

Probenahme und Analytik von Dioxinen, PCB, PAH und verwandten Verbindungen

Roland Haag

1.	Polychlorierte Dibenzodioxine und Dibenzofurane (PCDD/F)	540
2.	Polychlorierte Biphenyle (PCB)	550
3.	Polycyclische aromatische Kohlenwasserstoffe (PAK).....	552
4.	Polybromierte Dibenzodioxine und Dibenzofurane und gemischthalogenierte Dioxine und Furane, S-analoge Verbindungen	552
5.	Literatur	553
6.	Relevante Normen.....	553

Die polychlorierten Dibenzo-p-dioxine und Dibenzofurane, gemeinhin als *Dioxine* bekannt, sind die bekanntesten Vertreter anthropogener hochtoxischer Stoffe, die schon in Spuren- und Ultraspurenbereichen umwelt- und gesundheitsrelevante Effekte hervorrufen.

Aufgrund ähnlicher chemischer, physikalischer und toxikologischer Eigenschaften sind einige weitere Stoffe bzw. Stoffklassen nach der Stockholm-Konvention als *persistant organic pollutants* (POP, persistente organische Schadstoffe) eingestuft.

In diesem Beitrag wird auf einige ausgewählte Vertreter eingegangen, die in Emissionen über das Abgas gemeinsam mit den Dioxinen auftreten und messtechnisch und analytisch gemeinsam erfasst werden können.

Es sind dies die Stoffklassen der polycyclischen aromatischen Kohlenwasserstoffe (PAH) und die polychlorierten Biphenyle (PCB), die nach der Verordnung Nr. 850/2004 (EG) als drei von sechzehn Substanzgruppen verboten und der vorsorglichen Emissionsminderung unterworfen sind.

Diese Stoffe gelangen u.a. über den Abgaspfad aus einer Vielzahl verschiedener Quellen in die Umwelt. Dieser Eintrag ist durch geeignete technische Maßnahmen nach dem Stand der Technik zu minimieren (Bestverfügbare Technologie, BVT) und/oder durch die Festlegung von Grenzwerten für verschiedene Anlagentypen reglementiert.

Die gemeinsame Problematik für die sichere Bestimmung dieser Stoffgruppen ergibt sich aus der toxikologischen Relevanz, so dass schon Spuren- bzw. Ultraspurenkonzentrationen sicher bestimmt werden müssen. Aufgrund der geringen

Konzentrationen und der Vielzahl der Verbindungen ist eine kontinuierliche Messung vor Ort an den industriellen Anlagen nicht möglich. Es erfolgt daher eine repräsentative Probenahme vor Ort und eine Analyse im Labor.

Die Vorgehensweise wird am Beispiel Dioxine explizit erklärt.

Die vergleichbare Überprüfung der Einhaltung der Grenzwerte durch verschiedene Messinstitute ist durch die Einführung der europäischen Normen für die Probenahme und Analyse gewährleistet.

1. Polychlorierte Dibenzodioxine und Dibenzofurane (PCDD/F)

Allgemeines

Die *Dioxine* sind chemisch gesehen zwei nah verwandte Stoffklassen chlorierter aromatischer Verbindungen. Es sind 75 Kongenere der polychlorierten Dibenzodioxine (PCDD) und 135 Kongenere der polychlorierten Dibenzofurane (PCDF) bekannt.

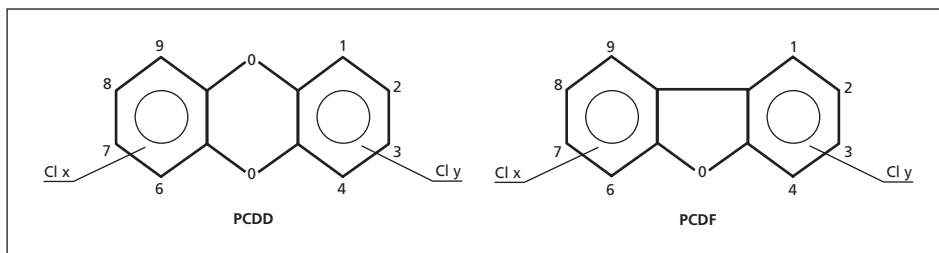


Bild 1: Strukturformeln der PCDD/F

Die Stoffklasse der *Dioxine* ist chemisch sehr stabil und wurde nie zu einem bestimmten Zweck gezielt hergestellt. Trotzdem ist ihr ubiquitäres Vorkommen in der Umwelt als anthropogen zu bezeichnen.

Es sind zwei Hauptentstehungspfade zu betrachten:

- **chemische Produktion**

Dioxine entstehen bzw. entstanden als Nebenprodukte bei der Herstellung bestimmter Chemikalien (Chlorphenole, PCB usw.) oder chemischer Prozesse (Chloralkalielektrolyse, Chlorbleiche usw.) und gelangten mit dem Produkt oder Abfällen in die Umwelt.

- **thermische Prozesse**

Dioxine entstehen als Nebenprodukte bei jedem thermischen Prozess.

Es sind grundsätzlich drei Entstehungswege möglich, die anlagenspezifisch auch parallel ablaufen können:

- * im Verbrennungsgut enthaltene Dioxine werden nicht zerstört,
- * Dioxine entstehen aus Precursern (z.B. PCB, Chlorphenole),
- * De-Novo-Synthese in den Abkühlzonen.

Risikobewertung

Zur toxikologischen Bewertung des Dioxingehalts einer Probe wurde schon in den 80er Jahren das Prinzip der Toxizitätsäquivalente eingeführt. Das bisher auch international meist angewandte Berechnungsmodell ist das Modell nach NATO/CCMS aus 1988, auch als **internationales Toxizitätsäquivalent (I-TEQ)** bekannt.

