkeit zum Zweck der Beurteilung des Auslaugverhaltens von Abfällen bzgl. ihrer anorganischen Inhaltsstoffe mittels pH - neutralem Wasser gemäß der v. g. DIN - Norm ist nicht unproblematisch.

So heißt es bereits in den Vorbemerkungen zur DIN 38414 S 4 „Die Schädlichkeit des deponierten bzw. zu deponierenden Materials ist aus den Analysenwerten des Eluats alleine nicht zu ermitteln.“

Desweiteren heißt es in der Norm unter Grundlagen: „Zur Beantwortung besonderer Fragen kann es zweckmäßig sein, andere Elutionsflüssigkeiten als Wasser zu verwenden.“

Diese v. g. Kernsätze müssen für die zu bearbeitende Fragestellung z. B. zum Zweck der Erstellung einer Risikoprognose unbedingt berücksichtigt werden. So ergeben sich bei der Beurteilung des Auslaugverhaltens mit Hilfe des „S4-Tests“ immer dann Schwierigkeiten, wenn Schwermetalle und Metalloide in nicht leichtlöslicher Bindungsform vorliegen. Denkbar sind hier sulfidische und carbonatische Phasen. Auch anionisch und kationisch vorkommende Spezies zeigen ein differenziertes Mobilitätsverhalten. Die durch Kopräzipitation an Eisen- und Manganoxohydraten fixierten Metalle unterliegen, bedingt durch die Alterungsprozesse dieser heteropolynuklearen Spezies, einer mit dest. Wasser nur schwer zu erfassenden Mobilisierungsabschätzung. Das heißt, daß die Beurteilung des Gefahrenpotentials durch die Mobilisierung von Schwermetallen im Zuge der Ablagerung von Abfällen nur durch einen Auslaugtest erfolgen kann, der die Änderung des chemischen Milieus während der zeitlichen Entwicklung des Feststoffs berücksichtigt und dem Vorliegen unterschiedlicher anorganischer Bindungsformen einschließlich der die Mobilisierung steuernde Pufferkapazität des Feststoffs Rechnung trägt. Die die Mobilisierung der Schwermetalle unter realen Bedingungen steuernden Einflußgrößen können wie folgt zusammengefaßt werden:

A. chemische Einflüsse :

- pH-Wert
- Redoxpotential
- Pufferkapazität des Feststoffs
- Komplexbildungsvermögen
- chemische Bindungsform
- Reaktionskinetik
- Chemisorption

B. physikalische Einflüsse :

- Porosität
- Feststoff-/Flüssigkeitsverhältnis
- spezifische Oberfläche
- Auslaugdauer
- (Kontaktzeit, Feststoffalter)
- Korngrößenverteilung

C. biologische Einflüsse .

- mikrobiologische Besiedlung
- Zersetzungsprozesse
- Milieuveränderung durch biologische Aktivität

Das Ziel eines Elutionsversuchs ist es, das Freisetzungspotential eines schadstoffhaltigen Feststoffs zum Zweck der Risikoprognose zu erfassen. Hierbei erscheint es angemessen, die denkbar ungünstigste Situation, d. h. den sog. „worst - case“ , zu simulieren. Die chemische Zusammensetzung des Eluats richtet sich nach den Einflußgrößen wie unter A bis C genannt. Dieses bedeutet, daß ein Elutionstest der eine Risikoprognose unter „worst-case-Bedingungen“ ermöglicht, das Auslaugverhalten als Integral über alle beispielhaft angeführten Einflußgrößen abbildet.

Untersuchungen von Cremer und Obermann /1/ haben gezeigt, daß der pH-Wert den stärksten Einfluß auf die Mobilisierung von Schwermetallen unter „worst-case-Bedingungen“ besitzt und alle anderen die Mobilisierung steuernden Kenngrößen demgegenüber von untergeordneter Bedeutung sind. Untersuchungen von Calmano /2/ kommen zu ähnlichen Ergebnissen. Somit stellt der pH-Wert die sog.

„mastervariable“ für das Auslaugverhalten unter „worst-case-Bedingungen“ dar. Bei diesen Untersuchungen hat sich gezeigt, daß sowohl niedrige als auch hohe pH-Werte mobilisierend wirken können, was darauf zurückzuführen ist, in welchem Bindungszustand die Spezies vorliegen. So kann z.B. die Mobilisierung von Cu im sauren Milieu als Kation erfolgen und im Alkalischen als Hydroxokomplex, also als Cuprat. Ähnliches gilt für die Elemente Pb und Zn. Ein analoges Verhalten zeigen die Elemente As, Sb, Se und Cr. Der Grund für eine Mobilisierbarkeit bei unterschiedlichen pH-Werten ist auch hier in der Bindungsform zu suchen. So können die v. g. Spezies in kationischer Form bzw. Anionisch als Anionenkomplexe vorkommen.

Der Gehalt an Puffersubstanzen in Form von z. B. Carbonaten trägt dazu bei, daß der pH-Wert konstant bleibt und eine Mobilisierung von Schwermetallen aus dem Feststoff weitgehend unterdrückt bleibt. In der Regel tritt eine Mobilisierung nach Erschöpfung der Pufferkapazität des Feststoffes bedingt durch das Auflösen von Carbonaten, Eisen- und Manganoxhydraten nahezu spontan ein.

Zur Beantwortung spezieller Fragestellungen bzgl. des Auslaugverhaltens von Schadstoffen aus Feststoffen finden neben Laborschüttelversuchen zahlreiche spezielle Versuchstypen Anwendung.

Es handelt sich hierbei z. B. um :

Lysimetertests

Säulenversuche

Versuche mit Triaxialzellen

Kaskadentests

Standversuche (statisch, dynamisch, intermittierend)

Als Versuchsanordnung im Labormaßstab sollte ein möglichst idealer Elutionstest, der alle v. g. Kriterien beinhaltet, für die Auslaugung von Schwermetallen unter „worst-case-Bedingungen“, Anwendung finden. Es sollte sich hier um einen einfach durchzuführenden Schütteltest handeln, der in einer vorgegebenen Zeit (z. B. $t=24$ h) die Pufferkapazität des Feststoffes erschöpft und mit Hilfe eines Meß- und Regelkreislaufs den pH-Wert konstant hält. Als pH-Werte haben sich pH 4 und pH 11 bei einem Feststoff-/Flüssigkeitsverhältnis von 1:10 bewährt.

Zusammenfassend läßt sich sagen, daß die Elution gemäß DIN 38414 S 4 folgende wesentliche die Mobilisierung von anorganischen Schadstoffen steuernden Bedingungen nicht berücksichtigt:

1. Die Mobilisierbarkeit der Schwermetalle im sauren und teilweise auch alkalischen Milieu bleibt beim „S 4-Test“ unberücksichtigt.
2. Die Pufferkapazität des Feststoffs gegenüber sauren und alkalischen Milieubedingungen bleibt beim „S 4-Test“ unberücksichtigt.
3. Eine Risikoprognose als Integral über die Zeit ist mit dem „S 4- Test“ nicht möglich, da hier lediglich das Initialstadium der Auslaugbarkeit des Feststoffs zum gegenwärtigen Zeitpunkt erfaßt werden kann, wobei dieses auch nur für leicht wasserlösliche Spezies Gültigkeit besitzt.

Zur Entwicklung und Optimierung eines Elutionstests zum Zweck der Auslaugung von Schwermetallen unter „worst-case-Bedingungen“ und unter Berücksichtigung der Pufferkapazität des Feststoffes wurden Modell-Matrices mit unterschiedlichen Säure- und Basen-Neutralisations-Kapazitäten von Cremer und Obermann /1/ eingesetzt. Es handelte sich hierbei um folgende Feststoffe:

Typ 1: Modell-Matrices mit hoher Säuren-Neutralisations-Kapazität (H-ANC);

MV-Aschen, Emulsionstrennschlämme, Galvanikschlämme

Typ 2: Modell-Matrices mit niedriger Säuren-Neutralisations-Kapazität (L-ANC);

Pyritabbrand, Zinkhüttenschlacke, Zinksalz, Silikatschlacke

Typ 3: belastete Böden

Dieser sog. „pH-stat-Test“ wurde hinsichtlich des Einflusses von Kornfraktion, des Feststoff-/Flüssigkeitsverhältnisses, der Elutionstemperatur, des Redoxpotentials, des pH-Wertes und der Auslaugzeit entwickelt.

Zusammenfassend läßt sich sagen, daß der Elutionstest zur Mobilisierung von Schwermetallen aus Abfällen, verunreinigten Böden und Altlasten unter „worst-case-Bedingungen“ einen Laborschütteltest darstellt, der es erlaubt, eine Risikoprognose über die Auslaugung von Schwermetallen und Metalloiden für den Wirkungspfad Boden/Grundwasser zu erstellen.

Es handelt sich hier um einen Laborschüttelversuch über $t=24$ h bei konstanten pH-Bedingungen (pH 4 und pH 11) bei einem Feststoff-/Flüssigkeitsverhältnis von 1:10. Die Titration erfolgt für die Auslaugung bei pH4 mit 0,1 M Salpetersäure und die Titration im alkalischen Milieu bei pH11 mit 0,1 M NaOH. Beide Versuche werden bzgl. der einzusetzenden Kornfraktionen an der Originalprobe jedoch höchstens bis zu einer Korngröße von 6 mm durchgeführt. Die Berechnung der Pufferkapazität des Feststoffes, ausgedrückt als Säure- bzw. Basen-Neutralisations-Kapazität errechnet sich aus dem Verbrauch der Salpetersäure bzw. Natronlauge aus den folgenden Formeln:

1. Berechnung der Säuren-Neutralisations-Kapazität (ANC24)

$$\text{ANC24} = \frac{V \cdot c \cdot 1000}{m} \quad [\text{meq/kg}]$$

Darin bedeuten :

V: zutitriertes Volumen nach t= 24h in ml

c: Säurekonzentration in eq/L

m: Trockenmasse des eingewogenen Feststoffes

2. Berechnung der Basen-Neutralisations-Kapazität (BNC24)

$$\text{BNC24} = \frac{V \cdot c \cdot 1000}{m} \quad [\text{meq/kg}]$$

Darin bedeuten:

V: zutitriertes Volumen nach t= 24h in ml

c: Konzentration der Base in eq/L

m: Trockenmasse des eingewogenen Feststoffes

Abschließend sei darauf hingewiesen, daß die Anwendung des DIN 38414 S 4 zum Zweck der Auslaugung hydrophober organischer Spezies, von z. B. PAK's und PCB's um nur einige zu nennen, nicht angewendet werden darf. Die Mechanismen zur Mobilisierung dieser Spezies erfolgen unter „worst-case-Bedingungen“, Hinweise sprechen dafür, unter Bildung von Micellen im alkalischen Milieu /3/. Dieses bedeutet, daß der „worst-case“ zur Mobilisierung organischer Verbindungen vollkommen neu definiert werden muß. Ein Elutionstest, der als Laborschütteltest zur Auslaugung organischer Verbindungen geeignet ist, befindet sich derzeit in der Entwicklung.

Literaturhinweise

/1/ Cremer, Obermann; Mobilisierung von Schwermetallen in Porenwassern von belasteten Böden und Deponien: Entwicklung eines aussagekräftigen Elutionsverfahrens in: Materialien zur Ermittlung und Sanierung von Altlasten, Band 6, Düsseldorf 1992

/2/ Calmano; Schwermetalle in kontaminierten Feststoffen, in: Umweltschutz - Technik, Verlag TÜV Rheinland 1989/3/ Hirner, Pestke, mündliche Mitteilung 1994, Universität GH Essen

Elutionstests zur Bewertung von Abfällen und belasteten Böden in bezug auf die Kontamination mit organischen Schadstoffen

A.V. Hirner

Institut für Umweltanalytik, Universität GH Essen

Stand von Forschung und Praxis

Die Situation des Praktikers

Ausgangspunkt der folgenden Überlegungen sei die Situation des Praktikers, der Abfall- und Bodenbewertungen hinsichtlich der Auslaugbarkeit von Schadstoffen durchzuführen hat: Da sich allgemein eingesetzte Beurteilungskriterien auf anerkannte, möglichst genormte Verfahren stützen sollen, greift man auf die deutsche Norm (DIN) 38414 zurück. Im Teil 7 dieser Norm (S7) werden die anorganischen Bodenbestandteile im Königswasserauszug nahezu vollständig gelöst /1/. Nun hat aber bereits 1990 der Sachverständigenrat den Vergleich der analytischen Befunde mit Referenz-, Orientierungs-, Prüf- und Höchstwerten für die Bewertung des Gefährdungspotentials alllastenverdächtiger Flächen als nicht ausreichend angesehen und verweist auf die Notwendigkeit der Berücksichtigung weiterer Faktoren, die das **Mobilitätsverhalten** bestimmen. Da somit neben dem Gesamtgehalt an Schadstoffen besonders deren mobile Anteile interessieren, bestimmt man nach Teil 4 der Norm (S4 Elution) die mit Wasser eluierbaren Schadstoffe /2/. Für die im Feststoff enthaltenen organischen Schadstoffe gelangen die für die jeweilige Stoffgruppe zuständigen DIN-Vorschriften zur Anwendung. Ein Boden gilt als belastet, wenn die auf oben beschriebene Weise erhaltenen Konzentrationen vorliegende Richt- und Prüfwerte überschreiten.

So sehr es zu begrüßen ist, daß für Beurteilungsfragen der Mobilitätsaspekt Berücksichtigung findet, ist aber auch festzustellen, daß die S4 Elution hierfür nicht die ideale Methode ist: Sie ermöglicht zwar die Abschätzung des initialen Verhaltens von zu deponierendem Material, erfaßt u.a. aber nicht schwer wasserlösliche organische Schadstoffe /3/ und kann daher nicht sinnvoll auf reale Böden und solche Abfällen

angewendet werden, die bereits aggressiveren Wässern für viel längere Zeiten ausgesetzt waren. Ein weiteres Problem der "S4 Vorschrift" ist die fehlende Reproduzierbarkeit der Elution sowohl anorganischer, als auch organischer Schadstoffe /3,4/.

Konzepte für den Praktiker

Es stellt sich somit das Problem, einen wirklich umweltrelevanten Elutionstest zur Bewertung kontaminierter Böden zu konzipieren. Hierzu muß das Schutzgut und damit der interessierende Gefährdungspfad eindeutig festgelegt werden. Handelt es sich hierbei um die Grundwassergefährdung durch Schadstoffe, so müßte die Schadstoffkonzentration im Eluat zwischen derjenigen der S4 und S7 Elutionen liegen, wie in Abbildung 1 schematisch angedeutet. Da wir für den angesprochenen Fall den idealen umweltrelevanten Elutionstest

nicht kennen, müssen wir im Sinne des Vorsorgeprinzips unsere Näherungsversuche im eingezeichneten "Targetbereich" ansiedeln, der zuverlässig das reale Mobilitätspotential nicht unterschätzt. In diesem Feld sind bisher bereits Elutionstests zum Transfer anorganischer Schadstoffe vom Boden in die Pflanze /5/ und der pH-stat Test (NRW-Methode) /6/ zu finden.

In dem von Prof. Obermann entwickelten Konzept geht man bei der Durchführung der Elution vom schlimmsten annehmbaren Fall aus ("worst case"). Ob dieser bei Abfällen bei pH 4 oder noch niedriger angesetzt werden sollte, muß nicht fixiert und kann jeweils neu festgelegt werden (z.B. nimmt man bei der Simulation der Elution von Nahrung im menschlichen Magen pH 2). Zur Abschätzung der Wahrscheinlichkeit des Eintretens dieses "worst case" wird die Pufferkapazität der Probe gegenüber Säuren bestimmt (ANC acid neutralisation capacity). Analoges gilt für den basischen Bereich (z.B. MVA-Schlacken): Es wird bei pH 11 eluiert und die BNC (base neutralisation capacity) gemessen.

Weitgreifende geochemische Konzepte zur Ablagerung festen Mülls stellt Ulrich Förstner vor /7/:

- Mobilitätskonzept
- Konzept der Kapazitäts-kontrollierenden Eigenschaften
- Konzept der Langzeitstabilität ("Final Storage Quality")

Es ist klar ersichtlich, daß in diesem Konzept die o.g. Überlegungen zum Elutionstest und zur Pufferkapazität als wesentliche Bausteine enthalten sind.

Entwicklung eines Zweikomponenten-Elutionstests

Noch schwieriger ist es, einen Elutionstest für die Mobilitätsabschätzung **organischer** Schadstoffe unter "worst case"- Bedingungen zu entwickeln: Unpolare organische Stoffe lösen sich nicht im polaren Lösungsmittel Wasser, weshalb die S4 Elution hier ungeeignet ist. Dem hydrophilen/hydrophoben Charakter organischer Stoffe entsprechend haben wir zweiphasige Eluenten aus einem organischen Lösungsmittel und einer basischen/sauren wässrigen Lösung eingesetzt. Es stellte sich jedoch heraus, daß bei mit Wasser nicht mischbaren Lösungsmitteln wie z.B. Toluol (wird auch beim Einengen als sog. Keeper verwendet) nicht mehr auftrennbare Emulsionen entstehen und so auf mischbare Komponenten wie Aceton/Ethanol und Wasser zurückgegriffen werden mußte. Details zur Analytik und zu den Ergebnissen an Realproben werden u.a. in der Dissertation von M. Schriever /8/ dargelegt. Im folgenden Teil dieser Arbeit werden Verfahrensweise und Ergebnisse auszugsweise beschrieben.

Analytische Durchführung des Zweikomponenten-Elutionstests

100 g unbehandeltes Probenmaterial werden in eine 2 L- Braunglasflasche mit NS 60 eingewogen und mit 200 ml Ethanol und 800 ml H₂O_{dest} aufgeschlämmt, wobei auf die vollständige Benetzung des gesamten Probenmaterials zu achten ist. Besonders bei Abfallstoffen ist Sorge zu tragen, daß sich keine Aggregate am Gefäßboden bilden, die unter Umständen erst nach mehreren Stunden Elutionszeit vollständig vom binären Elutionsgemisch benetzt werden können.

Das Elutionsgefäß wird auf einen Horizontalschüttler gesetzt und dort 6 h bei pH 4 mit 250 U·min⁻¹ eluiert. Die Schüttlerfrequenz ist ein empirisch ermittelter Wert, der aber eine vollständige Bewegung des Probenmaterials im Elutionsgefäß gewährleistet. Niedrigere Frequenzen können bei verschiedenen Proben dazu führen, daß sich Probenanteile am Gefäßboden festsetzen und sich somit einer Elution entziehen. Indem das ganze Probenmaterial vom Elutionsgemisch hydrolysiert wird, wird auch die

Anforderung, den für die Elution benötigten pH-Wert innerhalb von 30 Minuten einzustellen zu können, gewährleistet. Bei nicht vollständiger Durchmischung ist diese Anforderung nicht zu erfüllen, da durch das "Aufbrechen" von Aggregaten spontane pH-Wert Änderungen auftreten können. Ein weiterer Grund ist, die Reproduzierbarkeit des gesamten Verfahrens zu gewährleisten, indem auch dieser Analysenparameter festgelegt wird.

