



KLARER NACHWEIS FÜR DIOXIN UND PCB IM ABLUFTSTROM

Spätestens seit dem Seveso-Unglück 1976 sind polychlorierte Dibenzodioxine und Dibenzofurane in den Focus der Öffentlichkeit geraten. Mit Inkrafttreten der EU-Richtlinie 2010/75/EU und Umsetzung in der aktuellen 17. BImSchV wurden aber auch die dioxinähnlichen PCBs in die Beurteilung von Emissionen aufgenommen. Auf welche Weise diese qualifiziert und fundiert in Abluftströmen nachgewiesen werden können, zeigt der nachfolgende Beitrag.



Polychlorierte Dibenzodioxine (PCDD) und Dibenzofurane (PCDF) entstehen als Nebenprodukte bei thermischen Prozessen und Anwesenheit von Chlorverbindungen, z. B. bei der Müllverbrennung, in metallurgischen Prozessen, bei der Herstellung chlorierter Pestizide und der Chlorbleiche. Umgangssprachlich hat sich die Bezeichnung Dioxine (PCDD/F) für die gesamte Substanzklasse durchgesetzt.

Es handelt sich um insgesamt 210 unterschiedliche Verbindungen. Von toxikologischem Interesse sind die in 2,3,7,8-Stellung substituierten Kongenere. Dies sind insgesamt 17 Verbindungen, wobei das 2,3,7,8-Tetrachlordibenzodioxin das giftigste ist.

Dioxine treten immer als Gemische verschiedener Kongenere auf. Da die Giftigkeit der einzelnen Kongenere sehr unterschiedlich ist, wurde zur besseren Abschätzung der Gefährlichkeit das System der Toxizitätsäquivalente entwickelt. Für das 2,3,7,8-TCDD wurde dabei ein Toxizitätsäquivalenzfaktor (TEF) von 1 festgelegt, für alle anderen Kongenere, in Abhängigkeit ihrer Giftigkeit im Vergleich zum 2,3,7,8-TCDD, TEFs bis hinunter zu 0,001 für OctaCDD und OctaCDF. Durch Multiplikation der analysierten Konzentrationen der einzelnen Kongenere mit dem entsprechenden TE-Faktor und anschließender Summenbildung erhält man den Gesamt-TEQ-Wert einer Probe. Die in den verschiedenen Regelwerken festgelegten Höchstgehalte beziehen sich immer auf den TEQ-Wert.

Für Emissionsproben war zunächst das Modell nach NATO/CCMS (I-TEQ) bestimmend. Entsprechend war der PCDD/F-Emissionsgrenzwert für Abfallverbrennungsanlagen auf 0,1 ng I-TEQ/m³ festgelegt. Mit Inkrafttreten der EU-Richtlinie 2010/75/EU und Umsetzung in der aktuellen 17. BImSchV wurden auch die dioxinähnlichen PCBs in die Beurteilung von Emissionen aufgenommen. Da nach NATO/CCMS keine TE-Faktoren für PCBs fest-

gelegt wurden, wurde deshalb gleichzeitig zum TEF-Modell der WHO in der aktuellsten Fassung aus dem Jahr 2005 gewechselt.

POLYCHLORIERTE BIPHENYLE (PCB)

Im Gegensatz zu den Dioxinen wurden PCB großtechnisch hergestellt und fanden unter anderem Verwendung als Kondensator- und Hydrauliköle sowie in Dichtungsmassen. Es handelt sich um eine Substanzklasse von insgesamt 209 Kongeneren.

PCBs die in 2-, 2'-, 6'- und 6'-Stellung maximal ein Chloratom enthalten, besitzen die Möglichkeit einer planaren Anordnung und sind dadurch in ihrer Struktur und Wirkung den Dioxinen ähnlich. Es handelt sich um insgesamt 12 Kongenere, die als dioxin-ähnliche PCB (dioxin-like, abgekürzt dl-PCB) oder WHO-PCB bezeichnet werden. Für die PCBs hat sich international die Nomenklatur nach Ballschmiter durchgesetzt, bei der alle 209 Kongenere durchnummeriert werden. So wird als Beispiel das 3,3',4,4',5-PenatCB, das PCB mit der höchsten Toxizität, als PCB 126 bezeichnet. Für diese PCB wurden entsprechend den Dioxinen Toxizitätsfaktoren von der WHO festgelegt.

ANALYSE VON EMISSIONSPROBEN

In der EN1948 sind die verschiedenen Schritte der Analyse von der Probenahme bis zur Auswertung festgelegt.

