
Merkblätter

Nr. 6

Bestimmung von
6 polychlorierten
Biphenylen (PCB) in Böden,
Schlämmen, Sedimenten
und Abfällen



Landesumweltamt
Nordrhein-Westfalen

Merkblätter

Nr. 6

Bestimmung von
6 polychlorierten
Biphenylen (PCB) in Böden,
Schlämmen, Sedimenten
und Abfällen

Essen 1996

IMPRESSUM:

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

Redaktion: Dr. Jörg Alberti

ISSN 0947-5788

Gedruckt auf 100 % Altpapier ohne Chlorbleiche

Inhaltsverzeichnis

Seite

Einleitung	5
1. Anwendungsbereich	6
2. Grundlage des Verfahrens	6
3. Störungen	6
4. Sonstige Hinweise	7
5. Geräte	7
6. Chemikalien	7
7. Probenahme und Probenvorbehandlung	7
7.1 Probenahme	7
7.2 Probenvorbehandlung	8
8. Durchführung	9
9. Auswertung	9
10. Angabe der Ergebnisse	9
11. Analysenbericht	9
12. Verfahrenskenndaten	9
13. Literatur	9
Anlage 1: Verfahrenskenndaten für die Matrix Boden nach Gefrier-(GT) und Lufttrocknung (LT)	11
Anlage 2: Schematisches Beispiel für den Ablauf der PCB-Bestimmung	12

An der Erarbeitung dieses Analysenverfahrens waren beteiligt:

Gesellschaft für Arbeitsplatz- und Umweltanalytik GmbH, Münster-Roxel:

Herr Dr. Günther
Herr Dr. Maulshagen
Herr Dr. Mayer

Hygiene-Institut des Ruhrgebiets, Gelsenkirchen:

Herr Dipl.-Chem. Jansen
Herr Dr. Viereck-Götte

Landesumweltamt NRW, Essen:

Herr Dr. Alberti (Obmann der Arbeitsgruppe)

Herr Dipl.-Ing. Bachhausen
Frau Dipl.-Ing. Brüll
Herr Dipl.-Ing. Grubert
Frau Dr. Hein
Frau Dr. Mathieu
Frau Dipl.-Ing. Olbring
Frau Dipl.-Ing. Sopczak
Herr Dr. Stock

Landwirtschaftliche Untersuchungs- und Forschungsanstalt, Bonn:

Herr Dr. Offenbacher

Staatliches Umweltamt, Herten:

Herr Dr. Büther
Herr Dr. Rahm
Frau Dr. Will

Stadt Bochum:

Frau Lebensmittelchemikerin Manger

Stadt Krefeld:

Herr Dr. Fietz

Bestimmung von 6 polychlorierten Biphenylen (PCB) in Böden, Schlämmen, Sedimenten und Abfällen

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. Wegen ihrer Wirkungsrelevanz wurde ihr Einsatz ab 1972 auf geschlossene Systeme eingeschränkt. Gemäß der PCB-Verbotsverordnung vom 18.07.1989 der Bundesregierung dürfen PCB-haltige Stoffe nicht mehr in den Verkehr gebracht werden.

Aufgrund ihrer Langlebigkeit werden PCB's daher immer noch in Umweltproben vorgefunden. Sie sind insbesondere im Fettgewebe von Organismen, in Schlämmen und Sedimenten sowie in kontaminierten Böden und in relevanten Abfällen nachzuweisen.

Zur Bestimmung von PCB's in Umweltproben erarbeitete das Landesumweltamt (LUA NRW) im Auftrag des nordrhein-westfälischen Umweltministeriums federführend ein Analysenverfahren für die Matrices Boden, Schlämme, Sedimente und Abfälle, mit dem 6 PCB-Referenzsubstanzen analysiert werden können. Diese Referenzsubstanzen werden auch in den Matrices Öl, Altöl, Wasser und Lebensmittel bestimmt. Die an diesem Arbeitskreis beteiligten Institutionen sowie die Namen der Mitwirkenden sind in der vorstehenden Seite aufgeführt.