Nach 6 Stunden Elution wird das Probengefäß vom Schüttler genommen, man läßt die Probe 30 Minuten sedimentieren und dekantiert den Überstand (800 ml) ab. Das Elutionsgemisch wird dann einer Schüttelextraktion mit 2 mal 35 ml Toluol unterzogen. Nach dieser Flüssig/Flüssig-Reextraktion der eluierten organischen Probenkomponenten werden die Toluolphasen vereinigt und auf 1 ml mittels eines Rotationsverdampfers bei 200 mbar und 40 °C Badtemperatur eingeeengt.

Das Eluat (800 ml) wird nach der Extraktion mit Toluol wieder zu der Probe in das Elutionsgefäß gegeben und weitere 18 h bei pH 11 und $250 \text{ U} \cdot \text{min}^{-1}$ auf dem Horizontalschüttler eluiert.

Das basische Elutionsgemisch läßt man ebenfalls 30 Minuten sedimentieren und dekantiert den Überstand (800 ml) ab. Das Elutionsgemisch wird wiederum einer Schüttelextraktion mit 2 mal 35 ml Toluol unterzogen.

Das Toluolextrakt der ersten und zweiten Phase wird entweder direkt mittels massenselektiver Detektion oder aber nach einer Festphasenextraktion (SPE) gaschromatographisch analysiert. In Abb. 2. ist ein Fließdiagramm des Ablaufs der sequentiellen Elution und in Abb. 3. der Ablauf der SPE dargestellt.

Aufgrund von Dotierungsversuchen konnten für die Wiederfindung der Schadstoffe nach der Festphasenextraktion die vom Hersteller vorgegebenen Werte mit geringen Abweichungen bestätigt werden. Werksangaben und die ermittelten Wiederfindungsraten für die Schadstoffklassen PAK, PCB, CKW und Phenol sind in Tab.1 zusammengefaßt.

Tab. 1.: Wiederfindungsraten für PAK, PCB, CKW und Phenol nach Herstellerangaben und Dotierungsversuchen

	Herstellerangaben	Dotierungsversuche	Bemerkungen
PAK	87-94%	82-96%	Wiederfindungsrate nimmt mit zunehmender Molmasse ab
PCB	91-97%	84-93%	gleichmäßige Verteilung, keine Tendenz erkennbar
CKW	78-89%	64-76%	je leichter flüchtig die Substanz, desto geringer die Wiederfindung
Phenole	73-94%	58-88%	geringe Wiederfindungsraten der Nitro-Verbindungen (58-67%) (Wiederfindungsraten vom jeweiligen Substituenten abhängig)

Beide Elutionsschritte durchlaufen dieselbe Aufreinigung, wobei natürlich die jeweiligen Eluate des SPE-Trennungsgangs vereinigt werden können, um die Nachweisgrenze zu erhöhen bzw. die Mobilisierungsrate als Summe zu detektieren. Es empfiehlt sich allerdings diese Möglichkeit nicht in Anspruch zu nehmen, da somit die Beurteilung des jeweiligen Milieueinflusses nicht mehr nachvollziehbar ist und somit ein unter Umständen entscheidendes Bewertungskriterium entfällt.

Ergebnisse von Testuntersuchungen

Um den zu entwickelnden Elutionstest und die daraus resultierenden Analyseergebnisse in Relation zu bisherigen Verfahren und daraus resultierenden Bewertungsrichtlinien setzen zu können, war es notwendig, vergleichende Untersuchungen von Extraktion und Elution an der gleichen Probe durchzuführen. Dazu wurden vier Extraktionsmethoden /9-11/ ausgewählt und deren Resultate mit den Elutionsergebnissen verglichen. Die Auswahl der Extraktionsverfahren erfolgte aufgrund ihrer stark variierenden Parameter der jeweiligen Probenvorbereitung und Durchführung. Ein weiteres Kriterium für die Auswahl dieser Verfahren war, daß sowohl die Schadstoffklasse der PAK als auch die der PCB nach den beschriebenen

Arbeitsweisen extrahiert und die so gewonnenen Daten mit den durch Elution erreichbaren Mobilisierungsraten vergleichbar wurden.

Bei den eingesetzten Extraktionsverfahren handelt es sich um etablierte Standardmethoden, die von einschlägig tätigen Laboratorien routinemäßig eingesetzt werden. Die Vergleichsuntersuchungen für PCB beziehen sich nur auf die als Ballschmitter-PCB bekannten sechs Congenere (BZnr. 28, 52, 101, 138, 153 und 180) /12/. Die Auswertung enthält nur die Einzelauswertung dieser sechs Congenere, ohne deren Gewichtung bzw. Indizierung für die übliche PCB-Analytik zu berücksichtigen.

In den Abbildungen 4 und 5 sind beispielhaft die detektierbaren PCB aus zwei Feststoffproben nach Extraktion aufgetragen. Mit "LUFA", "LWA" und "DMT" sind die in den Literaturquellen /9/, /10/ bzw. /11/ beschriebenen Extraktionsverfahren bezeichnet; bei der "IfU"-Methode handelt es sich um eine Soxhlet-Extraktion.

Obwohl für die PCB die Abweichungen der Analysenergebnisse bei Einsatz der unterschiedlichen Extraktionsverfahren untereinander nicht so groß wie diejenigen bei der Extraktion der PAK sind (siehe Abb. 6 und 7), fällt aber bereits beim Vergleich der vier Extraktionsverfahren auf, wie stark die Analysenergebnisse vom verwendeten Extraktionsverfahren und der jeweiligen Probenmatrix abhängen.

Zur besseren Vergleichbarkeit sind auch für die Extraktion von PAK die Analysendaten der ausgewählten Proben "Mutterboden" und "Schredderleichtfraktion" in den Abbildungen 6 und 7 aufgetragen. Die in Tabelle 2 zusammengefaßten Analysendaten für PCB-Bestimmungen an insgesamt fünf ausgewählten Boden- und Abfallproben geben den Mittelwert aus fünf Wiederholungsmessungen an Proben aus derselben Probencharge wieder. Aus der Auflistung und den errechneten Abweichungen wird wiederum deutlich, welchen Einfluß die Probenmatrix auf das Analysenergebnis hat: Je homogener die Probe, desto geringer die Schwankungen der Daten. Die aufgeführten Mittelwerte und Abweichungen hiervon beziehen sich auf das arithmetische Mittel aus den Daten der Extraktion nach LUFA, LWA und DMT.

Tab.2.: Summe der detektierbaren PCB und deren Mittelwert in mg /kg

	Grünland boden	Flußsedi- ment	Schredder leichtfrakt.	Mutter- boden	Altölauf- bereitung
LUFA	0,319	0,296	2,339	0,227	3,116
LWA	0,302	0,302	2,376	0,225	2,734
DMT	0,276	0,234	2,174	0,165	2,759
Mittel- wert	0,299	0,277	2,296	0,206	2,869
D max	0,023	0,043	0,112	0,041	0,247

Vergleicht man nun für die PCB die Ergebnisse der Extraktion mit denjenigen der Elution (Abb. 4 und 5), so wird deutlich, daß durch die Elution Mobilisierungsraten erzielt werden können, die direkt in Relation zur Extraktion stehen und somit eine Interpretation nach denselben Richtlinien erlauben. Ein Fingerprinting in Gestalt eines Verteilungsmusters der PCB kann aber - wie aus den Grafiken hervorgeht - mit den vorliegenden Untersuchungen noch nicht auf die Elution übertragen werden und bedarf zumindest im Moment noch etablierter Extraktionsverfahren.

Während Phenole eindeutig unter alkalischen Bedingungen mobilisiert werden, ist die pH-Abhängigkeit der Elution für andere organische Schadstoffe (besonders diejenigen ohne funktionelle Gruppen) wie z.B. die PAK nicht so klar ausgeprägt: Abb. 8 und 9 lassen zwar eine leicht erhöhte Löslichkeit unter basischen gegenüber sauren Bedingungen erkennen, die aber im Lichte der oben erwähnten Schwankungseffekte in ihrer Bedeutung stark relativiert werden muß.

Zusammenfassung und Ausblick

Es konnte für PAK und PCB in ausgewählten Proben von Abfällen und belasteten Böden nachgewiesen werden, daß beim neu entwickelten Zweikomponenten-Elutionstest für diese organischen Schadstoffe die Extraktionseffizienz im Vergleich zu bei den Landesämtern verwendeten standardisierten Verfahren meist zwischen 40 und

60 % lag /8/. In Abbildung 1 ist diese Situation schematisch dargestellt; ähnliche Sachverhalte gelten für die Phenole /8,9/. Aus diesen Ergebnissen ist zu ersehen, daß der vorgestellte Elutionstest einen deutlichen Fortschritt gegenüber bisherigen Methoden /1,2,6/ bedeutet.

Als entsprechende umweltrelevante Szenarios für den entwickelten Zweikomponenten-Elutionstest wären etwa Ölunfälle, Umschlagsplätze von Erdöl(product)en oder Lösungsmitteln sowie ölhaltige Deponien zu nennen. Neben diesen spezifischen Einzelfallbetrachtungen können aber auch allgemeinere Situationen, wie z.B. durch die Produkte methanogener Gärung verursachte Mobilisierungen zumindest grob erfaßt werden. Aufgrund der erzielten hohen Ausbeute ist gewährleistet, daß auf der Grundlage des Elutionstests abgeleitete Gefährdungen keinesfalls unterschätzt werden.

Trotzdem sollte der Elutionstest in seiner Anwendungsperspektive deutlich erweitert werden. So können durch die Miteinbeziehung von Tensiden als Lösungsvermittler Mobilisationsvorgänge durch Produkte der Desintegration von Biomasse (ähnlich zur organischen Frühdiagenese) simuliert und somit der Bewertungsmaßstab dem idealistischen Zielwert einen wesentlichen Schritt nähergebracht werden. Dies sollte für zukünftige Forschungsvorhaben beachtet werden.

Literatur

1. Deutscher Normenausschuß (Hrsg.) (1984) DIN38414, Teil7: Bestimmung des säurelöslichen Anteils (S7).-Berlin
2. Deutscher Normenausschuß (Hrsg.) (1984) DIN38414, Teil4: Bestimmung der Eluierbarkeit mit Wasser (S4).-Berlin
3. Friege, H., Leuchs, W., Plöger, E., Cremer, S. & Obermann, P. (1990) Bewertungsmaßstäbe für Abfallstoffe aus wasserwirtschaftlicher Sicht. - Müll und Abfall 7/90, 413-426

4. Wienberg, R., Förstner, U. & Hirschmann, G. (1990) Zur Verfestigung von Abfällen und den Prüfverfahren für verfestigte Abfälle. -In: Behandlung von Sonderabfällen (Hrsg. Thome-Kozmiensky, K.J.) EF-Verlag, Berlin, 407-427
5. Zeien, H. & Brümmer, G.W. (1989) Chemische Extraktionen zur Bestimmung von Schwermetallbindungsformen in Böden. -Mitt. Dt. Bodenkundl. Ges. 59, 505-510
6. Obermann, P. & Cremer, S. (1991) Mobilisierung von Schwermetallen in Porenwässern von belasteten Böden und Deponien: Entwicklung eines aussagekräftigen Elutionsverfahrens. -In: Materialien zur Ermittlung und Sanierung von Altlasten, Band 6, Landesamt für Wasser und Abfall NRW, Düsseldorf
7. Förstner, U. (1994) Solid Waste Disposal - An Overview. - Environmental Science & Engineering, Springer-Verlag, Berlin (im Druck)
8. Schriever, M. (1994) Entwicklung und Erprobung eines universellen Verfahrens zur Elution von Schadstoffen aus Abfällen und belasteten Böden, Verlag Shaker
9. Arbeitvorschrift nach LUFA/Bonn zur Extraktion von PAK und PCB aus Feststoffproben, Laborvorschrift, 1991
10. Arbeitvorschrift nach LWA/NRW zur Extraktion von PAK und PCB aus Feststoffproben, Laborvorschrift, 1990
11. Arbeitvorschrift nach DMT zur Extraktion von PAK und PCB aus Feststoffproben, Laborvorschrift, 1989
12. EPA: Toxic Equivalency Factor, Methodology Subcommittee Report, Washington, 1986

LISTE DER ABBILDUNGEN UND TABELLEN

Abbildung 1: Zur Umweltrelevanz von Elutionstests

Abbildung 2: Fließdiagramm der sequentiellen Elution

Abbildung 3: Ablauf der SPE

Abbildung 4: Konzentrationen der detektierbaren PCB nach Extraktion bzw. Elution eines Mutterbodens

Abbildung 5: Konzentrationen der detektierbaren PCB nach Extraktion bzw. Elution einer Schredderleichtfraktion

Abbildung 6: Konzentrationen der detektierbaren PAK nach Extraktion des Mutterbodens

Abbildung 7: Konzentrationen der detektierbaren PAK nach Extraktion der Schredderleichtfraktion

Abbildung 8: Detektierte PAK des Mutterbodens nach Elution bei pH 4 und pH 11

Abbildung 9: Detektierte PAK der Schredderleichtfraktion nach Elution bei pH 4 und pH 11

Tabelle 1: Wiederfindungsraten für PAK, PCB, CKW und Phenole nach Herstellerangaben und Dotierungsversuchen