Die Weltgesundheitsorganisation (WHO) leitete aus der Auswertung neuer toxikologischer Untersuchungen in 1997 leicht modifizierte neue TE-Faktoren ab.

Beim Dioxinkongress 2006 in Oslo wurden die neuesten Forschungsergebnisse aus dem Bereich der Toxikologie vorgestellt. Einige der TE-Faktoren wurden entsprechend der Re-Evaluierung durch die WHO angepasst (Tabelle 1).

Tabelle 1: Toxizitätsäquivalenzfaktoren nach NATO/CCMS (1988) bzw. WHO

PCDD-Kongenerere	I-TEF	TE nach WHO (1997)	TE nach WHO (2006)
2,3,7,8-TetraCDD	1	1	1
1,2,3,7,8-PentaCDD	0,5	1	1
1,2,3,4,7,8-HexaCDD	0,1	0,1	0,1
1,2,3,6,7,8-HexaCDD	0,1	0,1	0,1
1,2,3,7,8,9-HexaCDD	0,1	0,1	0,1
1,2,3,4,7,8,9-HeptaCDD	0,01	0,01	0,01
OctaCDD	0,001	0,0001	0,0003
PCDF-Kongenerere			
2,3,7,8-TetraCDF	0,1	0,1	0,1
1,2,3,7,8-PentaCDF	0,05	0,05	0,03
2,3,4,7,8-PentaCDF	0,5	0,5	0,3
1,2,3,4,7,8-HexaCDF	0,1	0,1	0,1
1,2,3,6,7,8-HexaCDF	0,1	0,1	0,1
1,2,3,7,8,9-HexaCDF	0,1	0,1	0,1
2,3,4,6,7,8-HexaCDF	0,1	0,1	0,1
1,2,3,4,6,7,8-HeptaCDF	0,01	0,01	0,01
1,2,3,4,7,8,9-HeptaCDF	0,01	0,01	0,01
OctaCDF	0,001	0,0001	0,0003

Zur Bestimmung des Gesamt-Dioxin-Gehalts in einer Probe ist daher die isomerspezifische Analyse von siebzehn Kongeneren, den so genannten **2,3,7,8-substituierten Kongeneren**, durchzuführen. Diese sind aufgrund ihrer Struktur toxikologisch relevant.

Die internationalen Toxizitätsäquivalenzfaktoren (I-TEF) sind auch in den deutschen Regelwerken zur Grenzwertfestlegung (z.B. 13., 17., 30. BImSchV, AbfKlärV) als Grundlage zur Bewertung festgelegt.

Die TE-Werte nach WHO sind nach der europäischen Gesetzgebung für Lebensmittel und Futtermittel heranzuziehen.

Der internationale Toxizitäts-Äquivalenzwert *I-TEQ* bzw. der *TE-Wert nach WHO* einer Probe ergibt sich durch die Multiplikation der analytisch ermittelten Konzentrationen der einzelnen Kongenere mit dem entsprechenden TE-Faktor und Addition der einzelnen Summanden.

So erhält man den toxikologisch gewichteten *Gesamt-Dioxin-Gehalt = der TE-Wert* in einer Probe nach dem entsprechenden Berechnungsmodell.

Zur Vergleichbarkeit von Werten ist immer das Berechnungsmodell mit anzugeben.

Die TE-Werte, ausgedrückt in verschiedenen Modellen unterscheiden sich meist nur unwesentlich.

Rechtliche Grundlagen

Durch die Einführung rechtlicher Vorgaben der EU (Richtlinien 94/67/EG und 2000/76/EG) oder nationaler Gesetze (17. BImSchV, 1990) wurde ein Grenzwert von 0,1 ng I-TEQ/m³ für Abfallverbrennungsanlagen festgeschrieben.

Zur sicheren und vergleichbaren Überprüfung mussten so verbindliche Messnormen erarbeitet werden.

Da keine validierten Messmethoden in diesem Konzentrationsbereich vorlagen, wurde 1992 im Rahmen von CEN eine Arbeitsgruppe *Dioxine* eingerichtet, die siebzehn mehr oder weniger unterschiedliche Verfahren der europäischen Länder als Basis für ihre Arbeit vorfand.

Die Messungen erfolgten in Deutschland in den 90er Jahren nach den Entwürfen der VDI Richtlinienreihe 3499, die auch weitgehend in die europäischen Normen übernommen wurden.

Tabelle 2: Stand der Normung

Norm	Inhalt	Status
DIN EN 1948 Blatt 1	Probenahme PCDD/F	Weißdruck 2006
DIN EN 1948 Blatt 2	Extraktion und Reinigung PCDD/F	Weißdruck 2006
DIN EN 1948 Blatt 3	Identifizierung und Quantifizierung PCDD/F	Weißdruck 2006
DIN EN 1948 Blatt 4	Bestimmung der Massenkonzentration von PCDD/F und dioxinähnlichen PCB	Entwurf, Weißdruck 2010
DIN EN 1948 Blatt 5	Langzeitprobenahme von PCDD/F und PCB	Vorentwurf

Probenahme der PCDD/F nach DIN EN 1948 Blatt 1

Das Messverfahren zur Bestimmung von Stoffen in Abgasen besteht aus folgenden Schritten:

- Messplanung,
- Probenahme,
- Analytik,
- Berichterstattung.