Da dieses Verfahren im wesentlichen auf einer in der Normung befindlichen Methode für Schlämme und Sedimente beruht, wurden die entsprechenden Textpassagen der Norm DIN 38414-S 20, die im Januar 1996 erscheinen wird, aus urheberrechtlichen Gründen hier nicht wiedergegeben. Es wird vorausgesetzt, daß die in Frage kommenden Untersuchungsstellen über die einschlägigen, für die Umweltanalytik bedeutsamen Normen verfügen.

Der Inhalt der neuen o.g. Norm beruht im wesentlichen auf einem Verfahrensvorschlag, der in einer der Vorgängerinstitutionen des Landesumweltes NRW, dem früheren Landesamt für Wasser und Abfall NRW, ausgearbeitet wurde.

1. Anwendungsbereich

Das Analysenverfahren ist geeignet zur Untersuchung von Umweltproben aus Böden, Schlämmen, Sedimenten und Abfällen auf die 6 PCB-Einzelkomponenten PCB-28, PCB-52, PCB-101, PCB-138, PCB-153 und PCB-180 nach Ballschmiter-Nomenklatur [1]:

- ◆ 2,4,4'-Trichlorbiphenyl (PCB-28)
- ◆ 2,2',5,5'-Tetrachlorbiphenyl (PCB-52)
- ◆ 2,2',4,5,5'-Pentachlorbiphenyl (PCB-101)
- ◆ 2,2',3,4,4',5'-Hexachlorbiphenyl (PCB-138)
- ◆ 2,2',4,4',5,5'-Hexachlorbiphenyl (PCB-153)
- ◆ 2,2',3,4,4',5,5'-Heptachlorbiphenyl (PCB-180)

Die unteren Anwendungsgrenzen liegen für jede Einzelkomponente bei 1 µg/kg Trockenmasse.

2. Grundlage des Verfahrens

Die luft- oder gefriergetrocknete Probe wird mit Pentan oder Hexan extrahiert. Danach wird der Extrakt einer Säulenchromatographie unterworfen, bei der störende Substanzen entfernt werden. Die Bestimmung erfolgt kapillargaschromatographisch mittels Elektroneneinfangdetektor¹⁾.

3. Störungen

Siehe Kapitel 4 der DIN 38414-S 20 (Januar 1996) [11].

¹⁾ Da der Elektroneneinfangdetektor (ECD) Radionuklide enthält, müssen entsprechende Sicherheitsvorkehrungen getroffen werden! Außerdem ist zum Betrieb des ECD eine Genehmigung nach der Strahlenschutzverordnung [2] einzuholen.

4. Sonstige Hinweise

Es ist erforderlich, bei den Untersuchungen nach diesem Verfahren Fachleute oder Facheinrichtungen einzuschalten. Die Anwendbarkeit des Verfahrens für die Untersuchung von Abfällen ist von der Gesamtmatrix abhängig und muß daher im Einzelfall überprüft werden.

Klärschlämme und landwirtschaftlich genutzte Böden können auch nach der LUFA-Methode [3] analysiert werden, sofern aufgrund einer ausreichenden Anzahl von Vergleichsuntersuchungen belegt wird, daß man dabei zu vergleichbaren Ergebnissen gelangt. Bei der Überwachung auf Einhaltung von Grenzwerten empfiehlt es sich, die hier beschriebene Referenzmethode anzuwenden.

Bei entsprechendem Anlaß wird die Referenzmethode fortgeschrieben.

5. Geräte

Siehe Kapitel 6 der DIN 38414-S 20 (Januar 1996) [11].

6. Chemikalien

Siehe Kapitel 7 der DIN 38414-S 20 (Januar 1996) [11].

(Red. Anm. zu [11]: Abschnitt 7.8 muß richtig lauten: 2,4,5-Trichlortoluol, als interner Standard)

7. Probenahme und Probenvorbereitung

7.1 Probenahme

Das Vorgehen ist im einzelnen den Vorschriften der Literaturstellen [4] bis [9] zu entnehmen. Generell ist folgendes zu beachten:

- Vor ihrer Verwendung die gereinigten Probenahmeflaschen mit Aceton spülen.
- Nach dem Verdampfen des gesamten Acetons mit der Öffnung der Flasche nach unten mindestens 1 Stunde bei ca. 150 °C ausheizen.