Tabelle 2: Summe der detektierten PCB und deren Mittelwert in mg/kg

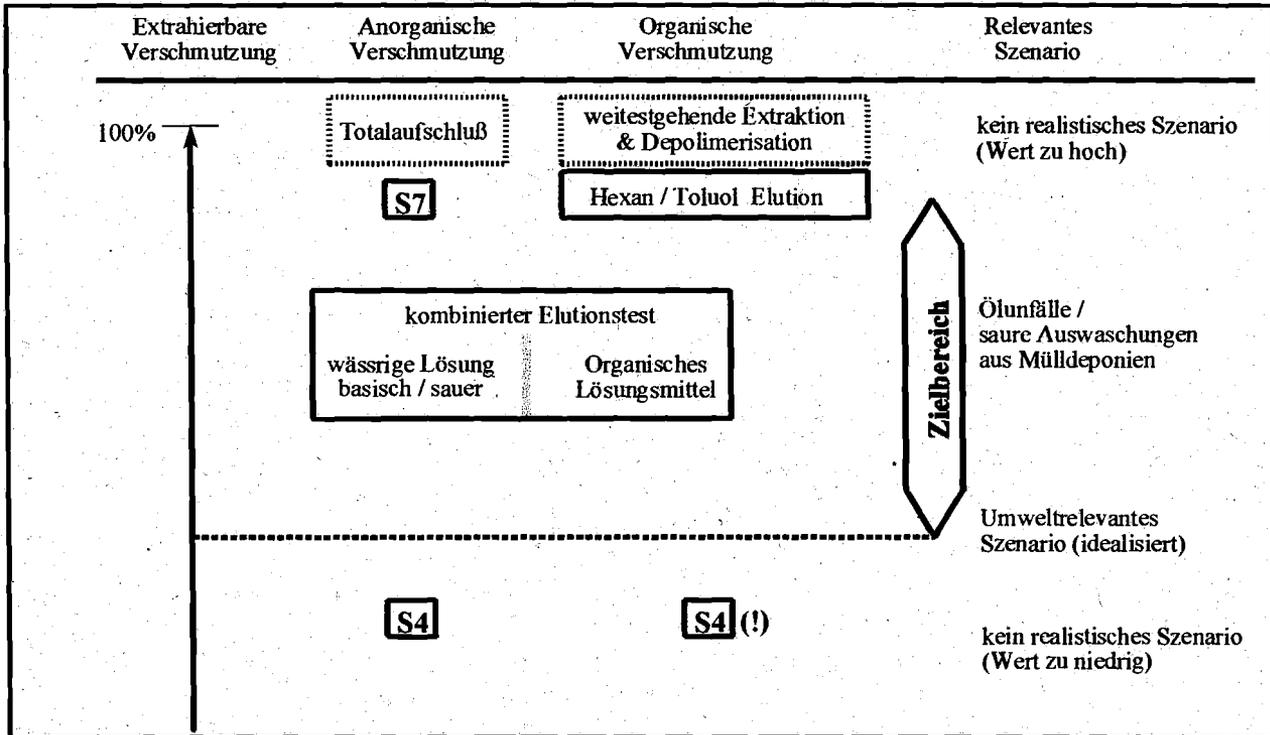


Abb. 1.: Zur Umweltrelevanz von Elutionstests

Schematische Darstellung der Elution mit binären Gemischen

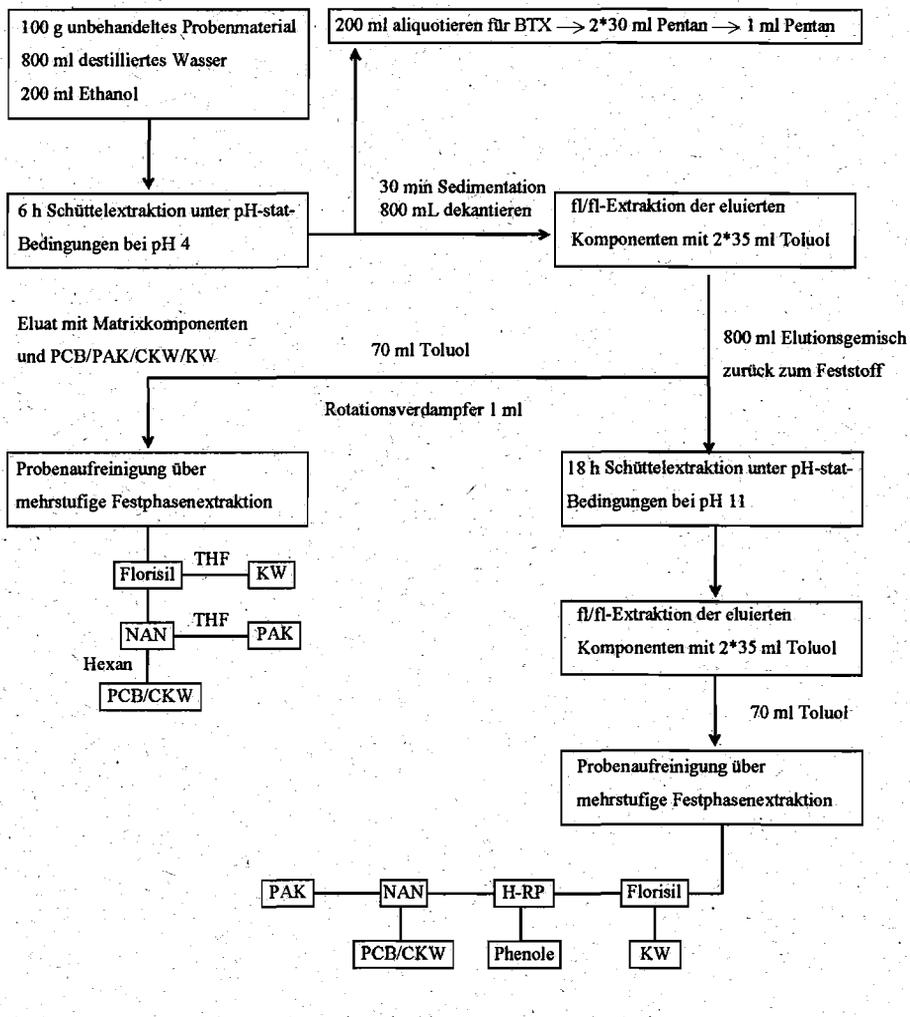


Abb. 2.: Fließdiagramm der sequentiellen Elution

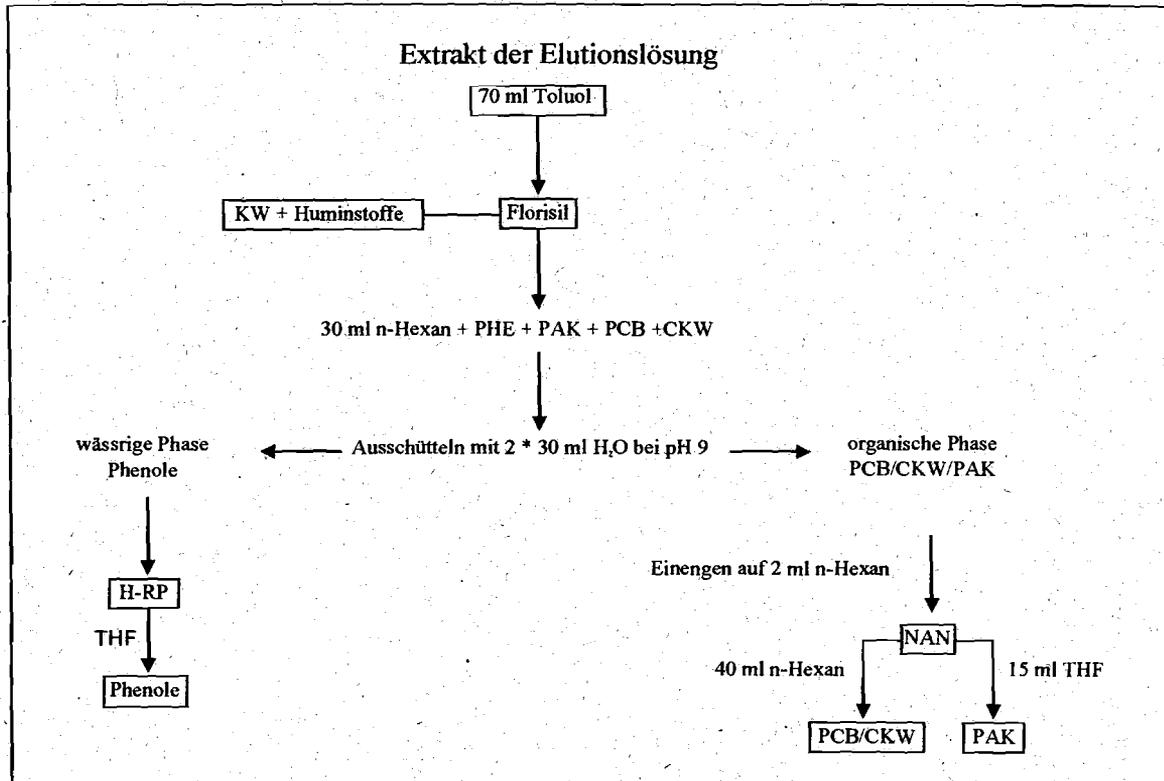


Abb. 3.: Ablauf der SPE

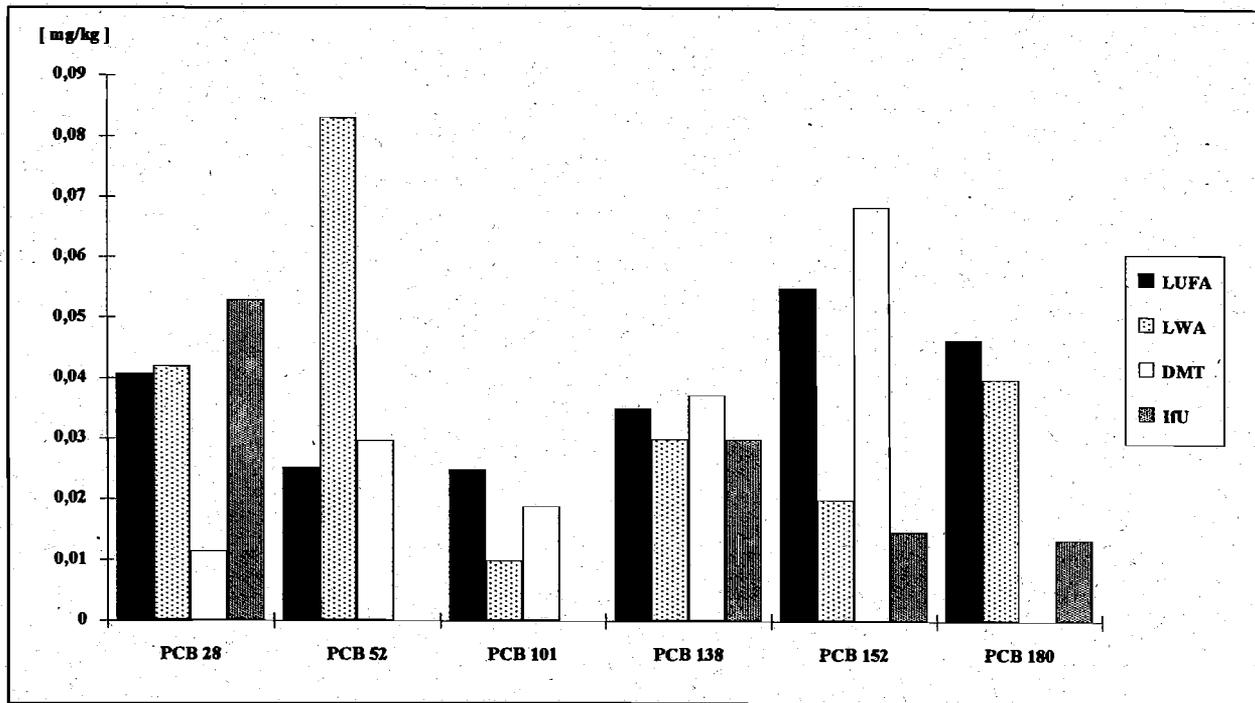


Abb. 4.: Konzentrationen der detektierbaren PCB nach Extraktion bzw. Elution eines Mutterbodens

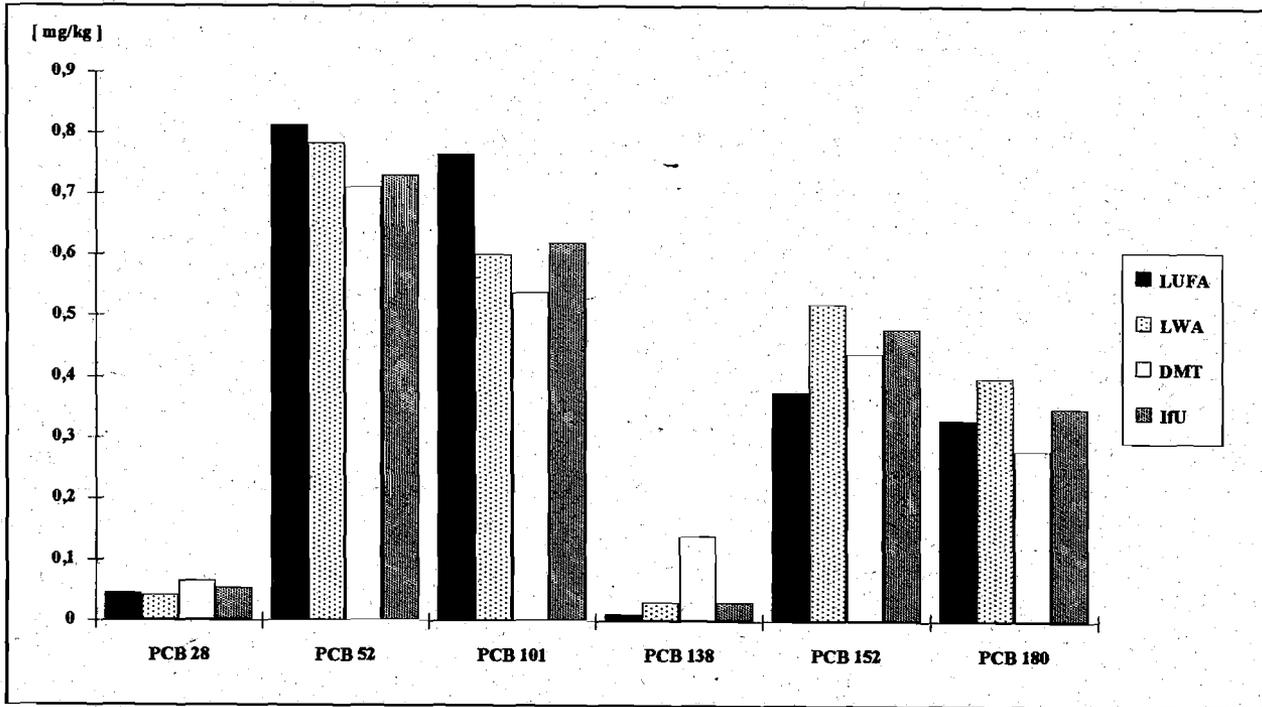


Abb. 5.: Konzentrationen der detektierbaren PCB nach Extraktion bzw. Elution einer Schredderleichtfraktion

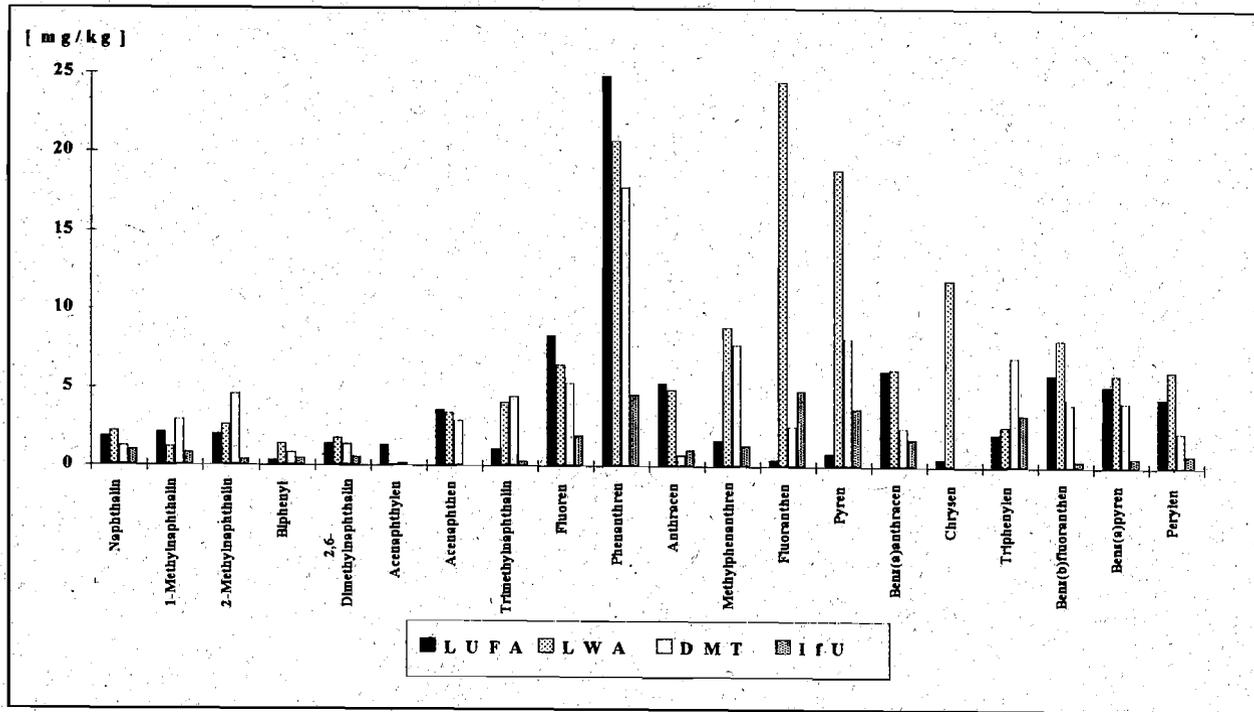


Abb. 6.: Konzentrationen der detektierbaren PAK nach Extraktion des Mutterbodens

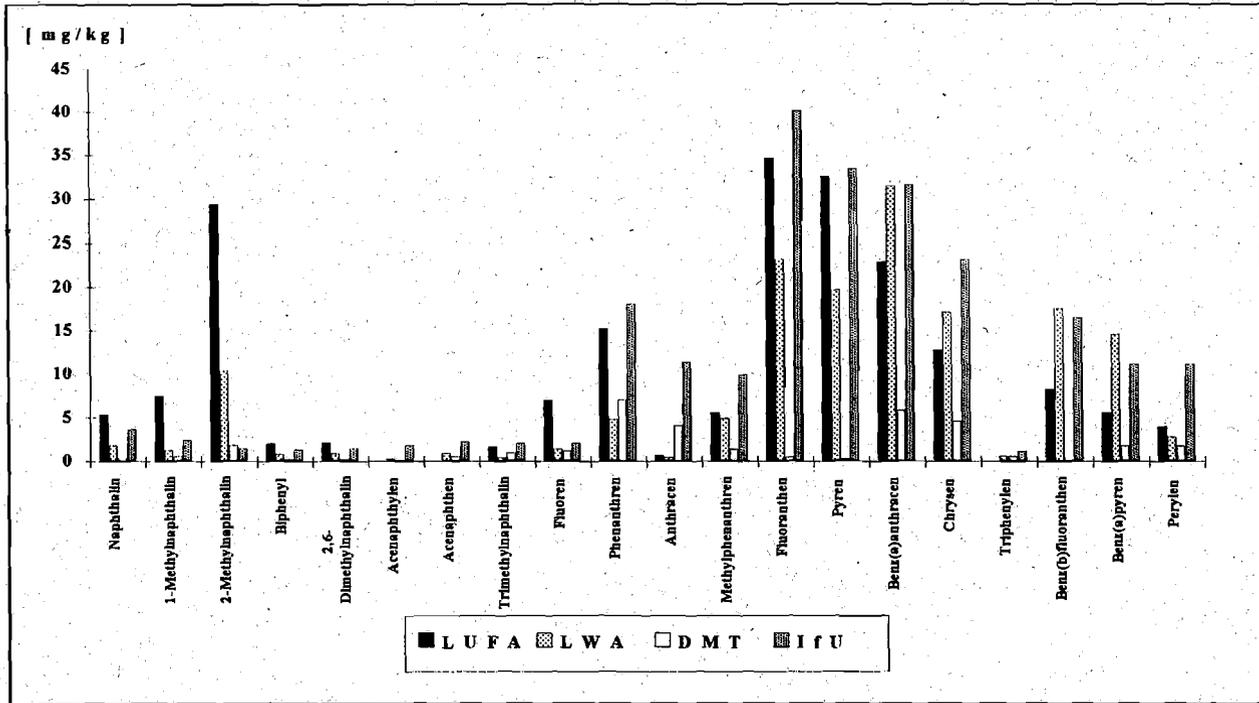


Abb. 7.: Konzentrationen der detektierbaren PAK nach Extraktion der Schredder-leichtfraktion

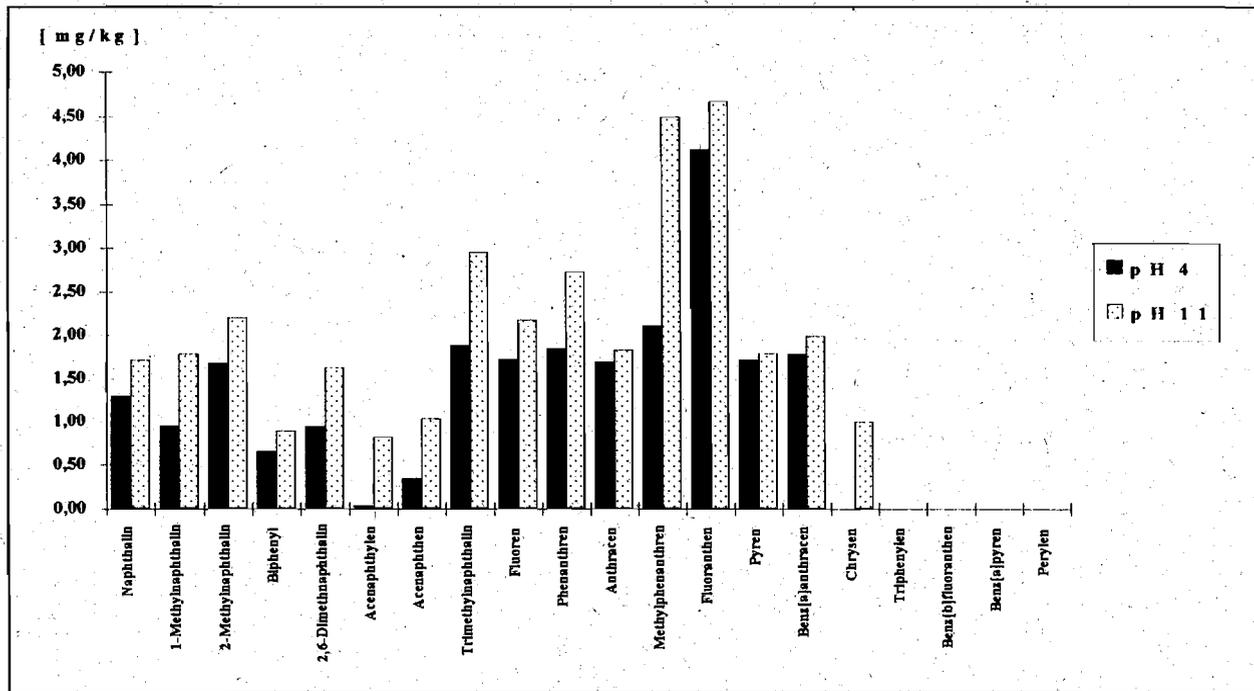


Abb. 8: Detektierte PAK des Mutterbodens nach Elution bei pH 4 und pH 11

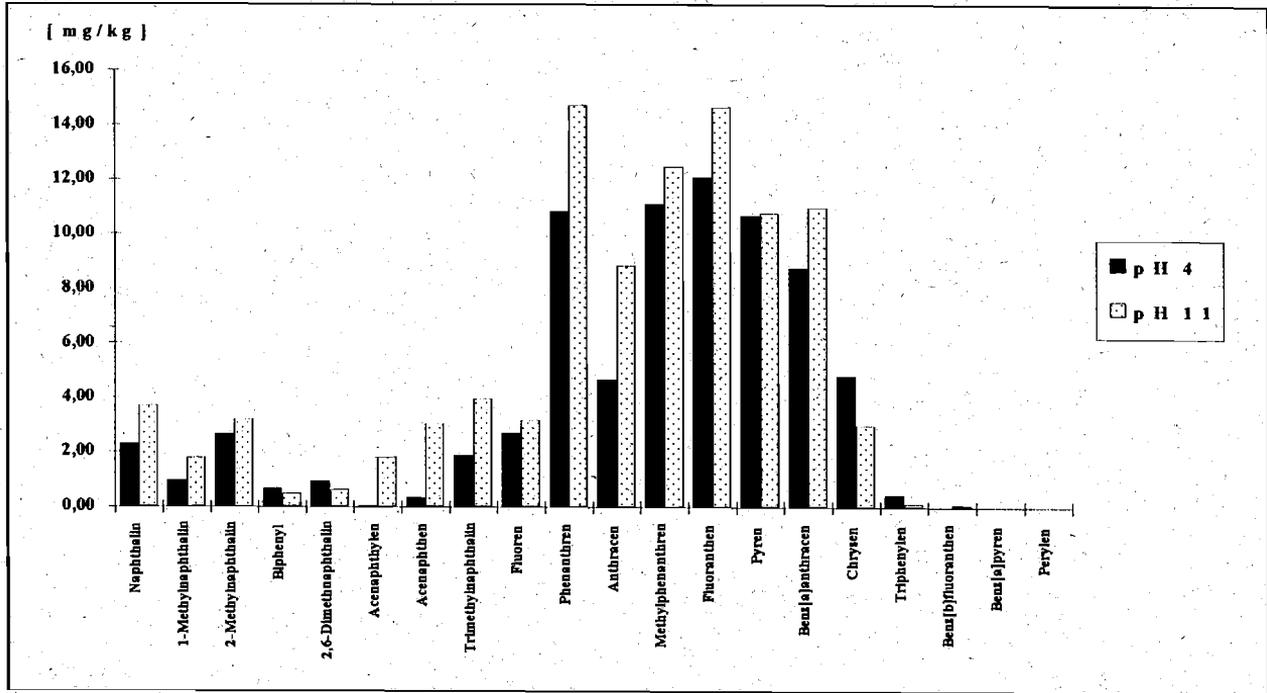


Abb. 9: Detektierte PAK der Schredderleichtfraktion nach Elution bei pH 4 und pH 11

Altlastensanierung unter bebauten Flächen - am Beispiel eines überbauten Gaswerkgeländes -

Reichert J.K., Roemer M.