Bei der Messplanung werden in Abstimmung mit den Behörden die Messaufgabe und die Methode definiert und in Abstimmung mit dem Anlagenbetreiber die Messstellen und Termine festgelegt.

Die Probenahme der PCDD/F nach 17. BImSchV erfolgt an drei aufeinanderfolgenden Tagen im Normalbetrieb. Je Messung wird das Abgas etwa sechs Stunden beprobt.

Es wurden in den Normen drei Verfahrensprinzipien für die Probenahme ausgewählt:

- Filter/Kühlermethode,
- Verdünnungsmethode,
- gekühltes-Absaugrohr-Methode.

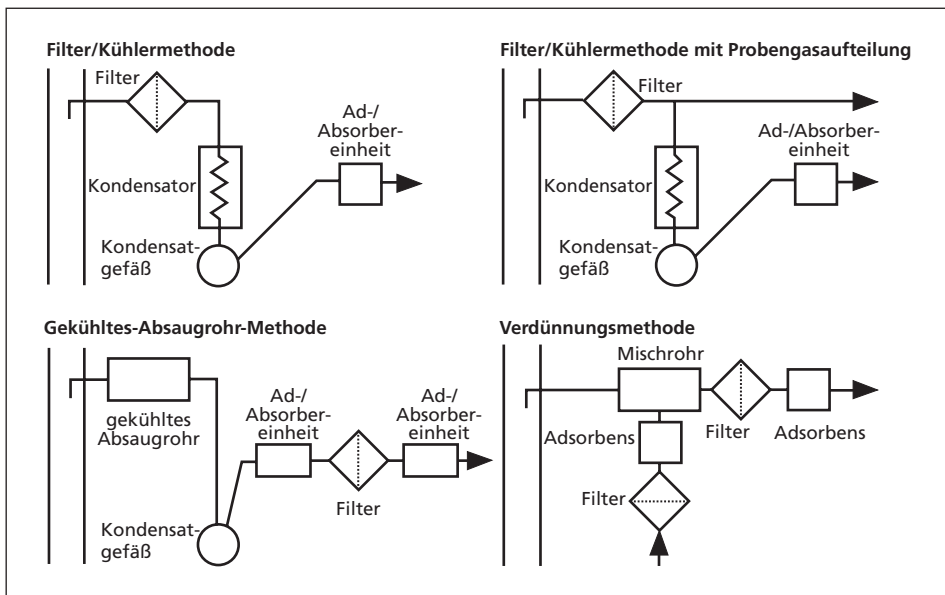


Bild 2: Prinzip der Probenahmeverfahren

Alle Probenahmemethoden arbeiten extraktiv und stellen sicher, dass während der Probenahme keine Dioxine gebildet und die Dioxine quantitativ erfasst werden.

Die Vergleichbarkeit der Methoden wurde durch umfangreiche Validierungsmessungen nachgewiesen. Die Daten sind in den Normen ausführlich dargestellt.

Um eine repräsentative Probe zu gewinnen, muss die Entnahme unter isokinetischen Bedingungen aus dem Abgaskanal erfolgen.

Die Probenahmeapparatur wird vor der Probenahme mit ^{13}C -markierten Dioxinstandards (Probenahmestandard) versetzt, um eine Aussage über die Qualität der Messung (Wiederfindung) zu ermöglichen.

Die Richtlinie gibt den Rahmen für die konstruktive Ausführung der Probenahmeapparatur vor und legt Qualitätskontrollanforderungen für das gesamte Verfahren fest.

Im Anhang B der Richtlinie sind geprüfte Ausführungsbeispiele detailliert beschrieben.

Beschreibung der Verfahren

Filter/Kühlermethode

Das Filter zur Abscheidung des Staubs wird hinter der Sonde (im Abgaskanal) oder hinter dem Absaugrohr (außerhalb des Abgaskanals) angebracht. Die Temperatur ist unter 125 °C aber oberhalb der Taupunkttemperatur des Wassers zu halten. Das Probengas wird in einem Kühler auf Temperaturen < 20 °C abgekühlt. Die gasförmigen und aerosolförmigen Anteile der PCDD/F werden in Impingern und/oder Feststoffadsorbentien abgeschieden.

Eine Variante arbeitet mit einer Teilung des Abgasstroms.

Verdünnungsmethode

Das Probengas wird über eine beheizte Sonde aus dem Kanal abgesaugt. In einem Mischrohr wird durch Zuführen von getrockneter, gefilterter und gekühlter Luft das Probengas sehr schnell auf Temperaturen unter 40 °C abgekühlt. Hierdurch wird der Wassertaupunkt nicht unterschritten und es fällt kein Kondensat an. Nach der definierten Verdünnung wird das Probengas über einen Filter geleitet, um die partikelgebundenen PCDD/F abzuscheiden. Die gasförmigen PCDD/F werden durch ein Feststoffadsorbens abgeschieden.

Gekühltes-Absaugrohr-Methode

Das Probengas wird im wassergekühlten Absaugrohr auf Temperaturen unter 20 °C gekühlt.

Das Kondensat wird in einem Kondensatkolben gesammelt.

Die gas- und aerosolförmigen PCDD/F werden in Impingern und/oder Feststoffadsorbentien gesammelt.

Vor dem letzten Adsorbens muss sich ein Filter befinden.