- Die Probe in eine so gereinigte Flasche überführen und sofort aufarbeiten (Keine Behälter aus Kunststoff verwenden!). Bis zur Durchführung der Analyse bei 4 °C im Dunkeln lagern.

7.2 Probenvorbehandlung

- Probe homogenisieren (z.B. bei Klärschlamm durch Schütteln, bei Sedimenten durch Rühren und bei Böden durch Rühren, Umschichten und Zerkleinern von Aggregaten).
- Die homogenisierte Probe oder einen repräsentativen Anteil bei mindestens -35 °C tiefgefrieren und dann bei etwa 0,05 mbar gefriertrocknen, bis Gewichtskonstanz erreicht ist.

Insbesondere bei Bodenproben kann auch eine Lufttrocknung erfolgen. Hierzu wird die Probe oder ein repräsentativer Anteil des homogenisierten Bodens emissionsarm an der Luft bei Raumtemperatur ca. 2 Tage lang getrocknet. Das Verhältnis von Bodentrockenmasse zur Trocknungsfläche soll 100 g pro 100 cm² nicht überschreiten.

Die Arbeitsbedingungen, die Standflächen und die Raumluftbedingungen sind so zu wählen, daß weder Verluste durch Ausgasung noch Querkontaminationen durch partikuläre Verschleppungen möglich sind.

Der in einer aliquoten Probe nach DIN 38414 - S 2 bestimmte Trockenrückstand der Fraktion < 2 mm muß mindestens 98 % betragen.

Die getrocknete Probe (bei Böden die Fraktion < 2 mm, falls nicht Umstände dafür sprechen, auch die Fraktion > 2 mm zu untersuchen) mit einer geeigneten Mahlvorrichtung (s. Kapitel 5) zerkleinern (kann entfallen, wenn Probe homogen genug).

Besondere Umstände für die Untersuchung der Fraktion > 2 mm können bei Böden von Altablagerungen oder Altstandorten, Stadtböden bzw. allgemein aufgeschütteten Böden wegen der Existenz von größeren Anteilen an schadstofftragenden Partikeln in der Fraktion > 2 mm, die auch überwiegend aus diesen zusammengesetzt sein kann, gegeben sein. Bei derartigen Proben ist die getrocknete Fraktion < 10 mm nach Vorzerkleinerung und Homogenisierung zu untersuchen. Der Siebrückstand ist zu wiegen, zu dokumentieren (s. Kapitel 10 und 11) und aufzubewahren.

8. Durchführung

Siehe Kapitel 9 der DIN 38414 - S 20 (Januar 1996) [11].

9. Auswertung

Siehe Kapitel 10 der DIN 38414 - S 20 (Januar 1996) [11].

10. Angabe der Ergebnisse

Siehe Kapitel 11 der DIN 38414 - S 20 (Januar 1996) [11].

11. Analysenbericht

Siehe Kapitel 12 der DIN 38414 - S 20 (Januar 1996) [11].

12. Verfahrenskenndaten

Bei Ringversuchen sind die in der DIN 38414 - S 20 (Januar 1996) [11], im Kapitel 13, sowie die in Anlage 1 angegebenen Verfahrenskenndaten ermittelt worden. Die Eignung dieses Analysenverfahrens ist damit nachgewiesen.

13. Literatur

- [1] Ballschmiter, K. und H.J. Zell:
Analysis of Polychlorinated Biphenyls (PCB) by Glass Capillary Chromatography.
Fres. Z. Anal. Chem. 302 (1980), 20 ff.
- [2] Strahlenschutzverordnung (StrSchV vom 13.10.1976, BGBl. I, S. 2905). Zuletzt berichtigt am 01.02.1977, BGBl. I, S. 269.