1. Einleitung

Bebaute und bewohnte Altlastflächen stellen bei der Bearbeitung von Altlasten einen besonders sensiblen Bereich dar. Dabei zählen ehemalige Gaswerksstandorte mit zu den ältesten bekannten Altlasten. Jede Stadt oder größere Gemeinde besaß ein oder mehrere eigene Gaswerke, so daß diese Problematik der Belastung der Gaswerksstandorte weit verbreitet ist /5/. Eine Zusammenstellung von teilweise überbauten Altlasten zeigt Tabelle 1. Beispiele von bebauten Altablagerungen sind in Tabelle 2 zusammengestellt.

Tab. 1: Beispiele für überbaute Altstandorte

Altstandorte:

Dortmund-Dorstfeld-Süd:	ehem. Kokereigelände
Gorinchem (NL)	ehem. Gaswerk
Bochum-Wattenscheid	
Martin-Lang-Str.:	ehem. Kokerei
Solingen:	ehem. Gaswerk Ohligs
Solingen:	ehem. Schleiferei
Essen:	ehem. Kokerei Mathias Stinnes
Essen-Borbeck:	ehem. Zinkhütte
Aachen:	ehem. Gaswerk
Mülheim-Pionierpark :	ehem. IG-Farben-Gelände, Gaswerk
Hamburg-Goldbeckhaus:	Chem. Industrie (Desinfektionsmittelherstellung)

Tab. 2: Beispiele für überbaute Altablagerungen

Altablagerungen:	
Lekkerkerk (Niederlande)	chem. Abfälle der Farbenfabrikation
Hamburg Bille-Siedlung:	Altspülfeld, Baggergut
Bielefeld-Brake	Industrieschlämme, Hausmüll, Bauschutt
Hamburg-Barsbüttel	Haus- u. Sperrmüll, Industrieabfälle

Wie groß der Anteil der alllastverdächtigen, heute überbauten Flächen ist, läßt sich nicht genau angeben. Eine Erhebung des Deutschen Institutes für Urbanistik in den alten Bundesländern ergab eine beachtliche Anzahl von Flächen, die in Tabelle 3 aufgeschlüsselt sind.

Tab. 3: Städtebauliche Bedeutung alllastverdächtiger Flächen /nach Dtsch. Inst. für Urbanistik Köln 1992 in /7/

Bundesland	Verdachtsflächen mit Bebauung
Baden-Württemberg	250 Flächen mit Wohnbebauung 600 Flächen mit Industriebebauung
Berlin	336 im Geltungsbereich festgesetzter Bebauungspläne
Hessen	387 in Bebauungsgebieten gelegen
Niedersachsen	316 bebaute Flächen
Saarland	17 Wohngebiete auf ehem. Deponien und Altstandorten
Nordrhein-Westfalen	1422 mit Wohngebäuden überbaut 23 davon Sanierung in jedem Fall erforderlich

So weist z.B. der Untersuchungsstand in Hessen unter den 387 Flächen u.a. 72 Gaswerksstandorte aus. Davon besteht (Stand Nov. 1992) in 25 Fällen eine heutige Nutzung mit Verwaltung, Büro, Handel und Dienstleistung /6/.

Während bei der Sanierung frei zugänglicher Bereiche von Altlastflächen auf bisherige Erfahrungen zurückgegriffen werden kann, liegen für die Zielsetzung, auch die Verunreinigungen unter einer bestehenden Bebauung anzugehen, bisher wenige praktische Erfahrungen vor.

Bei der Altlastenbearbeitung werden grundsätzlich 2 Kategorien altlastverdächtiger Flächen unterschieden. Dies sind

- zum einen stillgelegte Abfallentsorgungsanlagen sowie sonstige Grundstücke, auf denen Abfälle behandelt, gelagert oder abgelagert worden sind, die sog. **Altablagerungen**
- und als zweite Kategorie die Grundstücke stillgelegter Anlagen oder sonstige Grundstücke, auf denen mit umweltgefährdenden Stoffen umgegangen worden ist, soweit die Grundstücke gewerblichen Zwecken dienen, die sog. **Altstandorte**.

Sofern von diesen Flächen nach den Erkenntnissen einer im Einzelfall vorausgegangenen Untersuchung und einer darauf beruhenden Beurteilung durch die zuständige Behörde eine Gefahr für die öffentliche Sicherheit oder Ordnung ausgeht, handelt es sich um **Altlasten**.

Auf der Grundlage eines engeren Altlastenbegriffes werden, in Anlehnung an den 'Rat von Sachverständigen für Umweltfragen' /9/ unter Altstandorten im wesentlichen Grundstücke stillgelegter Anlagen verstanden.

Nicht unter den Begriff der Altlasten fallen danach Verunreinigungen der Böden und des Untergrundes durch in Betrieb befindliche Anlagen. Das hier behandelte Thema der Sanierung kontaminierter Bodenbereiche betrifft aber auch vitale Betriebe, die in der Altlastenerfassung gar nicht berücksichtigt werden, da sie den Begriff eines Altstandortes nicht erfüllen.

Die bis zum 31.12.1993 in der Bundesrepublik erfaßten 139.000 Verdachtsflächen beinhalten ca. 53.700 Altstandorte /1/. Bei der Erfassung von kontaminationsverdächtigen Flächen wurden in den alten Bundesländern bisher die Altstandorte zurückgestellt, so daß deren Anzahl bei wachsendem Erfassungsgrad noch zunehmen wird. Insbesondere durch das Erfassungsdefizit bei Altstandorten und altlastverdächtigen, in Nutzung befindlichen Industriegeländen wird eine Gesamtzahl von 245.000 Flächen für nicht unrealistisch gehalten.

Es ist insbesondere bei den Altstandorten mit einem höheren Anteil sanierungsbedürftiger Flächen zu rechnen. Basierend auf einem erweiterten Altlastenbegriff, wie er in den Niederlanden verwendet wird, bei dem auch Altlasten auf noch genutzten Industriegeländen mit erfaßt werden sollen, besteht von den etwa 650.000 Industriegeländen bei einer Anzahl von ca. 120.000 ein Verdacht auf kontaminierten Untergrund /3/.

Bei Altablagerungen führte Unkenntnis und mangelnde Sensibilisierung lange Zeit dazu, daß diese Flächen weitgehend ohne Einschränkungen einer weiteren Nutzung zugeführt wurden und auf ihnen z.B. Wohngebäude, Kleingartengelände, Spiel- und Sportplätze errichtet wurden. In der Regel war lediglich im Rahmen des Baugenehmigungsverfahrens ein Standsicherheitsnachweis zu erbringen. Der mögliche Einfluß einer Altablagerung bzw. eines Altstandortes auf die Menschen, die diese Gelände nutzen, blieb zumeist unberücksichtigt. Dieser Zustand ist heute u.a. durch die Erstellung einer Arbeitshilfe für die Berücksichtigung von altlastenverdächtigen Flächen und Altlasten in der Bauleitplanung und beim Baugenehmigungsverfahren beendet /8/.

2. Die Besonderheiten von Kontaminationen unter Gebäuden

Betriebsgrundstücke weisen oft eine jahrzehntelange Nutzung auf, die sich auch bis ins vergangene Jahrhundert erstrecken kann. Ehemalige Gaswerke zählen dabei mit zu den Nutzungsarten, die schon einen sehr weit zurückliegenden Betriebsbeginn aufweisen. Im Laufe der Nutzungsgeschichte von Grundstücken sind bei teilweise häufigen Produktionswechselln und damit Änderungen der Einsatzstoffe aufgrund der früher üblichen Betriebsweise unter Umständen umfangreiche Bodenverunreinigungen entstanden. Aufgrund von Umbaumaßnahmen oder Betriebserweiterungen kann es dabei auch zu einer Überbauung kontaminierter Bereiche gekommen sein.

Neben einer Überbauung schon kontaminierter Bereiche ist auch der Schadstoffeintrag in den Untergrund aus einem Gebäude heraus eine Ursache für Kontaminationen unter bebauten Flächen. Am Beispiel von Bodenkontaminationen durch LHKW ist ersichtlich, daß der Eintragsort der Stoffe in den Untergrund oft in den Gebäuden gelegen hat. Die Schadstoffe sind durch den (als dicht angenommenen) Fußboden hindurch oder durch eine undichte Kanalisation in das Erdreich eingedrungen, so daß der Schwerpunkt der Bodenverunreinigung sich unter dem entsprechenden Gebäude befindet. Eine Kontamination des Grundwassers ist dann ebenfalls zu befürchten.

Die Lage einer Kontamination unter Gebäuden beeinflusst das Verhalten der Schadstoffe im Untergrund. Eine Zusammenstellung von Vor- und Nachteilen dieser Situation zeigt Tabelle 4.

Tab. 4: Vorteile und Nachteile aus der Lage unter Gebäuden

Vorteile	
<ul style="list-style-type: none"> + Untergrund ist von versickerndem Niederschlag abgeschirmt + der Gefährdungspfad Luft ist abgeschnitten + der Gefährdungspfad direkter Kontakt ist i.d.R. ausgeschlossen + eine Nutzung der Fläche kann trotz Kontamination möglich sein 	
Nachteile	
<ul style="list-style-type: none"> - die Erkennung der Untergrundbelastung ist erschwert - es besteht eine schlechte Zugänglichkeit der Kontamination <ul style="list-style-type: none"> Erkundung erschwert Sanierung meist aufwendiger Dekontaminationsmaßnahmen sind i.d.R. ex-situ - Probenahme und Sanierung können durch Ver- und Entsorgungsleitungen (Wasser, Gas, Abwasser, Strom, Telefon usw.) erschwert sein - eine Wertminderung des Grundstückes ist vorhanden, die sich nicht ohne weiteres beheben läßt - die Einschränkung einer Umnutzung des Grundstückes bzw. Gebäudes aufgrund begrenzter Sanierungsmöglichkeiten ist gegeben 	

Bei Altlastverdachtsflächen hat oft eine (oder auch mehrere) kontaminationsverursachende Vornutzung über unterschiedlich lange Zeiträume stattgefunden. Üblicherweise kann aus der Art der Vornutzung auf ein dafür typisches Kontaminationsmuster geschlossen werden. Für das Beispiel eines Gaswerkgeländes zeigt Tabelle 5 diese Zusammenhänge.

Tab. 5: Zuordnung von bodenkontaminationsrelevanten Stoffgruppen/Stoffen zu Betriebseinheiten in einem Gaswerk /4/

		BTXE	Phenole	PAK	Cyanverb.	Schwermetalle	Säuren	Laugen	Ammonium	Chloride	Sulfate	Sulfide
Stadtgas-gewinnung	Kühler/Wäscher/Teerscheider	<input type="checkbox"/>	■	■	■	•			■	■	■	■
	Teerscheidgrube/Teerbassin	<input type="checkbox"/>	■	■	■	•			■	■	■	■
	Ammoniakfabrik		■		<input type="checkbox"/>	•		■	■	<input type="checkbox"/>	■	<input type="checkbox"/>
	Entphenolungsanlage	■	■		•	•	■		<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
Aufbereitung der Nebenprodukte	Benzolwäscher	■	<input type="checkbox"/>	■	•	•			•	•	•	•
	Naphthalinwäscher			■	•	•			•	•	•	•
	Regenerieranlage	<input type="checkbox"/>		■		•						
	Benzolgewinnungs-anlage	■	■	<input type="checkbox"/>		•	■	■				
	Trockenreinigung			•	■	•			■	■	■	■
Regeneration	Regeneration			•	■	•			■	■	■	■
	Gasbehälter			•		•						

■ Kontaminationspotential sehr wahrscheinlich
 Kontaminationspotential wahrscheinlich
 • Kontaminationspotential wenig wahrscheinlich

Eine Zusammenstellung der humantoxikologisch relevanten Substanzen, mit denen im Bereich eines ehemaligen Gaswerkgeländes zu rechnen ist, zeigt Tabelle 6.

Tab. 6: Humantoxikologisch relevante Substanzen im Bereich ehemaliger Gaswerkgelände /20/

Metalle und anorgan. Verbindungen	organische Verbindungen
Arsen, Blei, Cadmium	Benzol, Toluol, Xylole
Quecksilber, Zink	Phenole
Cyanide	PAK

3. Erkundung

Die Unterschiede bei der Altlastenbearbeitung zwischen frei zugänglichen Flächen und bebauten Flächen betrifft die Gesamtheit der Bearbeitungsschritte, d.h. sowohl die Erkennung, wie auch die Erfassung und die Erkundung sowie die Sanierung zeigen deutliche Unterschiede in der Bearbeitung auf.

Der erste Unterschied zu frei zugänglichen Flächen liegt bereits in der Erkennung von kontaminierten Bereichen. Diese ist bei offenen Flächen wegen der freien Begehbarkeit erheblich einfacher.

Einige Erkundungsmöglichkeiten sind in Abbildung 1 aufgezeigt. Die Erkundung von Verdachtsflächen unter bebauten Flächen kann erfolgen

- **ohne Probenahme**

- durch Akteneinsicht (Firmenarchiv, Stadt), alte Luftbildaufnahmen, alte Baupläne (zu beachten sind die oft zahlreichen Umbauten) zur Ermittlung der Lage von Produktionsanlagen, Kanäle, Leitungen, Transportwege, Umladestationen, Aufnahmen von Kriegsschäden

- **durch Probenahme außerhalb des Gebäudes**

- auf dem Gelände um das Gebäude herum mittels vertikaler Rammkernsondierungen
- durch die Einrichtung von Grundwassermeßstellen im Abstrombereich und Zustrombereich
- durch Bodenluftbeprobung
- durch gesteuerte Richtbohrungen auch unter das Gebäude

- **durch Probenahme innerhalb des Gebäudes**

- vom Fußboden aus Rammkernsondierungen
- Raumluftmessung in den Gebäuden
- Bodenluftbeprobung

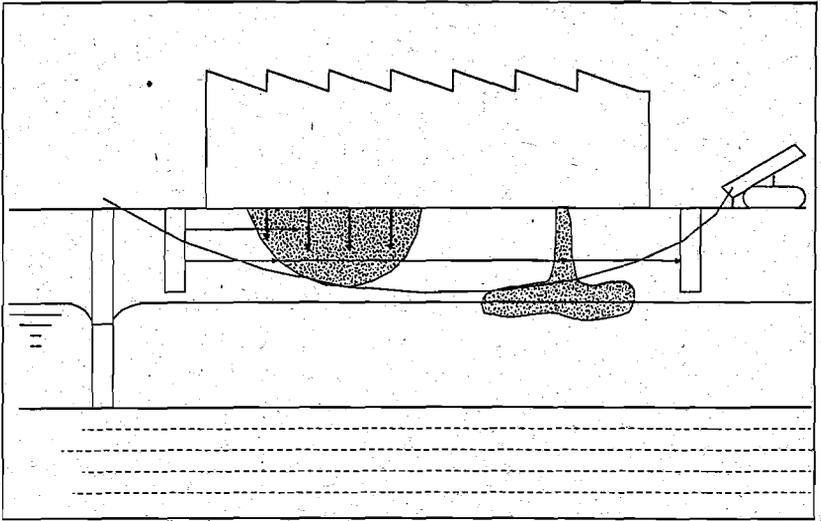


Abb. 1: Erkundungsmöglichkeiten unter Gebäuden

Die Schadenserkundung erfolgt in der konventionellen Weise bei nicht überbauten Flächen durch vertikales Abteufen von Sondierungen oder Bohrungen. Bei der Untersuchung von Kontaminationen unter Gebäuden ist noch eine horizontale oder gegen die waagerechte geneigte Verpressung denkbar. Diese Techniken lassen jedoch so gut wie keine Richtungsänderung zu. Da bei der Erkundung von Kontaminationen unter Gebäuden eine Beprobungsstelle jedoch nicht überall installiert werden kann, bleiben nicht zugängliche Untergrundbereiche i.d.R. unbeprobt. Mit einer steuerbaren Bohrtechnik /15;17/ sind hingegen alle unterirdischen Raumlagen erreichbar, so daß es auch trotz baulicher Hindernisse möglich ist, sonst unzugängliche Kontaminationsstellen zu erfassen. Ein für diesen Zweck in der Weiterentwicklung befindliches Gerät wird später noch vorgestellt. Da es sich vom technischen Prinzip um ein Spülbohrverfahren handelt, ist die Feststoffprobe stark gestört. Eine Verfahrensentwicklung zur Bodenprobenahme mit diesem System ist in Arbeit /15/.

Die möglichen Gefährdungspfade von Altlasten stellen sich bei überbauten Altlasten etwas anders dar. Grundsätzlich kommen als mögliche Gefährdungspfade von Altlasten unter bebauten Flächen die in Abbildung 2 genannten Pfade in Frage.

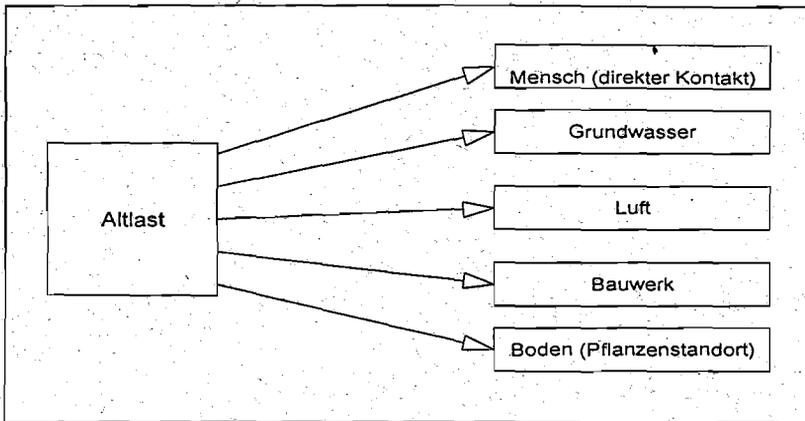


Abb. 2: Gefährdungspfade

Eine Gefährdung durch direkten Kontakt ist bei Bodenverunreinigungen unter Gebäuden stark eingeschränkt, eine Gefährdung für das Grundwasser kann aber auch von den Bodenverunreinigungen unter Gebäuden ausgehen. Im Bereich der Gebäude kann der Pfad Bodenluft-Mensch relevant sein, wenn sich in geschlossenen Räumen flüchtige Schadstoffe durch Migration aus der Bodenluft anreichern. Ein Gefährdungspfad, der ansonsten nicht in Erscheinung tritt, ist der auf das Bauwerk. Die möglichen Einflüsse sind in Abbildung 3 zusammengestellt.