Mindestanforderungen an die Probenahme

- Das Probengas muss über ein Filter mit einer Mindestrückhalteeffektivität von 99,5 %, bezogen auf ein Prüfaerosol mit einer maximalen Häufigkeitsverteilung bei einem Partikeldurchmesser von 0,3 µm geleitet werden.
- Eine Adsorptionsstufe zur Sammlung gasförmiger PCDD/F ist Bestandteil der Apparatur. Die Effektivität muss mindestens neunzig Prozent betragen. Nachweis in separater Validierungsprüfung.
- Eine Kontrollblindwertprobe ist vor jeder Probenahmeserie zu ziehen. Der Kontrollblindwert darf zehn Prozent des Grenzwertes nicht überschreiten.

- Die maximale Probenahmezeit beträgt 8 Stunden.
- Die Probenahmeapparatur wird in den Kompartimenten mit $^{13}\text{C}_{12}$ -markierten Probenahmestandards dotiert, in denen der Hauptteil der PCDD/F gesammelt wird.
- Eine Dichtigkeitsprüfung ist vor und nach jeder Probenahme durchzuführen.
- Die isokinetische Probenahme erfolgt nach ISO 9096 an repräsentativen Probenahmepunkten.
- Die Wiederfindungsrate der Probenahmestandards muss größer als fünfzig Prozent sein.

Zusätzliche Anforderungen an die Filter/Kühlermethode

- Das Partikelfilter muss unter 125 °C, aber oberhalb des Taupunktes betrieben werden.
- Die Temperatur nach dem Kühler darf höchstens 20 °C betragen.

Zusätzliche Anforderungen an die Verdünnungsmethode

- Das Filter ist unter 40 °C zu kühlen, ohne dass Kondensation eintritt.
- Die Verdünnungsluft muss über eine Filter/Adsorbensstufe gereinigt werden, die nach jeder Messung ersetzt und aufbewahrt werden muss. Übersteigt der Messwert den Grenzwert, muss diese analysiert werden.
- Bei der Kontrollblindwertprobe muss die Kontrolladsorptionsstufe für die Verdünnungsluft einbezogen werden.

Zusätzliche Anforderungen an die Gekühltes-Absaugrohr-Methode

- Die Temperatur nach dem gekühlten Absaugrohr darf höchstens 20 °C betragen.
- Das Filter befindet sich vor der letzten Ab-/Adsorptionsstufe.

Die diskontinuierliche Probenahme der PCDD/F an Abgasen erfordert immer einen Transfer in das Labor, das die analytische Bestimmung durchführt. Es darf dabei keine chemische Veränderung erfolgen und die zu untersuchenden Komponenten dürfen sich weder verflüchtigen noch darf eine Kontamination erfolgen.

Die Probenahmekompartimente einer Dioxinprobenahme werden in speziellen Transportbehältern (Braunglasflaschen) kühl und dunkel aufbewahrt und schnellstmöglich ins Labor transportiert.

Analytik der PCDD/F nach DIN EN 1948 Blatt 2 und 3

Die analytische Untersuchung der PCDD/F in Abgasproben gliedert sich in folgende Einzelschritte, für die in der Norm Ausführungsbeispiele angegeben sind.

- Extraktion,
- Reinigung,
- Identifizierung,
- Quantifizierung.

Prinzip der Analyse

Die Probe wird vor der Extraktion mit ^{13}C -markierten internen Extraktionsstandards versetzt und die vereinigten Extrakte mit chromatographischen Methoden aufgereinigt.

Die Identifizierung wird gaschromatographisch mit geeigneten Trennsäulen durchgeführt, als Detektor kommen Massenspektrometer zur Verwendung.

Die Quantifizierung erfolgt nach der Isotopenverdünnungsmethode.

Tabelle 3: Anwendung isotopenmarkierter PCDD/F-Standards nach EN 1948

Probenahmestandards:	$^{13}\text{C}_{12}$ -1,2,3,7,8-PentaCDF $^{13}\text{C}_{12}$ -1,2,3,7,8,9-HexaCDF $^{13}\text{C}_{12}$ -1,2,3,4,7,8,9-HeptaCDF
Extraktionsstandards: PCDD	$^{13}\text{C}_{12}$ -2,3,7,8-TetraCDD $^{13}\text{C}_{12}$ -1,2,3,7,8-PentaCDD $^{13}\text{C}_{12}$ -1,2,3,4,7,8-HexaCDD $^{13}\text{C}_{12}$ -1,2,3,6,7,8-HexaCDD $^{13}\text{C}_{12}$ -1,2,3,4,6,7,8-HeptaCDD $^{13}\text{C}_{12}$ -OctaCDD
PCDF	$^{13}\text{C}_{12}$ -2,3,7,8-TetraCDF $^{13}\text{C}_{12}$ -2,3,4,7,8-PentaCDF $^{13}\text{C}_{12}$ -1,2,3,4,7,8-HexaCDF $^{13}\text{C}_{12}$ -1,2,3,6,7,8-HexaCDF $^{13}\text{C}_{12}$ -2,3,4,6,7,8-HexaCDF $^{13}\text{C}_{12}$ -1,2,3,4,6,7,8-HeptaCDF $^{13}\text{C}_{12}$ -OctaCDF
Spritzenstandards:	$^{13}\text{C}_{12}$ -1,2,3,4-TetraCDD $^{13}\text{C}_{12}$ -1,2,3,7,8,9-HexaCDD

Extraktion

Bei der als Beispiel herangezogenen Probenahmemethode **Gekühltes-Absaugrohr-Methode** fallen verschiedene Probenahmekompartimente an, die PCDD/F enthalten. Diese werden mit den Extraktionsstandards versetzt und extrahiert.