- DIN EN 1948-1: Probenahme von PCDD/PCDF
- DIN EN 1948-2: Extraktion und Reinigung von PCDD/PCDF
- DIN EN 1948-3: Identifizierung und Quantifizierung von PCDD/PCDF
- DIN EN 1948-4: Probenahme und Analyse dioxin-ähnlicher PCB
- DIN CEN/TS 1948-5: Langzeitprobenahme von PCDD/PCDF und PCB

Die Probenahme erfolgt direkt in allen rauchgasführenden Anlagenteilen unter Verwendung von Filtern, Adsorptionsmaterial wie Polyurethanschäume oder einem organischem Kunstharz mit sehr

Autoren: Dipl.-Ing. Wolfgang Steeg, Abteilungsleiter Umweltanalytik, Dr. Dieter Stegemann, Analytical Service Manager; beide Eurofins GfA Lab Service GmbH, Hamburg



02



01 Blick in den Raum, in dem die Dioxinmessung mittels HRMS-Messgeräte erfolgt

02 Mit diesen Messgeräten wird die Soxhlet-Extraktion der Emissionsproben durchgeführt



„EUROFINS GfA LAB SERVICE BIETET SEINE ANALYTIK IN VIELEN WEITEREN MATRICES WIE WASSER UND LEBENS-MITTELN AN, ZUSÄTZLICH IST SIE VON WEITEREN PERSISTENTEN ORGANISCHEN VERBINDUNGEN MÖGLICH.“

Dr. Dieter Stegemann, Analytical Service Manager,
Eurofins GfA Lab Service GmbH

großer innerer Oberfläche (XAD2). Dadurch werden alle partikelgebundenen und gasförmigen Dioxine und PCBs erfasst. Zusätzlich fällt in der Regel Kondensat und Spüllösung an.

Nach der Vorbereitung der unterschiedlichen Probenanteile müssen diese gemeinsam mindestens 20 Stunden extrahiert werden. Vor der Extraktion wird der Extraktionsstandard hinzugefügt. Das erhaltene Extrakt wird eingengt. Da dieser Extrakt noch viele störende Verbindungen enthält, muss er nachfolgend noch gereinigt werden.

Die Reinigung des Extraktes erfolgt säulenchromatografisch. Dabei werden die störenden Matrixkomponenten in der Regel vollständig entfernt und die Dioxin- und PCB-Fractionen werden getrennt. Nach der Reinigung wird der erhaltene Extrakt am Rotationsverdampfer und anschließend im Stickstoffstrom auf ca. 25 µl eingengt. Zur Kontrolle der Qualität der Extraktion und des Clean-Ups werden als letzten Schritt die Wiederfindungsstandards zugegeben und die Lösung danach gemessen. Die 6–10 m³ Luft befinden sich am Ende in 25 µl Toluol.

IDENTIFIZIERUNG UND QUANTIFIZIERUNG

Grundlage des Verfahrens ist die hochauflösende Gaschromatografie/hochauflösende Massenspektroskopie HRGC/HRMS in Verbindung mit der Isotopenverdünnungsmethode.

Isotope sind chemische Elemente gleicher Ordnungszahl, aber unterschiedlicher Anzahl Neutronen im Atomkern und dementsprechend unterschiedlicher Massen. Vom Kohlenstoff sind die Isotope 12C (Häufigkeit 98,9 %) und 13C (Häufigkeit 1,2 %) stabil. Die Isotopenverdünnungsmethode beruht darauf, dass der zu untersuchenden Probe isotopenmarkierte Verbindungen der zu untersuchenden Substanz zugesetzt werden. In der Dioxinanalytik werden 13C-markierte PCDD/F eingesetzt. Da die isotopenmarkierten Varianten sich chemisch nicht von den unmarkierten unterscheiden, erfolgen Verluste von nativen und 13C-markierten während der Analyse in gleichem Maße.

Mithilfe der hochauflösenden Gaschromatografie unter Verwendung von Kapillarsäulen werden die einzelnen PCDD/F-Kongeneren voneinander getrennt und anschließend im hochauflösenden Massenspektrometer analysiert. In der Ionenquelle des Massenspektrometers werden die PCDD/F mittels Elektronenstoßionisation ionisiert, beschleunigt, im Magnetfeld entsprechend dem Masse-zu-Ladungs-Verhältnisses abgelenkt und im Detektor erfasst. Es werden je Kongener zwei Massen gemessen, sowohl für das native als auch für das entsprechende 13C-markierte Kongener. Die 13C-markierten Standards besitzen aufgrund des Austausches aller zwölf 12C-Atome durch 13C-Atome eine um zwölf Einheiten erhöhte Masse und sind deshalb im Massenspektrum gut zu unterscheiden. Zur Überprüfung der Probenahme wurde dem Material vor der Probenahme 13C-markierte Standards zugesetzt. Deren Wiederfindungsraten werden bei der Quantifizierung bestimmt. Die Analytik der PCB erfolgt analog der Dioxin-Analytik unter Verwendung von 13C-markierten PCB-Standards.

www.eurofins.de