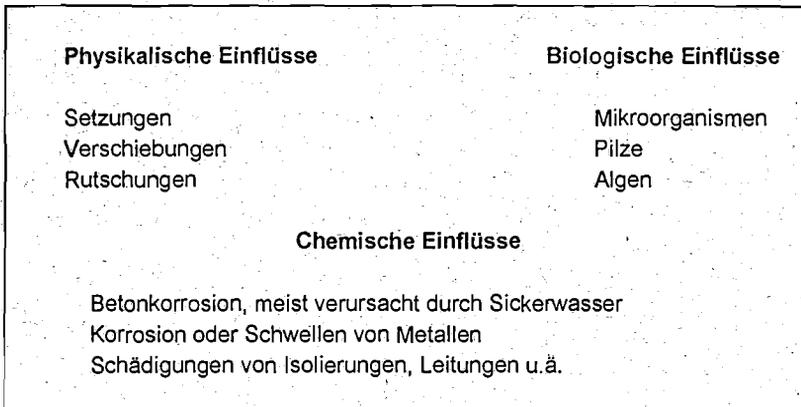


Abb. 3: Mögliche Einflüsse von Altlasten auf Bauwerke /8/

Die Erkundung solcher Schadensfälle auf den Betriebsflächen ist rechtlich und auch von der Durchführung her erheblich aufwendiger als die Beprobung von frei zugänglichen Flächen im Außenbereich.

Der Vorteil, daß der kontaminierte Bereich durch das Gebäude vom Niederschlagseinfluß abgeschirmt wird, kann durch undichte Regen- und Abwasserleitungen, die Wasser in den Untergrund infiltrieren, teilweise oder vollständig aufgehoben werden.

Aus der Erkundung und der anschließenden Gefährdungsabschätzung leitet sich dann der Handlungsbedarf zur Gefahrenabwehr ab. Als Möglichkeiten einer Gefahrenabwehr sind Beschränkungsmaßnahmen, Sicherungs- und Dekontaminationsmaßnahmen möglich.

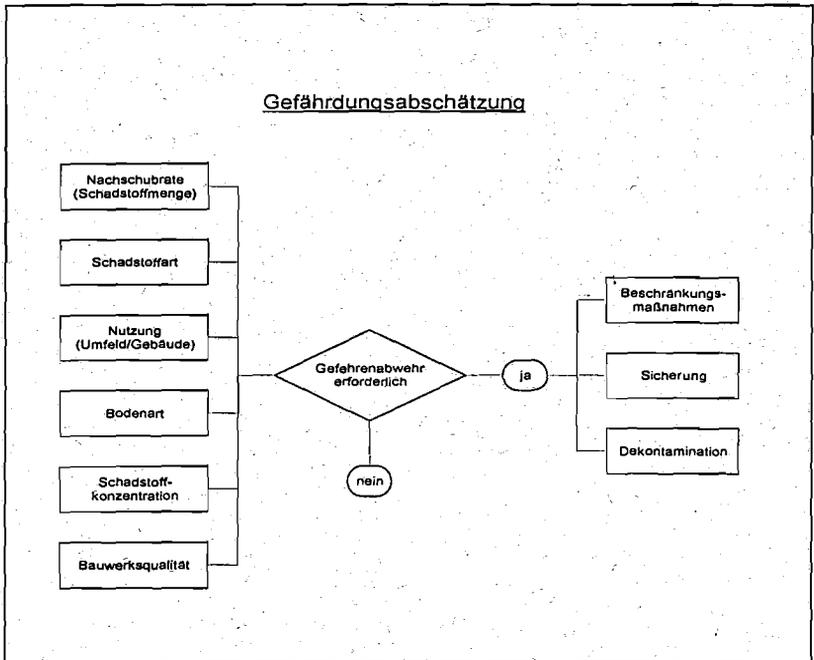


Abb. 4: Beurteilung der Notwendigkeit einer Gefahrenabwehr

4. Mögliche Sanierungsverfahren

Unter einer Sanierung wird sowohl die Sicherung wie auch die Dekontamination gefaßt /9/.

Zur Auswahl eines geeigneten Verfahrens zur Erreichung des Sanierungszieles kann das Zielsystem nach /10/ verwendet werden. Dabei werden die folgenden vier Hauptziele verwendet:

- Verringerung des Gefährdungspotentials
- Verfügbarkeit und Realisierbarkeit
- Minimierung von negativen Umweltauswirkungen
- Sicherheit der Maßnahme

Bei der Sanierung von Altlasten unter bebauten Flächen (Gebäuden) stellt sich als erstes die Frage nach dem Erhalt des Gebäudes. Wenn ein Abriß möglich ist, kann die Sanierung auf offenen Flächen erfolgen und somit nach den bekannten Methoden, für die auch Erfahrungen vorliegen, durchgeführt werden.

Die Entscheidung, ob die bestehende Bebauung erhaltenswert ist oder nicht, kann z.B. über einen Kostenvergleich getroffen werden. Häufig ist ein Abriß und eine Sanierung mit anschließender Wiederherstellung der geringere Aufwand. Dies trifft auf jeden Fall bei gering befestigten Flächen (Parkplätze) u. anderen, nur mit geringen Hochbauten belegte Flächen zu.

Wenn der Erhalt des Gebäudes jedoch zwingend erforderlich ist, wird eine Sanierung unter bebauten Flächen erforderlich. Im weiteren soll nur der letzte Fall betrachtet werden.

Neben der Behandlung von Grundwasser und Bodenluft lassen sich die Behandlungsmöglichkeiten für den Boden grundsätzlich nach Abbildung 5 einteilen.

Der bedeutendste Unterschied der einzelnen Verfahren ist bei der Sanierung von Altlasten unter Gebäuden, ob zur Sanierung eine Auskoffnung des kontaminierten Materials erforderlich ist oder eine in-situ-Behandlung möglich ist. Die Dekontaminationsverfahren erfordern in ihrer Mehrzahl eine Auskoff-

- **Boden am Ort belassen - in-situ**

- ⇒ Schutz- und Beschränkungsmaßnahmen

- ⇒ Sicherung

- langfristig (Barrierenerstellung)

- kurzfristig (vorläufige Sicherung bis zur Freierdung der Nutzung,
dann Abriß und Auskoffering,
z.B. Trockenlegung, Injektionen)

- ⇒ Behandlung in-situ

- **Boden nicht am Ort belassen - ex-situ**

- ⇒ On-site: Behandlung vor Ort

- ⇒ Off-site: Behandlung in einer zentralen Einrichtung

Abb. 5: Einteilung der Bodenbehandlungsmöglichkeiten

ung des kontaminierten Materials: Wenn dies erforderlich wird, können damit aufwendige Maßnahmen zur Gebäudesicherung verbunden sein. Eine Nutzungseinschränkung läßt sich dann meist nicht vermeiden.

Nach Auskoffering des Bodens können die zur on-site / off-site Behandlung zur Verfügung stehenden Bodenbehandlungsverfahren angewendet werden. Eine Übersicht gibt FRANZIUS /2/. Im Gegensatz dazu kann bei Sicherungsmaßnahmen das Material im Untergrund verbleiben.

Schutz- und Beschränkungsmaßnahmen sind beispielsweise dann zu prüfen, wenn bei gealterten Kontaminationen die Verfügbarkeit von PAK stark herabgesetzt ist.

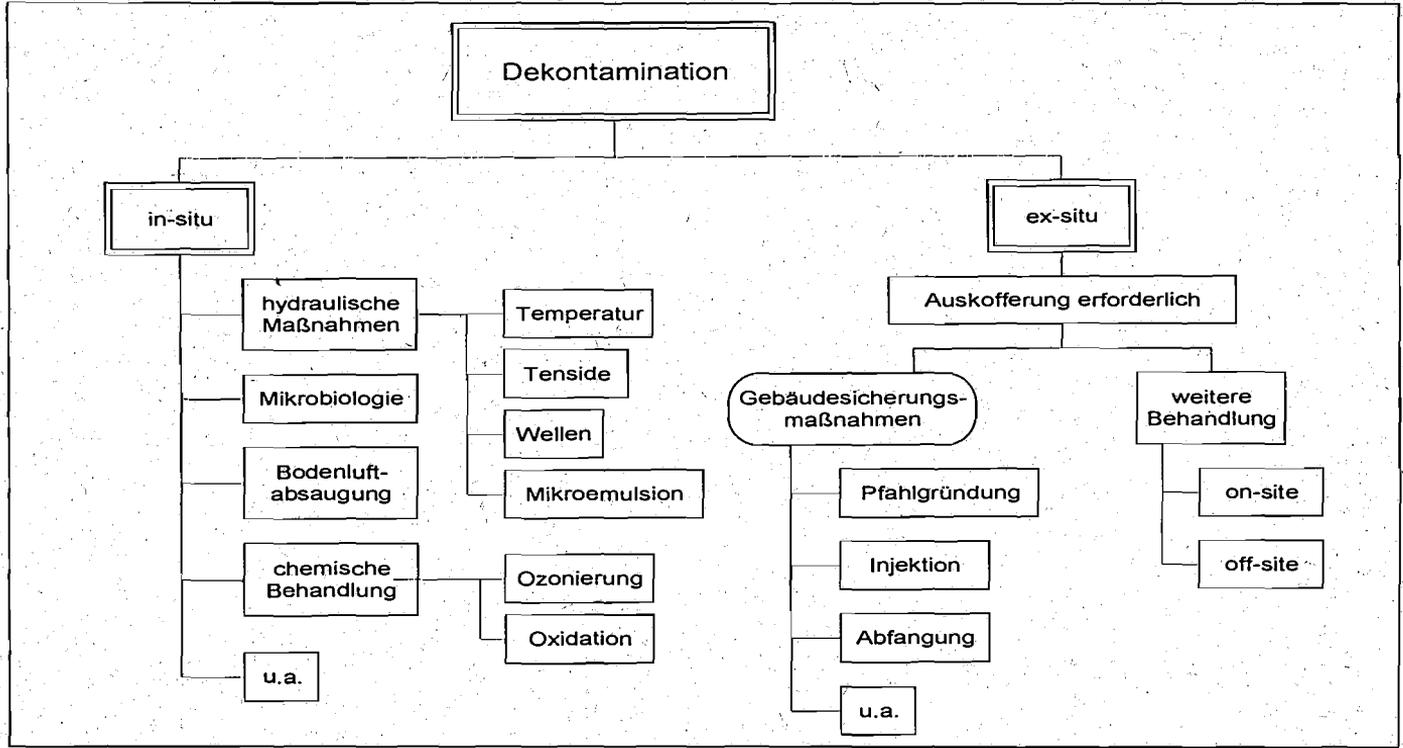


Abb. 6: Mögliche Sanierungstechniken unter Gebäuden - Dekontamination

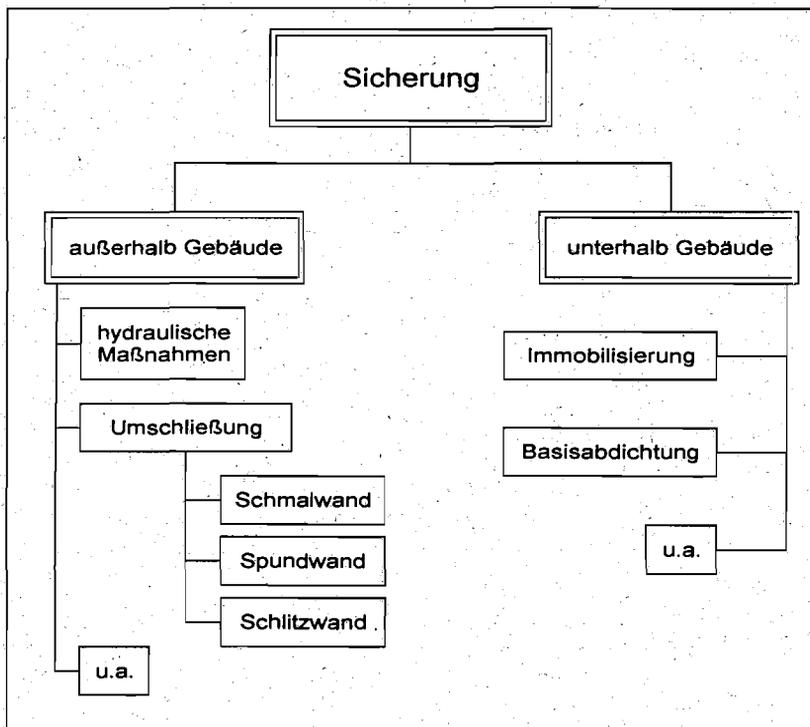


Abb. 7: Mögliche Sanierungstechniken unter Gebäuden - Sicherung

Einen Schwerpunkt der Untergrundkontamination auf ehem. Gaswerkgeländen stellen die aromatischen Kohlenwasserstoffe dar. Eine Übersicht über mögliche Dekontaminationsverfahren für die Schadstoffgruppe der aromatischen Kohlenwasserstoffe zeigt Abbildung 8 /10/. Dabei wird deutlich, daß zur Durchführung von wirkungsvollen Dekontaminationsverfahren eine Auskoffierung nicht zu umgehen ist. Wegen der zwangsläufig lückenhaften Vorerkundung wird im Falle von Aushubarbeiten zur Abgrenzung sanierungsbedürftiger Bereiche eine leistungsfähige Vor-Ort-Analytik erforderlich.

Eine Abgrabung unter einer bestehenden Bebauung ist mit einem erheblichen Aufwand für die Sicherung des Gebäudes verbunden. Wegen des Aufwandes sollen im weiteren die in-situ-Maßnahmen betrachtet werden. In Tabelle 7 sind die möglichen in-situ durchführbaren Maßnahmen zusammengestellt.

		Dekontaminationsverfahren Schadstoffgruppe Aromatische Kohlenwasserstoffverbindungen									
	Pyrolyse	Verbrennung	In-Situ-Spülverfahren	Mieten	Bioreaktor	Washverfahren	Extraktionsverfahren	Elektrokinetische Verfahren	aktive pneumatische Verfahren	aktive hydraulische Verfahren	
Benzol	■	■	○	■	■	■	?	□	■	■	
Ethylbenzol	■	■	○	■	■	■	?	□	○	■	
Mesitylen	■	■	○	■	■	■	?	□	○	■	
o-Xylol	■	■	○	○	■	■	?	□	○	■	
Teeröle	■	■	○	○	■	■	?	□	?	■	
Toluol	■	■	○	■	■	■	?	□	■	■	
m-, p-Xylol	■	■	○	○	■	■	?	□	■	■	

i.d.R. geeignet
 bedingt geeignet

i.d.R. nicht geeignet
 unbekannt bzw. großtechnisch noch nicht erprobt

Abb. 8: Dekontaminationsmöglichkeiten für Aromaten

Tab.7: Merkmale von Sanierungsverfahren, die auch unter bebauten Flächen anwendbar sind

Maßnahmen in-situ	Merkmale
a) Bodenluft- absaugung	sehr gut unter Gebäuden anwendbar, es treten so gut wie keine Nutzungsbeeinträchtigungen auf, sehr kostengünstig, aber nur für flüchtige Schadstoffe einsetzbar
b) Mikrobiologie (in-situ)	ist in sehr gut durchlässigem Boden ($k_f < 10^{-4}$ m/s) in-situ durchführbar, nur biologisch abbaubare Stoffe werden erfaßt (bei den höhersiedenden PAK ist ein Erfolg fraglich)
c) hydraulische Maßnahmen	a) Trockenlegung des Bereiches zum Entzug des Wassers als vorrangigem Transportmittel für Schadstoffe b) Auswaschung der Schadstoffe, nur die mobilisierbaren (i.d.R. wasserlösliche) Schadstoffe entfernbar, Gefahr von Setzungen bzw. Unterspülungen Leistungssteigerung durch - Steigerung der Temperatur; - Einsatz von Tensiden
d) Einkapselung	Seitliche Dichtwände technisch relativ einfach und sicher herstellbar, aber Basisabdichtung aufwendig und durchlässiger (erreichbarer k_f -Wert $\approx 10^{-9}$ m/s)
e) Immobilisierung	Injektionen von Wasserglas, Zement-Bentonit-Suspension u.ä. abhängig von Bodendurchlässigkeit, Sicherungsmaßnahme
Wasserstrahlhochdruck-Injektionen (z.B. HDI)	Vorteil gegenüber herkömmlichen Injektionen ist die Anwendbarkeit in nahezu allen Bodenarten. Injektionsmittel i.d.R. Bentonit-Zement-Suspensionen
f) chemische Behandlungsmöglichkeiten	Extraktion, Ozonierung a) Eintrag in die ungesättigte Bodenzone b) Eintrag in die gesättigte Bodenzone Oxidation

Im weiteren soll von den oben aufgeführten Maßnahmen die Möglichkeit einer Immobilisierung vorgestellt werden. Diese kann unter bebauten Flächen mittels Injektionen in den Untergrund hergestellt werden.

Immobilisierung

Bei den Immobilisierungsmaßnahmen lassen sich drei Wirkungsmechanismen unterscheiden /9/:

- Die physikalische Immobilisierung (Verfestigung) durch Verringerung der Mobilisierbarkeit mittels Aushärtung von Bindemittelkomponenten untereinander unter physikalischer Einschließung von Kontaminationen und Bodenmatrix.
- Die chemische Immobilisierung durch Barrierenwirkung aus den Schadstoffen durch Herabsetzung der Mobilität und oft auch der Toxizität.
- Die chemisch-physikalische Immobilisierung mittels chemischer Reaktion der Bindemittelkomponenten mit der Kontamination; Zusammenwirken von chemischer Umwandlung und physikalischer Einschließung.

Daneben kann auch eine Barrierenwirkung aus dem Kontaminationskörper durch mechanische Verdichtung erreicht werden.

Bei der Immobilisierung sind folgende Effekte unter Langzeitaspekten anzustreben:

- Verminderung der Eluierbarkeit bzw. Löslichkeit, z.B. durch chemische Umwandlung oder physikalische Einschließung
- Verminderung der spezifischen Oberfläche, z.B. durch Agglomeration
- Verminderung der Staubbildung, z.B. durch Pelletierung, Verfestigung
- Verminderung der Erodierbarkeit, z.B. durch Verfestigung
- Reduzierung der Wasserdurchlässigkeit (Porosität), z.B. durch Injektion, Verdichtung
- Verbesserung der Druckfestigkeit und der Lager- und Tragfähigkeit,
- Überführung von fließfähigen Stoffen in den festen Aggregatzustand

Die Verfahren werden in der Regel an ausgehobenem Material angewendet. Bei in-situ durchgeführten Immobilisierungsmaßnahmen müssen die standortgegebenen Bodenstrukturen zusätzlich hinreichend bekannt sein. Zudem können nur die erreichbaren Hohlräume mit einer sich später verfestigenden Masse verpreßt werden.