Tabelle 4: Probenahmekompartimente und zugeordnete Extraktionsverfahren

Probenahmekompartiment	Extraktionsverfahren
Glassonde	Zerschneiden, Extraktion im Soxhlet
Kondensat	Abfiltrieren Staub: Ansäuern, Extraktion mit Sonde im Soxhlet Wasserphase: flüssig/flüssig-Extraktion
XAD/PU-Adsorbens	Extraktion im Soxhlet
Planfilter	Extraktion im Soxhlet

Die Extrakte werden vereinigt und flüssigchromatographisch aufgereinigt.

Über die Extraktionsausbeute der tatsächlich in der Probe vorhandenen Dioxine lässt sich auch bei der Verwendung interner Standardverbindungen keine absolute, sondern nur eine relative Aussage machen, da der *wahre* Wert der in der Probe vorhandenen Analyte nicht bekannt ist.

Reinigung

Die Reinigung der Extrakte erfüllt folgende Aufgaben:

- Abtrennung der Matrix,
- Aufkonzentrierung der PCDD/F (etwa 1 l Rohextrakt, Endvolumen etwa 20 µl).

Diese Aufgabe wird im Institut der TÜV SÜD Industrie Service GmbH durch die Anwendung einer validierten Methode mit der Kombination von zwei säulenchromatographischen Methoden bei fast allen Emissionsproben erfolgreich bewältigt und ist als *Hagenmaier-Methode* bekannt.

- Mehrschichtenkieselgelsäule Vorreinigung
- Aluminiumoxidsäule Fraktionierung PCB <-> PCDD/F

Es sind eine Vielzahl weiterer validierter chromatographischer Methoden beschrieben, die bei einer qualifizierten Anwendung ebenfalls eine erfolgreiche Aufreinigung erlauben.

Es ist stets zu beachten, dass keine selektiven Verluste einzelner Kongenere auftreten.

Dies kann z.B. bei der Fraktionierung an der Aluminiumoxidsäule vorkommen, wenn die Aktivität des Adsorbens nicht kontrolliert wird.

Nach der Aufreinigung erfolgt die Reduzierung des Volumens am Rotationsverdampfer mit Vakuumkontrolle und die Überführung in Probengläschen.

Das Volumen wird im Stickstoffstrom auf etwa 50 µl reduziert und die Spritzenstandards zugesetzt.

Aus Endvolumina von etwa 10 bis 50 µl werden je nach Injektionssystem ein Aliquot der Proben von 1 bis 5 µl analysiert.

Identifizierung und Quantifizierung

Die Stoffklassen der PCDD und der PCDF bestehen aus insgesamt 210 Kongeneren.

Aufgrund der toxikologischen Eigenschaften werden die Homologengruppen der Tetra- bis OctaCDD/F analytisch bestimmt, wobei das Hauptaugenmerk in der Identifizierung und Quantifizierung der **siebzehn Kongenere mit 2,3,7,8-Substitution** liegt.

Die Quantifizierung erfolgt nach der Isotopenverdünnungsmethode mittels hochauflösender Gaschromatographie gekoppelt mit hochauflösender Massenspektrometrie. Das Massenspektrometer wird mit Standardverbindungen kalibriert und die Auswertung erfolgt durch Flächen- oder Höhenvergleich der nativen PCDD/F mit den internen Standards.

QM-Anforderungen für die Identifizierung und die Quantifizierung

Alle tetra- bis octachlorierten Dioxine (49 Kongenere) und Furane (87 Kongenere) werden als Homologensummen quantifiziert.

Derzeit gibt es keine GC-Kapillarsäule, die in der Lage ist, alle 2,3,7,8-chlor-substituierten Kongeneren von allen nicht-2,3,7,8-chlorsubstituierten Kongeneren zu trennen. Eine vollständige Trennung lässt sich durch Mehrfachanalyse der Probe mit verschiedenen Säulen unterschiedlicher Art (Polarität) erreichen.

Zur Vermeidung arbeits- und kostenaufwendiger Laborverfahren wird ein Ergebnis als gültig angenommen, wenn der Beitrag der nichttoxischen, coeluiierenden Kongenere zum ermittelten Gesamt-I-TEQ weniger als 5 % beträgt.

Diese Forderungen werden z.B. von einer DB-Dioxin-Trennsäule erfüllt, die die Analyse aller PCDD/F in einem Analysenlauf erlaubt.

Das Massenspektrometer arbeitet im Single-Ion-Detektions-Modus (SIM), d.h. es registriert pro Homologengruppe mindestens zwei Massen des Molekül-Isotopen-Clusters sowohl für die nativen Kongenere als auch für die ^{13}C -markierten Standardverbindungen.

Die Identifizierung erfolgt nach folgenden Kriterien:

- exakte Masse

Die Ionen werden mit einer Auflösung des Massenspektrometers von mindestens 10.000 detektiert.

- Retentionszeit

Die Retentionszeit eines nativen 2,3,7,8-chlorsubstituierten Isomers (Cl_4 - bis Cl_6 -Isomere) muss innerhalb eines Zeitfensters von +3 und 0 Sekunden bezogen auf die Retentionszeit des entsprechenden $^{13}\text{C}_{12}$ -markierten Isomers liegen.

Bei den Hepta- und OctaCDD/F sind Abweichungen von +3 bis zu -2 Sekunden zu tolerieren.

- Isotopenverhältnisse

Das Isotopenverhältnis der detektierten Massen darf vom theoretischen Wert um nicht mehr als zwanzig Prozent abweichen.