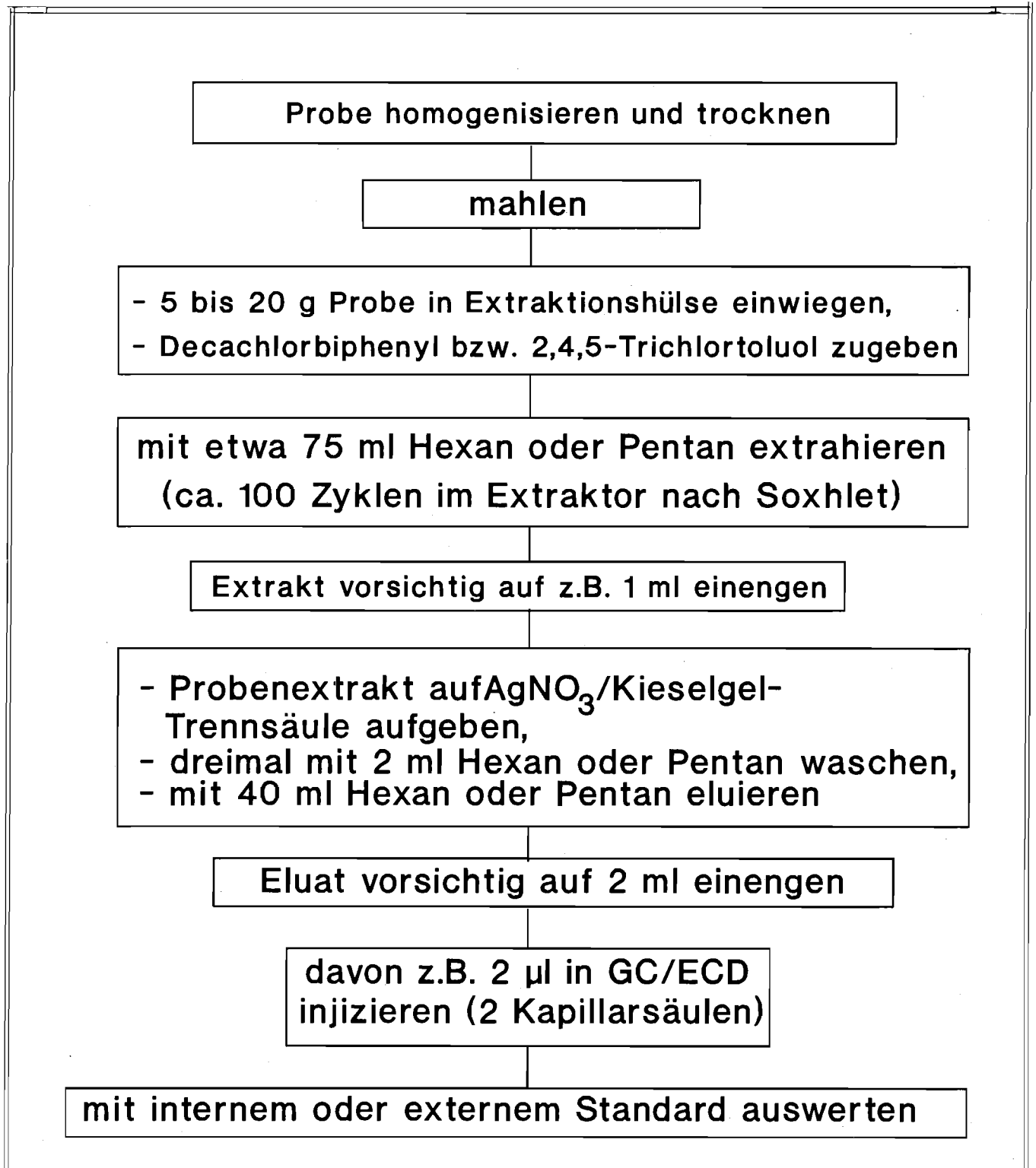
- [3] Anonymus:
Bestimmung ausgewählter PCB-Einzelkomponenten und chlorierter Kohlenwasserstoffe in Böden, Klärschlämmen und Komposten.
Agribiol. Res. 46, 2, 1993, S. 175-191.
- [4] DIN 38414 - S 1 (November 1986):
Probenahme von Schlämmen, Beuth-Verlag, Berlin 1986.
- [5] ISO/DIS 5667-12 (1994).
- [6] Probenahme bei Altlasten, LWA-Materialien I/91.
Hrsg.: Landesamt für Wasser und Abfall NRW, Düsseldorf 1991, 128 S.
- [7] Mindestuntersuchungsprogramm Kulturboden.
Hrsg.: Landesanstalt für Ökologie, Landschaftsentwicklung und Forstplanung NW, Recklinghausen 1988.
- [8] LAGA-Richtlinien PN 2/78 K, PN 2/78 in Mitt. Nr. 9 der Länder-Arbeitsgemeinschaft Abfall (LAGA).
E. Schmidt Verlag, Berlin, Bielefeld, München 1985.
- [9] Methodenbuch, Band I:
Die Untersuchung von Böden.
VDLUFA, Darmstadt 1991.
- [10] Die Bestimmung von polycyclischen aromatischen Kohlenwasserstoffen (PAK) in Bodenproben.
Merkblatt Nr. 1 des Landesumweltamtes NRW, Essen 1994, 21 S.
- [11] DIN 38414 - S 20 (Januar 1996).
Schlamm und Sedimente (Gruppe S). Bestimmung von polychlorierten Biphenylen (PCB) (S 20). Beuth Verlag, Berlin 1996.