Eine erhöhte Temperatur als Folge chemischer Abbindereaktionen kann leichtflüchtige Schadstoffe in die Gasphase überführen. Bei der Auswahl der Komponenten sollte auch die Bildung löslicher Metallbasen bei hohen pH-Werten sowie die Geruchsprobleme bei der Umwandlung von Ammonium zu Ammoniak berücksichtigt werden. Bei der Auswahl der Rezepturen ist auch die Verwendung organisch modifizierter Bentonite zu prüfen.

In Zukunft wird die Entwicklung von Additiven für die Einbindung deponierelevanter organischer Schadstoffe besondere Bedeutung erhalten. Eine Zusammenstellung findet sich in /12/.

Mit zunehmender Aushärtung wird die mechanische Einbindung der Schadstoffe zunehmend wirksam, so daß auch der diffuse Transport weiter eingeschränkt wird. Für eine langfristige Einbindung ist die geringe Durchlässigkeit der immobilisierten Bereiche eine wesentliche Voraussetzung.

Die Akzeptanz von Verfahren zur Immobilisierung kann dadurch verbessert werden, indem die Art und Weise der Einbindung wissenschaftlich nachprüfbar offen gelegt wird und die langfristige Wirksamkeit durch allgemein anerkannte Prüfverfahren untersucht wird. Anforderungen an Verfahren im Hinblick auf eine Verminderung der Schadstoffmobilität sind im Landesamt für Wasser und Abfall, jetzt Landesumweltamt NRW, Anfang 1994 erschienen /11/.

Injektionen

Um eine Immobilisierung unter bebauten Flächen durchführen zu können, werden Injektionen erforderlich. Die Wahl des geeigneten Injektionsmittels wird u.a. von den Bodeneigenschaften bestimmt, wie Abbildung 9 zeigt.

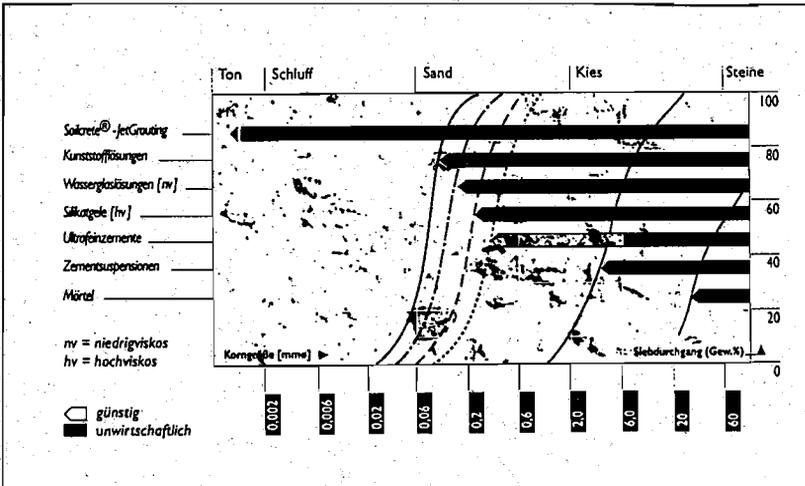


Abb. 9: Einsatzbereiche von Injektionsverfahren /18/

Tab. 8: Vor- und Nachteile von Injektionen

Vorteile
<ul style="list-style-type: none"> • erschütterungsarm herzustellen • verhältnismäßig wasserdicht • als Unterfangung und Abdichtung gleichermaßen anwendbar • Hochdruckinjektionen sind in fast allen Bodenarten außer Ton und stark organischen Böden durchführbar
Nachteile
<ul style="list-style-type: none"> • das klassische Verfahren ist nur in bestimmten Böden einsetzbar • das Verpreßmittel muß auf den Boden abgestimmt sein • bei starker Grundwasserströmung sind Injektionen nicht durchführbar • aus Umweltschutzgründen sind chemische Mittel teilweise nicht zugelassen • Geruchsbelästigungen können auftreten • beim Abteufen der Lanze können Kanäle oder Kabel beschädigt werden • bei Hochdruckinjektionen ist mit Schlammanfall zu rechnen, der entsorgt werden muß • das Verpreßmittel kann sich im Untergrund unkontrolliert ausbreiten • bauliche Anlagen können durch zu starkes Verpressen angehoben werden und infolge aufsteigender Feuchtigkeit durchnäßt werden • der Erfolg ist wesentlich von der Erfahrung des eingesetzten Fachpersonals abhängig

Dabei ist zu beachten, daß bei alten Industriestandorten häufig eine Auffüllungsschicht mit Mächtigkeiten im Meter-bereich vorhanden ist.

In Abbildung 10 ist ein System für Horizontalbohrungen, bzw. Richtbohrungen zu sehen: Bei beiden Systemen handelt es sich um steuerbare, grabenlose Rohrverlegetechniken. In einem ersten Schritt wird eine Pilotbohrung erstellt, die dann auf die erforderliche Größe zur Aufnahme von Filterrohren aufgeweitet werden kann. Diese können dann zur Schadstoffaufnahme und Abförderung genutzt werden.

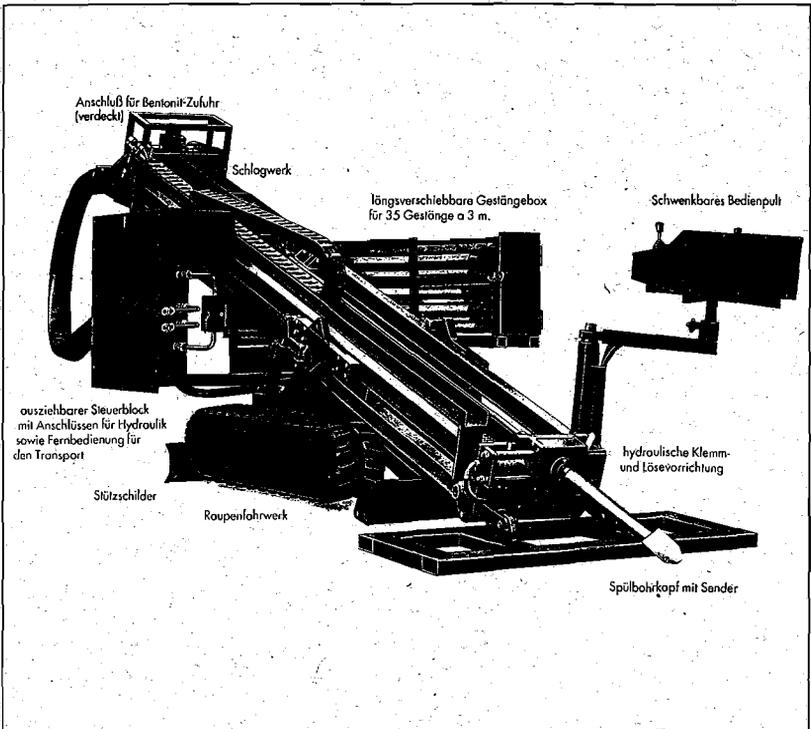


Abb. 10: Steuerbares Bohrgerät /17/

Einige technische Angaben zu dem dargestellten und einem weiteren System sind in Tabelle 9 zusammengestellt.

Tab. 9: Technische Daten der gesteuerten Horizontalbohrung /15;17/:

System	FlowTex [®]	TT-Tracto Technik [®]
Verlegetiefe	0,5-10 m	0,5-10 m
Verlegelänge	bis 200 m	bis 200 m
Ortungstiefe	bis 10 m	bis 10 m
Genauigkeit	± 5 cm	
Spülstrom	30 l/min	
Zugkraft	bis 80 kN	bis 65 kN
Rohrdurchmesser	bis 300 mm	bis 300 mm
kleinster Kurvenradius	9 m	33 m

Ein weiterer Vorteil stellt das Arbeiten mit dem Bohrgerät von einem unbelasteten Standort dar. Damit können sonst erforderliche Arbeitsschutzmaßnahmen und daraus resultierende Folgekosten vermieden werden. Einschränkungen in der Genauigkeit können sich dadurch ergeben, daß die Ortung des Bohrkopfes unter bewehrten Fundamentplatten oder durch elektrische Maschinen gestört wird.

5. Gestaffelte Sanierung

Während für die flüchtigen Verbindungen ein Sanierungsbeginn mittels Bodenluftabsaugung meist umgehend möglich ist, kann bei wenig mobilen Schadstoffen (wie höhere PAK) die Sanierungskonzeption eine vorläufige Sicherung vorsehen, bis das genutzte Gebäude infolge betrieblicher Umstrukturierungen nicht mehr benötigt wird oder einen Neubau erforderlich macht. Der Zeitpunkt kann dann genutzt werden, in einer zweiten Phase ohne aufwendige Gebäudesicherungsmaßnahmen auf dann zugänglichem Gelände eine gründliche Sanierung durchzuführen.

Die bis dahin erforderliche Sicherung ist im Gegensatz zu Sicherungsmaßnahmen, wie sie z.B. bei Altablagerungen vorzunehmen sind, nur für einen begrenzten Zeitraum auszulegen. Der Zeitraum bis zu einer Umnutzung der Pro-

duktionstätten wird in einer immer schnelleren Zeit mit immer kürzeren Standdauern einer Produktionslinie auch nicht die Dauer haben, wie sie früher bei Industrienutzungen üblich waren.

Durch den vorhergehenden Einsatz von Injektionsmitteln kann bei einem späteren Aushub des kontaminierten Bodens eine Entlastung bei den Maßnahmen zur Arbeitssicherheit möglich werden.

Bei Baumaßnahmen, die einen starken Eingriff in den Bodenaufbau darstellen, sind Überwachungsmaßnahmen am Bauwerk und den damit verbundenen Rohrleitungen erforderlich, um auftretende Schäden frühzeitig zu erkennen. Vor Baubeginn ist eine umfangreiche Beweissicherung durchzuführen. Um Veränderungen erkennen zu können, ist die Ermittlung eines Bezugszustandes erforderlich. Dabei können Gipsmarken, Höhenpunkte und Nivellierbolzen eingesetzt werden. Die Anordnung von Meßpunkten richtet sich dabei nach Grundrißform, Aufbau des Baugrundes, Art der Gründung, Steifigkeit des Bauwerkes und der Lastverteilung. Auch kann eine mögliche Beeinflussung der Gebäudenutzung während der Sanierung nicht ausgeschlossen werden.

Kosten

Die Sanierung einer Altlast unter Gebäuden kann je nach ihrer chemisch-physikalischen Beschaffenheit und je nach ihrem Umfang ausgesprochen teuer werden und ohne Frage den Wert für das vorhandene Bauwerk übersteigen.

Zur weitestmöglichen Kostenbegrenzung und wirtschaftlichen Sanierung solcher Kontaminationen empfiehlt sich eine möglichst frühzeitige und umfassende Erkundung sowie eine möglichst frühzeitige Abklärung der Sanierungsnotwendigkeit und des zweckmäßigen Sanierungsverfahrens mit den zuständigen Fach- und Genehmigungsbehörden.

Ferner lohnt sich angesichts der oftmals erheblichen Sanierungskosten eine sorgfältige Differenzierung und Separierung des belasteten Bodens entsprechend der jeweils unterschiedlichen Belastungsgrade, da weniger stark belastete Stoffe oftmals kostengünstiger entsorgt werden können. Die Kosten für eine qualifizierte Voruntersuchung und fortlaufenden Kontrolle der Aushubmassen mit begleitender Analytik sowie ggf. auch Materialseparierung sind damit schnell amortisiert.

Literatur

- /1/ n.n. Daten zur Umwelt 1992/93; Umweltbundesamt 1993
- /2/ Franzius, V. Z. Tiefbau-Berufsgenossenschaft, Heft 4/1992; München
- /3/ Holtkamp, A.B.;
Gravesteyn, L.J.J. Freiwilliges Bodensanierungsprogramm für niederländische Industriealtlasten jetzt in großem Maßstab angelaufen, in: Arendt F. et al. (Hrsg.): Altlastensanierung '93, 4. Int. Kongress über Altlastensanierung 3.-7.5.1993, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht (NL)
- /4/ Kommunalverband Ruhrgebiet Erfassung möglicher Bodenverunreinigungen auf Altstandorten, Arbeitshefte Ruhrgebiet, A 039, KVR Essen
- /5/ Franzius, V. (Hrsg.) Sanierung kontaminierter Standorte 1987, Untersuchung, Bewertung und Sanierung von ehemaligen Gaswerkgeländen, in: Abfallwirtschaft in Forschung und Praxis, Bd. 22, Erich Schmidt Verlag
- /6/ Hessische Landesanstalt für Umwelt Erfassung und Sanierung von Standorten ehemaliger Gaswerke in Hessen; in: Umweltplanung, Arbeits- und Umweltschutz, Heft Nr. 142 (1992) Wiesbaden
- /7/ Hessische Landesanstalt für Umwelt Altablagerungen/Altstandorte - Erfassung, Bewertung und Sanierung, aktuelle Aufgaben kommunaler Stadt- und Umweltplanung; in: Umweltplanung, Arbeits- und Umweltschutz Heft Nr. 154 (1993) Wiesbaden
- /8/ LAGA Informationsschrift Altablagerungen und Altlasten, in: Abfallwirtschaft in Forschung und Praxis, Band 37, Erich Schmidt Verlag, Berlin 1991
- /9/ Rat von Sachverständigen für Umweltfragen Altlasten - Sondergutachten, Dezember 1989, Metzler-Poeschel Verlag, Stuttgart 1990
- /10/ LWA Jahresbericht, Landesamt für Wasser und Abfall LWA 1993, Düsseldorf
- /11/ LWA Beurteilung von Verfahren zur Verminderung der Mobilität von Schadstoffen in abzulagernden Abfällen; LWA -Materialien 1-94, Landesamt für Wasser und Abfall LWA 1993, Düsseldorf
- /12/ Wienberg R.;
Förstner U. Immobilisierung organischer Schadstoffe aus Deponien mit Braunkohlestäuben und Bitumen - eine Übersicht - ; Z. AbfallwirtschaftsJournal 1 (1989) Nr. 10
- /13/ Fa. Mourik Firmenprospekt: "Spezielle Ausgrabungstechniken Gasfabrik Gorinchem", 26388 Wilhelmshaven

- /14/ Johnson S.T. et al. Leitlinien für die Bebauung von Altlasten,
in: Arendt F. et al. (Hrsg.): Altlastensanierung '93, 4. Int. Kongress über Altlastensanierung 3.-7.5.1993, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht (NL)
- /15/ Fa. FlowTex Firmenprospekt, 76257 Ettlingen
- /16/ Bayèr H.J.;
Done Ch. Neuartige Bohrtechnik zur Erleichterung der Sanierung kontaminierter Standorte, in: Czurda K., Hötzl H. (Hrsg.): Untergrundsanie rung mittels Bodenluftabsaugung und In-situ-Strippen, Schriftenreihe Angewandte Geologie Karlsruhe Bd. 9
- /17/ Fa. Tracto-Technik Firmenprospekt, 57356 Lenne stadt
- /18/ Fa. Keller Spezialtiefbau Firmenprospekt: "Soilcrete", 63067 Offenbach
- /19/ Fa. Bauer Spezialtiefbau Firmenprospekt: "Hochdruck-Injektion", 86522 Schrobenhausen
- /20/ Eikmann S.;
Lieser U.;
Eikmann Th. Umweltmedizinisch-humantoxikologisch begründete Sanierungskriterien am Beispiel eines ehemaligen Zechengeländes und zukünftigen Gewerbeparks, Z. altlasten-spektrum, H. 2, 2. Jg (1993), ITVA Berlin

Anschrift der Verfasser:

Univ.-Prof. Dr. J.K. Reichert,
Dipl.-Ing. M. Roemer

Chemie der Wassergewinnung und
des Gewässerschutzes der RWTH Aachen
Kopernikusstr. 16
52074 Aachen

Schnellanalytik und Vor-Ort Analytik

Dipl.-Chem. O. Huschens (RWTH Aachen); Univ.-Prof. Dr. J.K. Reichert
(Chemie der Wassergewinnung und des Gewässerschutzes); Dr. J. Lochtmann
(Wasserlaboratorien-Roetgen, Kuhberg 25, 52159 Roetgen)

Eine vor-Ort-Analytik der Umweltkompartimente Wasser, Boden und Bodenluft im Umfeld kontaminierter Böden, bei Schadensfällen oder Altlasten wird immer häufiger gefordert. Es ist hier allgemein wichtig, schnell Informationen über Art und Konzentration der vermuteten Schadstoffe zu erzielen, um Maßgaben für ein weiteres Vorgehen zu erhalten.

Beide Begriffe, die „vor-Ort-Analytik“ und die „Schnellanalytik“, unterliegen keiner Normung. Eingesetzte Verfahren können sowohl aus dem Bereich der sogenannten Alternativ-Verfahren (Orientierungstest, Feldmethode, Laborvergleichsmethode) als auch aus dem Bereich der Referenzmethoden, sprich genormte Methoden, stammen. Der wesentliche Unterschied zur normalen Laboranalytik besteht darin, daß bei der vor-Ort-Analytik die Analytik an den Ort der Probenahme verlegt wird. Diese Vorgehensweise macht dort Sinn, wo zum einen eine große Anzahl an Proben aus einem Schadensfall anfallen, zum anderen wo der schnelle Erhalt der Ergebnisse erforderlich ist, zum Beispiel bei Altlasten-Sanierungen.

Für den Bereich der Wasseruntersuchung wird diese Forderung durch das kommerzielle Angebot an Schnelltests, Test- oder Prüfbestecken mit gebrauchsfertigen Reagenziensätzen bis zu kompletten Analysenkoffern, zum großen Teil erfüllt. Neuere Entwicklungen wie laserspektroskopische Meßsysteme sind ebenfalls hier zu nennen.

Im Bereich der Abfalluntersuchung ist ein vor-Ort Labor denkbar, das an der Deponieeinfahrt installiert ist und das ankommende Deponiegut untersucht. Diese Vorgehensweise wird an der Deponie „Grevel“ bei Dortmund verwirklicht, wo ein solches vor-Ort-Labor zur Zeit installiert wird.

Die Kombination der vor-Ort-Analytik und der Schnellanalytik zur schnellen vor-Ort-Analytik ist wünschenswert. Hierbei wird zwischen direkt anzeigenden Systemen und solchen unterschieden, die mit separater Probenaufbereitung und nachfolgender Analytik deutlich zeitversetzt Ergebnisse generieren. Ein wesentlicher Anwendungsbereich dieser vor-Ort-Analytik ist die Feststoff- bzw. Bodenluftanalytik, da in diesen Bereichen noch das größte Defizit besteht.

Welche Anforderungen sind nun an eine vor-Ort-Analytik zu stellen?

Für jede vor-Ort-Analytik gilt, daß die zu untersuchenden Analysenparameter vor Beginn der eigentlichen Arbeiten bekannt sind. Hierdurch kann die eingesetzte Analytik auf die wichtigsten Parameter reduziert werden. Es kann nicht Ziel sein, eine umfassende Laboranalytik ins Gelände zu verlagern.