- Signal/Rausch-Verhältnis

Das Signal/Rausch-Verhältnis der Rohdaten muss mindestens 3/1 für das zur Quantifizierung verwendete Signal betragen → Nachweisgrenze

Das Signal/Rausch-Verhältnis der Rohdaten muss mindestens 10/1 für das zur Quantifizierung verwendete Signal betragen → Bestimmungsgrenze

- Wiederfindungsraten

Für die **Extraktionsstandards** sind folgende Forderungen zu erfüllen.

Die Wiederfindungsraten müssen mindestens

- * 50 % bis 130 % für die tetra- bis hexachlorierten Verbindungen,
 - * 40 % bis 130 % für die hepta- bis octachlorierten Verbindungen
- betragen.

Die Wiederfindungsraten der **Probenahmestandards** müssen minimal fünfzig Prozent für jedes Kongener betragen.

Die Wiederfindungsraten der Extraktions- und der Probenahmestandards werden bei der Berechnung des Ergebnisses nicht berücksichtigt.

Sie sind ein wesentliches Qualitätsmerkmal des Gesamtverfahrens.

- Nachweisgrenzen (limit of detection, LOD)

Die EN 1948 gibt folgende Vorgaben an die einzuhaltenden Nachweisgrenzen in Abhängigkeit von den I-TEF vor:

$$\text{LOD} \leq \frac{0,5}{\text{I-TEF}} \quad \text{in pg/m}^3$$

Beispiel:

Das 2,3,7,8-TCDD hat einen I-TE-Faktor von 1, es ist also ein LOD von 0,5 pg/m³ einzuhalten. Bei einer Emissionsprobe mit einem abgesaugten Teilvolumen von 10 m³ wird ein Zehntel der Probe analysiert. Es ist daher eine absolute Nachweisgrenze des Analysengeräts von 0,5 pg erforderlich.

Nach der 17. BImSchV sind die Nachweisgrenzen aller Kongenere mit 0,005 ng/m³ festgelegt.

- Kalibrierung

Eine Kalibrierung des Gesamtverfahrens ist nicht möglich, da keine Prüfgase/Prüfaerosole für PCDD/F vorliegen.

Die Richtigkeit des Analysenverfahrens wird überprüft durch:

- * Teilnahme an Ringversuchen,
- * Analyse von Referenzmaterialien,
- * interne und externe Überprüfung der Standardlösungen.

- Störungen

Störungen können durch Komponenten erfolgen, die ähnliche chemische und physikalische Eigenschaften aufweisen. Die Probenaufbereitung trennt zwar die am häufigsten vorkommenden Stoffe gut ab, jedoch können einige Polychlorbiphenyle, Polychlor-naphthaline und insbesondere Methoxy-chlorbiphenyle, -chlornaphthaline, -chlordiphenylether, sowie Chlordiphenylether, Chlorbenzylphenylether, Brom-biphenylether, gemischte Brom-chlor-dibenzodioxine/-furane und andere nur schwierig abgetrennt werden.

- Vergleichbarkeit, Messunsicherheit, Verlässlichkeit

Die Diskussion um die Vergleichbarkeit von Mess- und Analyseergebnissen ist weiterhin aktuell.

Aus zwanzig Jahren Erfahrung im Bereich der organischen Ultra-Spurenanalytik lässt sich sagen, dass gut geschultes Personal mit einer guten Geräteausstattung unter Anwendung intensiver Qualitätssicherung und mit entsprechender Erfahrung stets belastbare Ergebnisse erzeugt.

Hergeleitet aus den verschiedensten Ansätzen sind für die Bestimmung von PCDD/F in Abgasproben die in Tabelle 5 genannten Angaben zu machen.

Tabelle 5: Bestimmung von PCDD/F in Abgasproben

Konzentrationsbereich ng I-TEQ / m ³	Vertrauensbereich %
0,1 und größer	10 – 20
< 0,1 bis größer 0,005	20 – 40
< 0,005	50 – 100

Beispiel:

Vergleichsmessung MVA

Institut 1: 0,030 ng I-TEQ/m³

Institut 2: 0,0296 ng I-TEQ/m³

Standardabweichung: 1,43 %

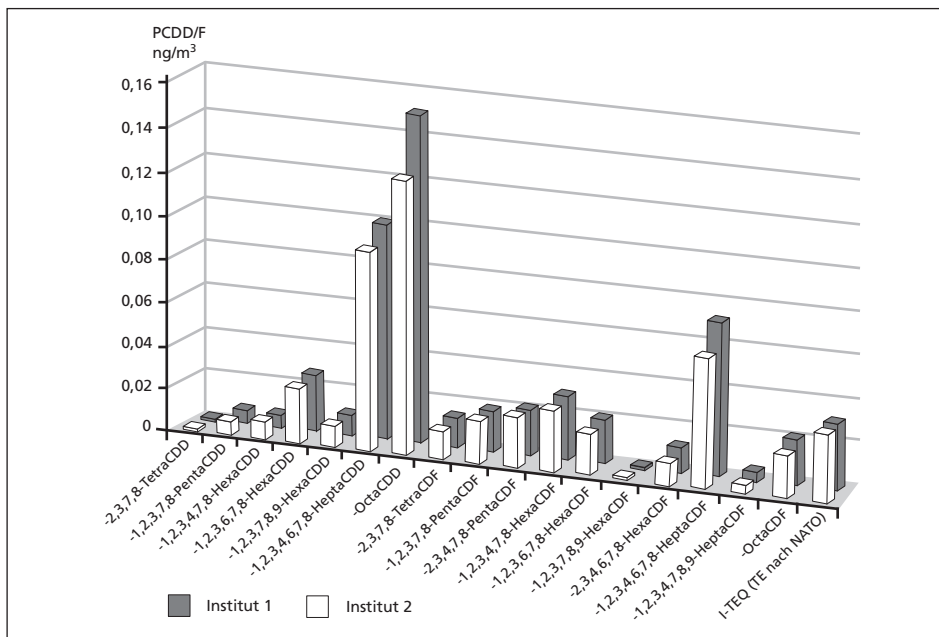


Bild 3: PCDD/F-Vergleichsmessung an einer Abfallverbrennungsanlage

2. Polychlorierte Biphenyle (PCB)

Polychlorierte Biphenyle können aufgrund der ähnlichen chemischen und physikalischen Eigenschaften zusammen mit den Dioxinen aus einer Emissionsprobenahme bestimmt werden.