Anlage 1: Verfahrenskenndaten für die Matrix Boden nach Gefrier-(GT) und Lufttrocknung (LT)

	L	N	NAP	X	SR	VR	SI	VI
PCB 28/GT	12	46	22	0,67	0,45	67	0,13	20
PCB 28/LT	12	46	16	0,56	0,26	45	0,08	15
PCB 52/GT	11	43	27	0,81	0,33	40	0,12	15
PCB 52/LT	12	47	15	0,88	0,42	47	0,22	25
PCB 101/GT	13	50	21	1,86	0,63	34	0,34	18
PCB 101/LT	13	50	15	2,07	0,62	30	0,31	15
PCB 138/GT	14	53	21	5,91	1,63	28	0,66	11
PCB 138/LT	13	50	21	6,69	1,97	29	0,80	12
PCB 153/GT	14	52	22	4,93	0,70	14	0,46	9
PCB 153/LT	14	53	16	5,25	1,10	21	0,65	12
PCB 180/GT	14	52	22	4,52	0,70	16	0,58	13
PCB 180/LT	15	57	10	4,73	0,90	19	0,50	11

GT = gefriergetrocknet
 LT = luftgetrocknet
 L = Anzahl der ausreißerfreien Laboratorien
 N = Anzahl der ausreißerfreien Analysenwerte
 NAP = Anteil der Ausreißer [%]
 X = Gesamtmittelwert [$\mu\text{g}/\text{kg}$]
 SR = Vergleichsstandardabweichung [$\mu\text{g}/\text{kg}$]
 VR = Vergleichsvariationskoeffizient [%]
 SI = Wiederholstandardabweichung [$\mu\text{g}/\text{kg}$]
 VI = Wiederholvariationskoeffizienz [%]

Anlage 2: Schematisches Beispiel für den Ablauf der PCB-Bestimmung



Seit 1. April 1994 sind bisher folgende Merkblätter im Landesumweltamt NRW erschienen:

1	Bestimmung von polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffen (PAK) in Bodenproben	15,00 DM
2	Betrieb und Unterhaltung von mechanisch-biologischen Kläranlagen	15,00 DM
3	Abwasserbeseitigung im Außenbereich (Kleinkläranlagen)	15,00 DM
4	Leitfaden für die Abwicklung der Luftreinhalteplanung in NRW	15,00 DM
5	Leitfaden für die Vorgehensweise bei akuten Dioxin-Schadensfällen	15,00 DM
6	Bestimmung von 6 polychlorierten Biphenylen (PCB) in Böden, Schlämmen, Sedimenten und Abfällen	15,00 DM