Neue oder adaptierte Analyseverfahren müssen im vor-Ort-Einsatz eine schnelle, kostengünstige und zuverlässige Bestimmung von Schadstoffen gewährleisten. Hierbei sollte die chemische Analytik insbesondere folgende Kriterien erfüllen:

- schnell und kostengünstig
- Ausschluß von Querempfindlichkeiten (störuneempfindlich)
- einfache Durchführung
- aussagefähig bzgl. der Fragestellung

Daneben besteht die Möglichkeit, die bislang im Untersuchungslabor eingesetzten Geräte in einer modifizierten Version in einem Fahrzeug oder Container vor-Ort zu bringen. Bevor aber ein mobiles Labor installiert wird, sollte die geschwindigkeitsbestimmende Stufe bei der Analytik bekannt sein. Wenn die Analytik selbst geschwindigkeitsbestimmend ist, hat ihre Anwendung vor-Ort wenig Sinn. Wenn der Transport und die Probenlogistik oder das Nichtvorhandensein eines transportablen Analysengerätes das Problem sind, kann ein mobiles Labor von Nutzen sein. Im Idealfall sollte dann zur Kostenersparnis eine volle Auslastung der Geräte im vor-Ort-Einsatz erreicht werden.

In vielen Fällen besitzen die Vor-Ort-Techniken, bezogen auf ein einzelnes Analyseergebnis, keine so hohe Zuverlässigkeit, wie die im Labor durchgeführten gängigen Referenzmethoden. Dieses hohe Maß an Zuverlässigkeit ist jedoch auch nicht unbedingt erforderlich.

Es ist hingegen wesentlich wichtiger, eine schnelle aussagekräftige Information durch die schnelle Analyse vieler Proben zu erhalten, als durch wenige Proben mit hoher Analysengenauigkeit.

Diese erlauben zwar eine eventuell punktuell exaktere Analyse, aber in Bezug auf das Gesamtgeschehen weniger repräsentative Informationen, d.h. es sollte folgendes Ökonomiegebot gelten:

Nicht „so genau als möglich messen“,
sondern mit minimalem Aufwand ausreichenden Informationsgewinn erzielen!

Das bedeutet aber nicht:
„Lieber ein *schnelles und falsches*, als ein *spätes und zuverlässiges* Ergebnis !!“

Abbildung 1: Ökonomiegebot

Im Idealfall ist natürlich eine präzise Analytik bei hoher Geschwindigkeit anzustreben. Wichtig bei der Anwendung einer vor-Ort-Analytik ist zu wissen, wie groß der Streubereich der eingesetzten Methode ist.

Eine schnelle und eine einfache Durchführung der vor-Ort-Analytik ermöglicht einen hohen Probendurchsatz. Beispielsweise stellt bei Aushubarbeiten, insbesondere bei wechselnden Belastungsgraden, die Bestimmung von Schadstoffkonzentrationen im Feststoff den zentralen Entscheidungsträger für die weitere Behandlung dar. Hierbei ist die vom Zeitpunkt der Probenahme bis zur Ausgabe des Resultats benötigte Zeit ein für die Vor-Ort-Analytik bestimmendes Auswahlkriterium. Ist eine schnelle Vor-Ort-Analytik vorhanden, kann aufgrund einer schnelleren Verfügbarkeit der Meßergebnisse eine größerer Anzahl von Messungen je Tag durchgeführt werden. Die dadurch erreichte höhere Ergebnisdichte verbessert die Güte der Aussage. Beispielsweise können somit bei inhomogenen Bodenverunreinigungen relativ kleine Chargen beurteilt und einem Behandlungsweg zugeordnet werden. Dies hat den großen Vorteil, daß eine im Zweifelsfalle erforderliche, aufwendigere Behandlung des Bodenmaterials mit den damit verbundenen höheren Sanierungskosten vermieden wird.

Der Einsatz von direktanzeigenden Meßsystemen zur Wasseranalytik ist schon länger bekannt. Beispiele sind hierfür die vor-Ort Bestimmungen von pH-Wert, Sauerstoff, Leitfähigkeit sowie des Redoxpotentials mittels Elektroden. Für einige anorganische Verbindungen wie Ammonium, Nitrat, Phosphat, Cyanid, stehen ionensensitive Sensoren zur Verfügung.

Hingegen sind direktanzeigende Meßsysteme zur Feststoffanalytik - ausgenommen beispielsweise die Bestimmung der Temperatur oder die RFA-Technik - kaum vorhanden.

Die Messung der anorganischen und organischen Schadstoffe in Feststoffen erfolgt überwiegend über die Stufe der Elution oder der Extraktion, also in flüssiger Phase. Das hierzu benötigte Probenvolumen kann im Abfallbereich aufgrund der höheren Heterogenität größer sein als bei der „normalen“ Boden- oder Wasseranalytik. Im Bereich der Abfallanalytik sind oftmals folgende Hauptkontaminanten anzutreffen:

- Schwermetalle (SM)
- Polycyclische aromatische Kohlenwasserstoffe (PAK)
- Polychlorierte Biphenyle (PCB)
- Kohlenwasserstoffe (KW)
- Leichtflüchtige Halogenkohlenwasserstoffe (LHKW)
- Benzol, Toluol, Xylol, Ethylbenzol (BTXE)

Zur Messung dieser Stoffe müssen Schnellextraktions- und Elutionsverfahren zur Verfügung stehen, wobei bei der Entwicklung solcher Systeme berücksichtigt werden muß, daß sich neben einem schnellen Konzentrationswechsel einzelner Proben ständig neue Gleichgewichte zwischen der festen Phase und der flüssigen Phase bei gleichem System einstellen können.

Desweiteren ist bei der durchzuführenden Analytik abzuwägen, ob in erster Linie die flüssige Phase aus der Extraktion bzw. Elution und deren Gehalt an Schadstoffen oder der Gesamtgehalt der Schadstoffe im Feststoff selbst zu einer Bewertung der Feststoffbelastung herangezogen werden sollte. Sicher ist, daß die Art der Aufgabenstellung vor der Auswahl des Extraktionsmittels bzw. -verfahrens (Elutionsmittels/ -verfahrens) formuliert werden muß.

Eine kleine Auswahl von Elutionsverfahren für Schwermetallkontaminationen in Böden bei einer vor-Ort-Analytik und deren Aussage zeigt die Tabelle-1. Bei einer eingesetzten Probemenge von 10 g wird für die Probenvorbereitung ein Zeitaufwand von 10 min angegeben /1/. In Abhängigkeit von der jeweiligen Fragenstellung muß die Probenvorbereitung variiert werden.

Tabelle-1: Schnellextraktionsverfahren für Schwermetalle

Elutionslösung	Aussage	Einsatz für
KCl, NaCl, CaCl ₂ NH ₄ NO ₃	pflanzenverfügbarer Anteil/ mobilisierbare Schwermetalle	photometrische Analyse
Phthalat-Puffer	Einfluß des sauren Regens/ komplexbildende Metalle im Feststoff	photometrische Analyse
Salz-/Salpetersäure (erhitzen/Aufschluß)	Gesamtgehalt an Schwermetallen (säurelösliche Metalle)	photometrische Analyse

Zur Charakterisierung der toxisch wirkenden Schwermetallfraktionen im Hinblick auf eine Schädigung von Pflanzen kann der Feststoff entweder mit einer Kalium-, Natrium- oder Calciumchloridlösung oder mit einer Ammoniumnitrat-Lösung extrahiert werden. Durch die Extraktion mit diesen relativ ungepufferten Salzlösungen werden im wesentlichen die mobilen, für die Pflanzen verfügbaren Fraktionen erfaßt; insbesondere von Cadmium und Zink /2,3/.

Anzumerken ist, daß bei der Verwendung von Chloridsalzen die Schwermetalle mit einer stärkeren Neigung zur Bildung des löslichen Chloro-Schwermetall-Komplexes besser gelöst werden können. Dies kann zur Folge haben - wie im Fall des Cadmiums-, daß die Mobilität dieser Schwermetalle im Feststoff überschätzt wird. Ebenso bei Quecksilber-Schadensfällen ist eine höhere Mobilität aufgrund der [HgCl₄]²⁻-Komplexierung gegeben.

Etwa gleich hohe Extraktionsausbeuten werden bei Verwendung von Ammoniumnitrat erzielt. Auch hier bestätigen Ausnahmen die Regel, wie im Falle des Kupfers.

Durch den Einsatz von Phthalsäure als Extraktionsmittel wird der pH-Wert der Lösung erniedrigt. Durch diese Erniedrigung können mögliche Bedingungen simuliert werden, wie sie zum Beispiel durch die Einwirkung des sauren Regens auf längere Zeit im Boden auftreten können. Durch die Verwendung von Phthalsäure läßt sich ebenfalls eine Aussage über die komplexbildenden Metalle im Boden treffen.

Zur schnellen Charakterisierung des säurelöslichen Gesamtgehaltes an Schwermetallen in Feststoffen reicht häufig ein zehnminütiger Mikrowellenaufschluß oder auch ein einstündiger Druckaufschluß jeweils mit Salpetersäure aus. Hierbei ist eine gute Übereinstimmung der in den im Druckaufschluß gefundenen Konzentrationen mit denen des Königswasseraufschlusses gemäß DIN 38414/S 7 gegeben /4/.

Die bei den hier aufgezeigten Verfahren erhaltenen Extrakte/Eluate können entweder vor-Ort oder in einem mobilen Labor photometrisch analysiert werden. Neben der photometrischen Erfassung können die Schwermetallgehalte auch mittels der ICP-Atomemissionsspektrometrie bestimmt werden /5/.

Eine direkte Bestimmung der Schwermetalle in Feststoffen läßt sich durch die Entwicklungen neuartiger Röntgenfluoreszenz-Analysatoren durchführen. Beispielsweise bietet hier die Firma Ramsay einen transportablen RF-Analysator an. Durch seinen HgI₂-Detektor hat dieser auch ohne Tieftemperaturkühlung eine hohe Auflösung. Mit diesem RF-Analysator lassen sich Gehalte von Schwermetallen zwischen 50 und 100 ppm innerhalb weniger Minuten in Feststoffen vor-Ort feststellen.

Die Eignung der RFA-Technik für Feststoffe wurde von der Hessischen Landesanstalt für Umwelt (HLfU) im Rahmen eines Ringversuches zur Schwermetallbestimmung in einer Bodenprobe untersucht /6/. Bei der Ringversuchsprobe handelte es sich um eine getrocknete, gemahlene Bodenprobe eines Industriestandortes.

Aufgrund der hohen Metallgehalte kamen bei diesem Ringversuch bei den naßchemischen Verfahren hauptsächlich die ICP-AES als auch die Flammen-AAS-Methode zum Einsatz. Parallel hierzu wurde die Probe mit der RFA-Methode untersucht. Eine Gegenüberstellung beider Ergebnisse gibt Tabelle-2 wieder.

Tabelle-2: Mittelwerte an Schwermetallgehalten einer Bodenprobe nach /6/

Parameter	Ringversuch (ppm)	RFA (ppm)	Tolerierbare Abweichung in %	Abweichung der RFA in %
As	286	339	20	18,5
Pb	1760	1451	20	-17,6
Cd	10,50	11,00	20	4,8
Cr	81	135	30	66,7
Cu	882	771	20	-12,6
Ni	93	102	25	10,0
Zn	4980	3867	20	-22,3

Es ist ersichtlich, daß die Meßwerte der RFA zumindest innerhalb der vom Ringversuchsorganisator festgelegten Grenzen für tolerierbare Abweichungen liegen. Hohe Abweichungen treten zum einen bei Chrom bzw. Zink auf, bei dem die RFA etwa einen gegenüber dem Mittelwert des Ringversuches um 66,7% bzw. 22,3% abweichenden Chrom- bzw. Zinkgehalt detektiert. Zum anderen stimmen gerade beim für die Röntgenfluoreszenz schwierig bestimmbar Cadmium die entsprechenden Werte gut überein.

Ogleich sich eine generelle Aussage über die Einsatzfähigkeit der RFA-Technik für die Feststoffanalytik aus diesem Ringversuch nicht ableiten läßt, so kann ihr vor-Ort-Einsatz zur Schwermetallbestimmung beispielhaft dann Sinn machen, wenn nicht die absolute geogene Belastung nachgewiesen, sondern die Einhaltung eines Grenzwertes überwacht werden soll. Im Bereich der Feststoffanalytik reicht in der Regel eine grobe Homogenisierung der Probe aus. Nach der Herstellung eines Pressling kann die Probe anschließend mittels der Röntgenfluoreszenz vermessen werden. Anzumerken ist, daß trotz dieser einfachen Probenvorbereitung, aufgrund der teilweise zu geringen Nachweisgrenzen einiger Elemente - insbesondere bei Quecksilber von 10 mg/kg TS, eine spezielle Analytik im Einzelfall noch erforderlich sein kann.

Im Gegensatz zur Analyse der anorganischen Stoffe gestaltet sich die Untersuchung fast aller organischer Stoffe in jeder Matrix schwieriger und aufwendiger. Ein Grund ist die große Zahl von Stoffen oder Stoffgruppen, ein zweiter Grund die stark variierenden Eigenschaften, ein dritter ihre oft im Verhältnis zu den anorganischen Elementen geringe Stabilität.

Einen kleinen Überblick einiger ausgewählter Extraktionsverfahren, mit denen organische Gesamtbelastungen im Feststoff ermittelt werden können, zeigt Abbildung-3. Hierbei wird besonders auf die polycyclischen aromatischen Kohlenwasserstoffe (PAK), die leichtflüchtigen Halogenkohlenwasserstoffe (LHKW) und die monoparomatischen Verbindungen, sowie die Kohlenwasserstoffe (KW) und die polychlorierten Biphenyle (PCB) /7/ hingewiesen.

• Polycyclische aromatische Kohlenwasserstoffe (PAK)

- Extraktion mit überkritischen Fluiden (SFE) + Zusätze (Modifizier)
- Extraktion mit Cyclohexan oder Acetonitril oder Toluol / Hexan
- Ultraschallextraktion mit Butanol

⇒ HPLC/UV- und Fluoreszenzdetektion
⇒ Chemilumineszenz
⇒ GC/MS, GC/FID

• Leichtflüchtige Halogenkohlenwasserstoffe (LHKW) • Benzol, Toluol, Xylole, Ethylbenzol (BTXE) • Polychlorierte Biphenyle (PCB)

- Extraktion mit Pentan / Wasser oder Toluol / Hexan
- Dampfraumanalyse (Head-Space) oder Anreicherung an XAD
- Thermodesorption

⇒ GC/MS, GC/ECD, GC/FID

• Kohlenwasserstoffe (KW)

- Extraktion mit 1,1,2-Trichlortrifluoethan
- Extraktion mit überkritischen Fluiden (SFE) z.B. CO₂

⇒ IR-Detektion

Abbildung-3: Extraktionsmöglichkeiten für organische Kontaminationen

Von besonderem Interesse aufgrund der bekannten Gefährlichkeit einiger Substanzen ist die Bestimmung der PAK. Das zur Zeit gültige Normverfahren zur Analyse von PAK aus Bodenproben ist die Heißextraktion mit einem Lösungsmittel in einer Soxhlett-Apparatur bzw. Ultraschallbad /8,9/. Nach Aufkonzentration des Extraktes erfolgt die quantitative Bestimmung der PAK mit GC-FID bei hohen Konzentrationen und mit HPLC - UV oder Fluoreszenz im Spurenbereich. Obgleich mit dieser Methode alle PAK weitgehend erfaßt werden, ist sie für eine schnelle vor-Ort-Analytik nicht geeignet. Gründe hierfür liegen zu einem auf der Seite des apparativen Aufwandes zum anderen in der zu langen Extraktionszeit.

Zur Schnellanalytik der PAK hat sich die Ultraschall-Extraktion mit Butanol-2 bewährt /10/, deren Verfahrensdurchführung in Abbildung-3 dargestellt ist: 25 g erdfeuchten Boden werden in ein 100 ml Glasgefäß eingewogen und mit 30 ml Butanol-2 versetzt. Anschließend wird die Probe unter Kühlung 10 min mit Ultraschall beschallt. Nach Sedimentation des Niederschlages wird ca. 1ml der überstehenden organischen Phase über ein Einwegfilter in Probenvial überführt und der Analytik zugeführt. Die Bearbeitungszeit für eine Probe beträgt hier inklusive der Auswertung ca. 40 Minuten. Mit dieser Methode wird für Naphthalin, Acenaphthylen und Acenaphthen eine Bestimmungsgrenze von 0,5 mg/kg erreicht, für die anderen Einzelsubstanzen je 1,0 mg/kg.

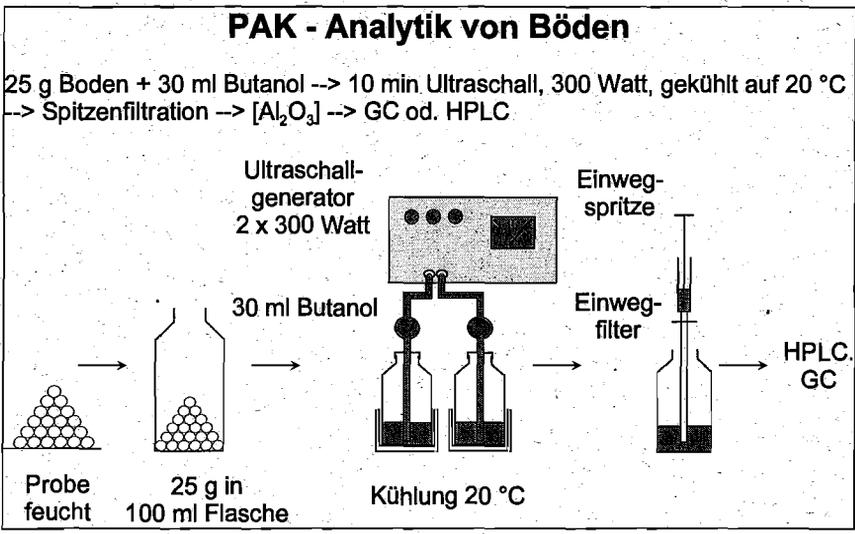


Abbildung-3: PAK-Ultraschall-Extraktion

Neuere Methoden zur Feststoffextraktion von PAK favorisieren den Einsatz der überkritischen Fluiden als Extraktionsmittel (supercritical fluid extraction = SFE). Hierbei werden die PAK mit überkritischem Kohlendioxid in Verbindung mit Methanol als Modifizier mit gutem Erfolg extrahiert /11;12/. Die Desorptionsdauer erfordert hierbei ca. 40 min. Anzumerken ist, daß bei dieser Verfahrensweise für einige flüchtige Komponenten wie Naphthalin und Acenaphthylen Verluste auftreten können.

Entwicklungen eines Schnelltests sowie die einer vor-Ort einsetzbaren Methode zur Analyse von PAK in Feststoffen sind u.a. von der Firma TAUW UMWELT vorgestellt worden /13/.

Im Gegensatz zu der konventionellen PAK-Bestimmung ist die PAK-Feldanalyse ein halb-quantitatives Verfahren. Die Quantifizierung erfolgt summarisch, da bei diesem Verfahren die PAK nicht chromatographisch getrennt werden. Die Analyse selbst beruht auf dem Prinzip der Chemilumineszenz.