Es gibt 209 verschiedene Strukturisomere, aufgrund der Struktur sind 12 Kongenere toxikologisch ähnlich wirksam wie die 2,3,7,8-substituierten Dioxine, die so genannten **dioxinähnlichen PCB** (siehe Tabelle 3).

Bei der Entwicklung der VDI-Richtlinienreihe 3499 waren die PCB in die Untersuchungen mit einbezogen, die Validierung des Verfahrens nach DIN EN 1948, Bl. 4 wurde in 2007 durchgeführt.

In einigen internationalen Normen war die Bestimmung der dioxinähnlichen PCB (z.B. JIS K 0311) analog der Dioxinanalytik schon bisher auch in Emissionsproben gefordert.

Nach EU-Recht ist in Lebens- und Futtermitteln auch der Gehalt an dioxinähnlichen PCB nach WHO 97 zu bestimmen. Es sind Grenzwerte für TE nach WHO (Dioxine), TE nach WHO (PCB) und TE nach WHO (Summe Dioxine + PCB) festgelegt.

Die Analytik erfolgt analog der Dioxinanalytik nach dem Prinzip der Isotopenverdünnungsmethode nach vorheriger Zugabe ¹³C-markierter interner Standards.

Die PCB fallen in der Vorfraktion der Aluminiumoxidsäule an und sind aus dieser Fraktion mit GC/HRMS direkt zu bestimmen.

Bei bestimmten Probenarten ist noch eine weitere Aufreinigung dieser Fraktion nötig, um durch Matrixabtrennung die Selektivität und die Nachweisempfindlichkeit zu verbessern.

Bestimmungsumfang

- sechs Leitkomponenten nach DIN 51527 (*nach Balschmiter*) (PCB 28, 52, 101, 138, 153, 180),
- Homologensummen Tri- bis DekacB,
- dioxinähnliche PCB, Bewertung nach WHO.

Tabelle 6: Dioxinähnliche PCB, TE-Faktoren nach WHO 1997 bzw. WHO 2006

Art	Kongener		TEF	TEF
	IUPAC-No	Struktur	WHO 1997	WHO 2006
Non-ortho	77	3,3',4,4'-TetraCB	0,000 1	0,000 1
	81	3,4,4',5'-TetraCB	0,000 1	0,000 3
	126	3,3',4,4',5-PentaCB	0,1	0,1
	169	3,3',4,4',5,5'-HexaCB	0,01	0,03
Mono-ortho	105	2,3,3',4,4'-PentaCB	0,000 1	0,000 03
	114	2,3,4,4',5-PentaCB	0,000 5	0,000 03
	118	2,3',4,4',5-PentaCB	0,000 1	0,000 03
	123	2',3,4,4',5-PentaCB	0,000 1	0,000 03
	156	2,3,3',4,4',5'-HexaCB	0,000 5	0,000 03
	157	2,3,3',4,4',5'-HexaCB	0,000 5	0,000 03
	167	2,3',4,4',5,5'-HexaCB	0,000 01	0,000 03
	189	2,3,3',4,4',5,5'-HeptaCB	0,000 1	0,000 03

3. Polycyclische aromatische Kohlenwasserstoffe (PAK)

Auch die polycyclischen aromatischen Kohlenwasserstoffe sind Produkte unvollständiger Verbrennung und sind daher in der Emission thermischer Anlagen von Relevanz.

Die Messung erfolgt nach der Verdünnungsmethode (VDI 3873) bzw. der gekühltes Absaugrohr-Methode (VDI 3874) analog den PCDD/F.

Es gibt bisher keine einheitliche Liste an PAK, die in Emissionsproben gemessen werden sollten. Oft werden die *16 PAK nach EPA 610* gemessen, was in der Emission aufgrund der sehr unterschiedlichen Flüchtigkeit nicht sinnvoll ist.

Nach TA Luft und 17. BImSchV ist heute **Benzo(a)pyren (BaP)** als Zielsubstanz der Stoffklasse der PAK festgelegt.

Dieser Stoff ist als krebserzeugend eingestuft.

Die Analytik erfolgt bevorzugt mittels GC/MS, kann aber auch mit GC/FID oder HPLC erfolgen.

4. Polybromierte Dibenzodioxine und Dibenzofurane und gemischthalogenierte Dioxine und Furane, S-analoge Verbindungen

Auch diese Verbindungen sollten in das Toxizitäts-Äquivalenz-Konzept mit einbezogen werden, da die Wirkung ähnlich der der rein chlorierten PCDD/F eingeschätzt wird. Allerdings sind die toxikologischen Untersuchungen bei weitem noch nicht so weit fortgeschritten. Mit steigendem Bromierungsgrad sinkt die Stabilität der Verbindungen (Zersetzung durch UV-Licht) in der Umwelt.

Die Methodik zur Bestimmung dieser Verbindungsklassen entspricht der PCDD/F-Analytik.