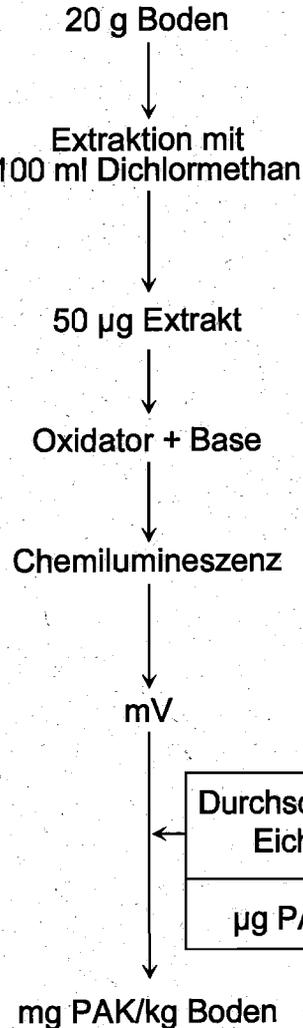
Vor Einsatz der PAK-Feldanalyse wird ein spezifischer Eichfaktor ermittelt. Der Eichfaktor wird festgelegt, indem für ein bestimmtes Untersuchungsgebiet eine Anzahl von Proben parallel sowohl mit der Feld- als auch der HPLC-Methode analysiert werden. Aus den erhaltenen Meßergebnissen ergibt sich ein durchschnittlicher Eichfaktor.

Ist der Eichfaktor ermittelt, kann die PAK-Feldanalyse vor-Ort nach dem in Abbildung-4 wiedergegebenen Schema eingesetzt werden. Im Falle einer Bodenkontamination werden 20g Boden mit 100 ml Dichlormethan extrahiert. Wenn PAK vorhanden sind, wird nach Zufügen eines geeigneten „Oxidators“ zu der Probe infolge der Chemilumineszenz Licht produziert, das in Verbindung mit einem Eichfaktor ein Maß für die PAK-Konzentration darstellt.

Bei Anwendung von Dichlormethan als Extraktionsmittel beträgt die Bestimmungsgrenze ca. 1 mg PAK/kg. Wenn dieses Extraktionsmittel nicht angewendet werden kann - Störung der LHKW-Messung -, kann eine Mischung aus Ethylacetat/Ethanol benutzt werden. Hierbei beträgt die Bestimmungsgrenze dann 10 mg PAK/kg /13/.

PAK Feldanalyse

Zu beachtende Punkte



- Repräsentativität Probenahme

- Typ des Lösungsmittels
- Dauer der Extraktion
- PAK-Teilchen vorhanden?

- % Naphthalin
- % Öl

- Standardabweichung vom Durchschnitt

- -> 15 EPA-PAK möglich (ohne Naphthalin)

Abbildung-4: PAK-Feldanalyse nach /13/

Für Proben mit einem hohen Naphthalingehalt ist die PAK-Feldanalyse nicht geeignet, da Naphthalin selbst nicht detektiert werden kann. Ebenso kann die Anwesenheit von Ölbestandteilen zu falschen Meßergebnissen führen. Durch einen „Clean-Up“-Schritt läßt sich diese Störung eventuell beseitigen. Die Zuverlässigkeit der Feldanalysenmethode liegt nach Angabe des Geräteherstellers zwischen 85 und 95%.

Eine andere, nicht nur bei Altlasten bekannte Gruppe sind die leichtflüchtigen Halogenkohlenwasserstoffe (LHKW), sowie die BTXE-Gruppe, Benzol, Toluol, Ethylbenzol und die Xylole zu nennen. Zur Ermittlung der Gesamtgehalte an LHKW, sowie an BTXE können verschiedene Verfahren eingesetzt werden (s. Abb. 2). Beispielsweise kann in Anlehnung an DIN 38407/F 4 (Flüssig-Flüssig-Extraktion mit Pentan) der Feststoff mittels einem Gemisch aus Pentan und Wasser extrahiert werden. Hierzu wird 50 g homogensierter Boden in eine 250 ml Laborglasflasche eingewogen und mit 40 ml Pentan versetzt. Danach wird soviel Wasser hinzugegeben, bis die Pentanphase deutlich zu erkennen ist. Nach 20 minütigem Schütteln mittels Horizontalschüttlers wird ein aliquoter Teil aus der Pentanphase gaschromatographisch auf die Gehalte an LHKW und BTXE untersucht. Die nach diesem Verfahren erreichbaren Bestimmungsgrenzen zeigt die Tabelle 3:

Tabelle 3: Bestimmungsgrenzen (BG) für LHKW und BTXE

Parameter		BG (Boden) mg/kg
Benzol	Toluol	0,2
Ethylbenzol	o-, m-, p-Xylol	
Naphthalin		
Dichlormethan		0,2
Trichlormethan	1,1,1-Trichlorethan	0,002
Tetrachlormethan	Trichlorethen	
Bromdichlormethan	Dibromchlormethan	
Tetrachlorethen	Tribrommethan	

Neben der aufgezeigten Flüssig/Flüssig-Extraktion lassen sich die LHKW bzw. die BTEX-Gruppe auch mittels Dampfraumanalyse (Headspace) in Anlehnung an DIN 38407/F5 u. 15 bestimmen /14/.

Sinnvoller ist es, die Analytik flüchtiger aromatischer und halogener Kohlenwasserstoffe in der Bodenluft als Gasphase durchzuführen, da sich hierdurch die Verluste, die bei der Probenahme und -vorbereitung auftreten, vermieden werden. Als Bodenluft wird das Gasvolumen der luftgefüllten Bodenporen in der ungesättigten Bodenzone (oberhalb des Grundwasserspiegels) bezeichnet, die nicht im direkten Kontakt oder Austausch mit der atmosphärischen Luft stehen /15/.

Zur Probenahme werden entweder Gaspegel mit ausreichender Abdichtung gegenüber des atmosphärischen Lufteintrages gesetzt, oder es werden Gasentnahmesonden eingeschlagen. In allen Fällen wird dann mittels Pumpe das zu untersuchende Gas abgesaugt.

Zur Anreicherung der flüchtigen Kohlenwasserstoffe (aromatisch und halogeniert) aus der Bodenluft wird ein definiertes Bodenluftvolumen über ein Festbettadsorberröhrchen geleitet. Das jeweils notwendige Probenvolumen richtet sich nach dem erwarteten oder zu untersuchenden Konzentrationsbereich. Desweiteren wird das Volumen durch das verwendete Adsorptionsmittel und der anschließenden Probenaufarbeitung bestimmt. Tabelle-4 zeigt die in der Praxis eingesetzten Adsorbentien sowie die zur Anreicherung erforderlichen Volumina.

Tabelle 4: Mögliche Adsorbentien für Bodenluft-Analytik

Absorbens	Probenvolumen	Volumenstrom
Aktivkohle (Typ:NIOSH)	1-2 l	0,5 - 1 l/min
Tenax	1-10 l (5 l)	0,5 - 1 l/min
XAD-4	20 l	2 l/min
Prüfröhrchen	0,1 - 1 l	durch die zu verwendende Pumpe festgelegt

Die Praxis zeigt, daß eine Anreicherung an XAD-4 günstiger ist als die an A-Kohle. Gründe hierfür liegen zum einen in der einfachen Probenaufbereitung, die vor-Ort durchgeführt werden kann; zum anderen in der sich anschließenden Analytik. Anstelle der Elution mit Schwefelkohlenstoff bei A-Kohle wird bei der Verwendung von XAD-4-Röhrchen mit Pentan in kalibrierte Probenfläschchen eluiert. Der so erhaltene Extrakt kann anschließend direkt der gaschromatogapischen Analyse mittels FID/ECD-Detektion zugeführt werden.

Durch diese Technik ist eine schnelle Analytik der aromatischen und halogenierten Verbindungen möglich. Wie aus der Abbildung-5 ersichtlich, wird mit Ausnahme von Dichlormethan eine Bestimmungsgrenze von 0,03 mg/m³ bei einem Bodenluft-Volumen von 20 l erreicht. Auch Parameter aus der Gruppe der polycyclischen aromatischen Kohlenwasserstoffe, wie beispielsweise Naphthalin und Phenanthren lassen sich mit dieser Technik erfassen.

<p>Bodenluft -Analytik</p> <p><u>Verfahren:</u> Anreicherung auf XAD-4 20 l Probenvolumen Elution mit 1,8 ml Pentan</p> <p><u>Bestimmungsgrenze:</u> 0,3 mg/m³</p>	<p>Aromatische Kohlenwasserstoffe</p> <table> <tr> <td>Benzol</td> <td>Toluol</td> </tr> <tr> <td>Ethylbenzol</td> <td>meta -Xylol</td> </tr> <tr> <td>para-Xylol</td> <td>ortho-Xylol</td> </tr> </table>		Benzol	Toluol	Ethylbenzol	meta -Xylol	para-Xylol	ortho-Xylol			
	Benzol	Toluol									
	Ethylbenzol	meta -Xylol									
para-Xylol	ortho-Xylol										
<p>Halogenierte KW</p> <table> <tr> <td>(Dichlormethan)</td> <td>Trichlormethan</td> </tr> <tr> <td>1,1,1-Trichlorethan</td> <td>Tetrachlormethan</td> </tr> <tr> <td>Trichlorethen</td> <td>Bromdichlormethan</td> </tr> <tr> <td>Dibromchlormethan</td> <td>Tetrachlorethen</td> </tr> <tr> <td>Tribrommethan</td> <td></td> </tr> </table>		(Dichlormethan)	Trichlormethan	1,1,1-Trichlorethan	Tetrachlormethan	Trichlorethen	Bromdichlormethan	Dibromchlormethan	Tetrachlorethen	Tribrommethan	
(Dichlormethan)	Trichlormethan										
1,1,1-Trichlorethan	Tetrachlormethan										
Trichlorethen	Bromdichlormethan										
Dibromchlormethan	Tetrachlorethen										
Tribrommethan											
<p>Polycyclische aromatische KW</p> <table> <tr> <td>Naphthalin</td> <td>2-Methylnaphthalin</td> </tr> <tr> <td>Fluoren</td> <td>1-Methylnaphthalin</td> </tr> <tr> <td>Phenathren</td> <td>2,6 Dimethylnaphthalin</td> </tr> <tr> <td>Anthracen</td> <td>Pyren</td> </tr> </table>		Naphthalin	2-Methylnaphthalin	Fluoren	1-Methylnaphthalin	Phenathren	2,6 Dimethylnaphthalin	Anthracen	Pyren		
Naphthalin	2-Methylnaphthalin										
Fluoren	1-Methylnaphthalin										
Phenathren	2,6 Dimethylnaphthalin										
Anthracen	Pyren										

Abbildung-5: Nachweisbare Kontaminationen mit der Bodenluftanalytik

Literatur

- /1/ G. Schwedt
Erfolg durch gezielte Analyse - Schnellextraktionsverfahren zur Untersuchung kontaminierter Böden, Altlasten, 5, 10-16 (1994)
- /2/ V. Hornberg, G.W. Brümmer
Untersuchungen zur Mobilität und Verfügbarkeit von Schwermetallen in Böden, Dt. Bodenkundl. Gesellsch., 59/II, 727-731 (1989)
- /3/ H. Zeien, G.W. Brümmer
Chemische Extraktion zur Bestimmung von Schwermetallbindungsformen in Böden, Dt. Bodenkundl. Gesellsch., 59/I, 505-510 (1989)
- /4/ W. Schrader, H. Hein
Metallspurenbestimmung von Klärschlämmen mit der ICP-AES, in: B. Welz (Hrsg.) Atomspektrometrische Spurenanalytik, Verlag Chemie, Weinheim (1982)
- /5/ M. Volkmer, J. Nölte
Umweltanalytik: Klassifizierung und Charakterisierung von Abfällen und Altlasten mit der ICP-Atomemissionsspektrometrie in Anlehnung an DIN-Verfahren, Fachbeitrag Bodenseewerk Perkin-Elmer, Überlingen (1992)
- /6/ U. Kallenberg
Eignung der Röntgenfluoreszenzanalyse (RFA) für die Schwermetalluntersuchungen in Gewässersedimenten und Schwebstoffen in: Schriftenreihe „Umweltplanung, Arbeits- und Umweltschutz“ Hessische Landesanstalt für Umwelt (HLfU), 160 (1993)
- /7/ C. Herziger-Möhlmann
Bodenkontaminationen schnell und zuverlässig bewerten
Umwelt, 5 (24), 238-239 (1994)
- /8/ N. N.
Bestimmung von polycyclischen aromatischen Kohlenwasserstoffen (PAK) in Bodenproben, Landesumweltamt NRW (Hrsg.), LUA-Merkblätter, 1 (1994)

- /9/ N. N.
Analytik ausgewählter organischer Parameter bei der Abfalluntersuchung
Landesamt für Wasser und Abfall NRW (Hrsg.)
Abfallwirtschaft **13** (1987)
- /10/ J. K. Reichert, J. Kanitz
Vor-Ort Analytik bei kontaminierten Böden und Altlasten, anlässlich der 22.
Essener Tagung „Wasser- und Bodenschutz; Anspruch und Wirklichkeit ?“,
Gewässerschutz - Wasser - Abwasser (GWA), **135**, 647-660 (1992)
- /11/ A. Meyer, W. Kleiböhmer, K. Cammann
SFE of PAHs from soils with a high carbon content and analyte collection via
combined liquid/solid trapping
Journal of High Resolution Chromatography, **8** (16), 491-494 (1993)
- /12/ A. Barrenstein, C. Thomas
Die Extraktion von Kohlenwasserstoffen aus Feststoffen mit flüssigen CO₂
in: Materialien des Landesumweltamtes NRW (Hrsg.), 17. Aachener-
Werkstattgespräch 1993, „Die verlust- und kontaminationsfreie Probenahme
und -vorbereitung von Wässern und Feststoffen“
LUA-Materialien, **12**, 155-160 (1995).
- /13/ T. Bökelmann, J. Mathieu, J. Vijgen, H. van Vree
Schnelle Vor-Ort-Analyse von PAK
Wasser, Luft und Boden, **3**, 82-84 (1994)
- /14/ U. Hagendorf, R. Leschber et al.
Bestimmung leichtflüchtiger Kohlenwasserstoffe in Bodenproben, Fresenius Z.
Anl. Chem., **326**, 33-39 (1987)
- /15/ N.N.
Altlasten-Handbuch, Teil II: Untersuchungsgrundlagen, Ministerium für
Ernährung, Landwirtschaft, Umwelt und Forsten Baden-Württemberg (Hrsg.),
Schriftenr. Wasserwirtschaftsverwaltung, Flemming Verlag, **19**, 27-30 (1988)

Seit 1. April 1994 sind bisher folgende „Materialien“ des Landesumweltamtes NRW erschienen:

- | | | |
|----|---|----------|
| 1 | Der Dynamische Daphnientest
– Erfahrungen und praktische Hinweise –
Essen: Landesumweltamt NRW 1994, 44 S. | 15,00 DM |
| 2 | Umsetzung der TA-Siedlungsabfall bei Deponien
2. Abfallwirtschaftliches Fachgespräch
Essen: Landesumweltamt NRW 1994, 99 S. | 15,00 DM |
| 3 | Verwertung von Elektro- und Elektronikgeräten
Essen: Landesumweltamt NRW 1994, 153 S. | 20,00 DM |
| 4 | Einsatz alternativer Baustoffe in Abdichtungssystemen
Essen: Landesumweltamt NRW 1994, 91 S. | 15,00 DM |
| 5 | Einwicklung im Bereich der Sonderabfallentsorgung
Essen: Landesumweltamt NRW 1994, 39 S. | 15,00 DM |
| 6 | Ökologische Auswirkungen von Fischteichen auf Fließgewässer
Essen: Landesumweltamt NRW 1994, 208 S. | 25,00 DM |
| 7 | Ökologische Effizienz von Renaturierungsmaßnahmen an Fließgewässern
Essen: Landesumweltamt NRW 1994, 462 S. | 28,00 DM |
| 8 | Vermeidung von Bunkerbränden in Abfallverbrennungsanlagen mit Hilfe
der Infrarot-Thermographie
Essen: Landesumweltamt NRW 1995, 53 S. | 15,00 DM |
| 9 | Prozesseittechnik in Anlagen der chemischen Industrie –
Anlagenschutz und sicherheitsrelevante Komponenten
Essen: Landesumweltamt NRW 1995, 119 S. | 20,00 DM |
| 10 | Sicherheitstechnische Hinweise und Anforderungen an Abschott- und
Entlastungssysteme aus der Sicht der Störfall-Verordnung
Essen: Landesumweltamt NRW 1995, 40 S. | 15,00 DM |
| 11 | Literaturstudien zum PCDD/F-Transfer vom Boden in die Nahrungskette
Essen: Landesumweltamt NRW 1995, 149 S. | 25,00 DM |
| 12 | Die verlust- und kontaminationsfreie Probenahme und -vorbereitung
von Wässern und Feststoffen
Essen: Landesumweltamt NRW 1995, 203 S. | 28,00 DM |
| 13 | Essener Verfahren zur Bewertung von Altlastenverdachtsflächen
– Erstbewertung und normierte Charakterisierung –
Essen: Landesumweltamt NRW 1995, 66 S. | 15,00 DM |
| 14 | Optimierung der thermischen Behandlung organischer chlorhaltiger
Problemabfälle
Essen: Landesumweltamt NRW 1995, 132 S. | 25,00 DM |
| 15 | Entsorgungsbericht 1993 über Sonder- und Massenabfälle in NRW
Essen: Landesumweltamt NRW 1995, 75 S. | 20,00 DM |

Vertrieb: Landesumweltamt NRW • Postfach 102 363 • 45023 Essen

17	Ausgewählte Untersuchungsergebnisse der halbtechnischen Versuchskläranlage – Untersuchungen zur Stickstoffelimination – – Praxiserprobung von Online-Meßtechnik – Essen: Landesumweltamt NRW 1995, 110 S.	20,00 DM
18	Vergleich verschiedener europäischer Untersuchungs- und Bewertungsmethoden für Fließgewässer Essen: Landesumweltamt NRW 1995, 140 S.	25,00 DM
19	Zielvorgaben zum Schutz oberirdischer Binnengewässer vor gefährlichen Stoffen – Ergebnisse der Erprobung in NRW – Essen: Landesumweltamt NRW 1995, 150 S.	25,00 DM
20	Information und Dokumentation bei Deponien 4. Abfallwirtschaftliches Fachgespräch, 26. Oktober 1994 Essen: Landesumweltamt NRW 1995, 98 S.	20,00 DM
21	Ausbreitungsuntersuchungen von Gerüchen anhand einer Modellquelle Essen: Landesumweltamt NRW 1995, 57 S.	15,00 DM
22	Erschütterungen und Körperschall des landgebundenen Verkehrs – Prognose und Schutzmaßnahmen – Essen: Landesumweltamt NRW 1995, 658 S.	40,00 DM
23	Naturraumspezifische Leitbilder für kleine und mittelgroße Fließgewässer in der freien Landschaft Eine vorläufige Zusammenstellung von Referenzbach- und Leitbildbeschreibungen für die Durchführung von Gewässerstrukturgütekartierungen in Nordrhein-Westfalen Essen: Landesumweltamt NRW 1996, 127 S.	25,00 DM
24	Siedlungsabfalldeponien – Oberflächenabdichtung und Sickerwasser Essen: Landesumweltamt NRW 1996, 162 S.	25,00 DM
25	Thermodynamische Analyse der Verfahren zur thermischen Müllentsorgung Essen: Landesumweltamt NRW 1996, 121 S.	25,00 DM
26	Normierung und Konventionen in der Abfallanalytik – Aufgaben und Ziele Essen: Landesumweltamt NRW 1996, 188 S.	28,00 DM

Vertrieb: Landesumweltamt NRW • Postfach 102 363 • 45023 Essen