Diese Verbindungsklassen fallen bei der Aufreinigung in der *Dioxinfraktion* an und können in weiteren SIM-Analysen gezielt bestimmt werden. ¹³C-markierte Standards sind allerdings nur in geringem Umfang synthetisiert worden.

Der Aufwand für die Bestimmung ist jedoch sehr hoch, denn es sind theoretisch über 5.000 gemischthalogenierte PXDD/F-Kongeneren (X = Cl, Br) möglich.

Die Anzahl der bromierten Verbindungen und der S-analogen Dioxine und Furane entspricht der Anzahl der PCDD/F (jeweils 210 Isomere).

GC-Säulen zur isomerenspezifischen Analyse wurden bisher nicht entwickelt. Die Bestimmungen der Homologensummen werden an unpolaren GC-Säulen durchgeführt. Zur Analyse aller gemischthalogениerten Homologengruppen sind etwa zehn GC-Läufe nötig.

5. Literatur

zur Analytik von Dioxinen:

- [1] Hagenmaier, H.; Brunner, H.; Haag, R.; Kraft, M.; Lützke, K.: Problems associated with the measurement of PCDD and PCDF emissions from waste incineration plants. In: Waste Management and Research (1987), Nr. 5, S. 239
- [2] Hagenmaier, H.; Brunner, H.; Haag, R. et al.: Stand der Dioxin-Analytik. In: VDI Berichte (1987), Nr. 634, S. 61

zu TE-Modellen:

- [3] NATO/Community for the Challenges of the Modern Society. In: NATO/CCMS-report (1988), No. 176
- [4] van den Berg, M. et al.: Toxic Equivalency Factors (TEFs) for PCBs, PCDDs, PCDFs for humans and wildlife. Environ Health Persp, 106, 1998
- [5] van den Berg, M. et al.: Human and mammalian Toxic Equivalency Factors for Dioxins and Dioxinlike Compounds: The WHO 2005 re-evaluation. In: Toxicological Sciences 93 (2006), S. 223-241

6. Relevante Normen

zu PCDD/F:

- VDI 3499, Blätter 1 – 3 (2003 – 2004)
- DIN EN 1948, Blätter 1 – 3 (2006-06)
- JIS K 0311 (1999)
- US EPA 1613 (1994)

zu PCB:

- VDI 2464 (2009)
- E DIN EN 1948, Bl. 4 (2009)

zu PAK:

- VDI 3873 (1992)
- VDI 3874 (2006)
- E DIN ISO 11338-2 (1999)

Die Deutsche Bibliothek – CIP-Einheitsaufnahme

Immissionsschutz, Band 1

– **Planung, Genehmigung und Betrieb von Anlagen** –

Karl J. Thomé-Kozmiensky, Michael Hoppenberg

– Neuruppin: TK Verlag Karl Thomé-Kozmiensky, 2010

ISBN 978-3-935317-59-7

ISBN 978-3-935317-59-7 TK Verlag Karl Thomé-Kozmiensky

Copyright: Professor Dr.-Ing. habil. Dr. h. c. Karl J. Thomé-Kozmiensky

Alle Rechte vorbehalten

Verlag: TK Verlag Karl Thomé-Kozmiensky • Neuruppin 2010

Redaktion und Lektorat: Professor Dr.-Ing. habil. Dr. h. c. Karl J. Thomé-Kozmiensky,

Dipl.-Ing. Ernst Thomé, Elisabeth Thomé-Kozmiensky, M.Sc. und Dr.-Ing. Stephanie Thiel

Erfassung und Layout: Nicole Bäker, Janin Burbott, Petra Dittmann, GINETTE Teske

Druck: Mediengruppe Universal Grafische Betriebe München GmbH, München

Foto auf dem Buchdeckel: Nicole Bäker, Molchow

Dieses Werk ist urheberrechtlich geschützt. Die dadurch begründeten Rechte, insbesondere die der Übersetzung, des Nachdrucks, des Vortrags, der Entnahme von Abbildungen und Tabellen, der Funksendung, der Mikroverfilmung oder der Vervielfältigung auf anderen Wegen und der Speicherung in Datenverarbeitungsanlagen, bleiben, auch bei nur auszugsweiser Verwertung, vorbehalten. Eine Vervielfältigung dieses Werkes oder von Teilen dieses Werkes ist auch im Einzelfall nur in den Grenzen der gesetzlichen Bestimmungen des Urheberrechtsgesetzes der Bundesrepublik Deutschland vom 9. September 1965 in der jeweils geltenden Fassung zulässig. Sie ist grundsätzlich vergütungspflichtig. Zuwiderhandlungen unterliegen den Strafbestimmungen des Urheberrechtsgesetzes.

Die Wiedergabe von Gebrauchsnamen, Handelsnamen, Warenbezeichnungen usw. in diesem Werk berechtigt auch ohne besondere Kennzeichnung nicht zu der Annahme, dass solche Namen im Sinne der Warenzeichen- und Markenschutz-Gesetzgebung als frei zu betrachten wären und daher von jedermann benutzt werden dürfen.

Sollte in diesem Werk direkt oder indirekt auf Gesetze, Vorschriften oder Richtlinien, z.B. DIN, VDI, VDE, VGB Bezug genommen oder aus ihnen zitiert worden sein, so kann der Verlag keine Gewähr für Richtigkeit, Vollständigkeit oder Aktualität übernehmen. Es empfiehlt sich, gegebenenfalls für die eigenen Arbeiten die vollständigen Vorschriften oder Richtlinien in der jeweils gültigen Fassung hinzuzuziehen.