

# Quantifizierung von polychlorierten Biphenylen (PCB) in Altölen

## Gegenüberstellung der Peakmusterbestimmung und der Bestimmung über 6 Einzelkomponenten

### Einleitung

Der zur Zeit diskutierte Grenzwert für den Gesamt-PCB-Gehalt im Altöl liegt bei 50 ppm [1]. Dieser Wert ist entscheidend dafür, ob das untersuchte Altöl als Wirtschaftsgut eingesetzt werden kann oder als Abfall angesehen werden muß [2], das heißt, ob es Rohstoff für die heute praktizierte Zweitraffination oder einer geeigneten Entsorgung zuzuführen ist.

Eine einheitliche Quantifizierungsmethode für den PCB-Gehalt ist daher unbedingte Voraussetzung für die Überwachung anfallender Altöle, denn selbst bei einer repräsentativen Probenahme und der Analyse nach einem Einheitsverfahren (clean-up und Gaschromatographie) können die nach verschiedenen Auswertungsverfahren bestimmten PCB-Werte gravierend von den wahren PCB-Gehalten abweichen [3, 4, 5].

Nach eigenen Erfahrungen unterscheiden sich die PCB-Werte der gleichen Ölprobe je nach Auswertungsverfahren bis zu einem Faktor von 1,8. Danach kann ein Altöl mit einem tatsächlichen PCB-Gehalt von 50 ppm aufgrund verschiedener Auswertungsverfahren sowohl als Wirtschaftsgut als auch als Abfall eingestuft werden.

1. 2,4,4'-Trichlorbiphenyl (28)
2. 2,2',5,5'-Tetrachlorbiphenyl (52)
3. 2,2',4,5,5'-Pentachlorbiphenyl (101)
4. 2,2',3,4,4',5'-Hexachlorbiphenyl (138)
5. 2,2',4,4',5,5'-Hexachlorbiphenyl (153)
6. 2,2',3,4,4',5,5'-Heptachlorbiphenyl (180)

als externe Standards verwendet. Die in Klammern angegebenen Zahlen entsprechen der Numerierung nach *Ballschmiter* [6]. Die Werte für die Einzelkomponenten, die mit diesen Standards ermittelt werden, werden aufsummiert und mit einem Faktor 5 multipliziert. Das auf diesem Weg erhaltene Ergebnis stellt den Gesamtgehalt an PCB in der untersuchten Probe dar.

Der Faktor 5 ist der zur Zeit übliche Umrechnungsfaktor für die Berechnung des Gesamt-PCB-Gehaltes aus den 6 Einzelkomponenten [7].

### Verfahren B

Verfahren B ist nur für Proben mit unverändertem PCB-Muster (z.B. für Altölproben) anwendbar.

Tabelle I: PCB-Gehalte von Altölproben, bestimmt nach zwei verschiedenen Auswertungsverfahren

Probe	Auswertungsverfahren A Bestimmung über Einzelkomponenten								Auswertungsverfahren B Bestimmung über Peakmuster				Summe A 30, A 40, A 60 Summe PCB	tatsächlicher Faktor**)
	PCB 28 ppm	PCB 52 ppm	PCB 101 ppm	PCB 153 ppm	PCB 138 ppm	PCB 180 ppm	Summe Einzel-PCB ppm	Summe*) PCB ppm	Clophen			Summe A 30, A 40, A 60 ppm		
									A 30 ppm	A 40 ppm	A 60 ppm			
1	1,22	5,74	15,37	64,56	49,68	48,62	185,2	926	—	35,3	709,2	744,5	0,8	4,0
2	49,58	24,58	82,83	149,61	200,62	134,62	641,8	3209	655,9	—	1809,0	2464,9	0,8	3,8
3	10,20	5,59	2,14	0,78	0,97	0,52	20,2	101	—	101,8	4,3	106,1	1,1	5,3
4	0,50	3,15	13,38	39,82	45,13	44,70	147,1	736	—	18,4	645,3	663,7	0,9	4,5
5	0,47	1,99	14,36	59,96	46,66	46,72	170,2	851	—	13,7	678,0	691,6	0,8	4,1
6	164,27	53,83	24,93	5,76	6,93	2,46	254,2	1271	2025,2	—	24,2	2049,4	1,6	8,1
7	18,65	12,41	6,03	1,32	1,94	0,69	41,0	205	—	279,7	6,9	286,6	1,4	7,0
8	189,23	70,64	32,07	7,85	5,82	1,69	307,3	1537	2405,6	—	18,8	2424,4	1,6	7,9
9	0,14	1,01	0,41	0,06	0,15	0,11	1,88	9	—	15,5	1,1	16,6	1,8	8,8
10	0,45	0,28	0,55	0,83	1,24	1,11	4,46	22	—	3,4	11,6	15,0	0,7	3,4
11	1,29	0,92	0,57	0,42	0,51	0,35	4,06	20	—	13,9	4,0	17,9	0,9	4,4
12	0,45	0,27	0,78	1,45	2,20	1,89	7,04	35	—	4,1	31,6	35,7	1,0	5,1
13	0,86	0,68	0,45	0,30	0,44	0,25	2,98	15	—	8,6	3,1	11,7	0,8	3,9
14	0,32	0,36	0,53	0,75	0,55	0,44	2,95	15	—	5	6	11	0,7	3,7
15	1,64	1,18	0,94	0,92	1,45	0,36	6,49	33	—	24	7	31	0,9	4,8
16	0,41	0,21	0,25	0,40	0,46	0,33	2,06	10	—	5	4	9	0,9	4,4
17	—	0,03	0,18	0,77	0,96	0,64	2,58	13	—	—	7	7	0,5	2,7
18	0,55	0,38	0,62	1,09	1,43	0,59	4,66	23	—	8	7	15	0,6	3,2

\*) berechnet mit Faktor 5

\*\*) tatsächlicher Faktor =  $\frac{\sum \text{PCB}}{\sum 6 \text{ Einzel-PCB}}$  (resultierend aus den Meßergebnissen)

### Auswertungsverfahren

Von den bisher praktizierten Auswertungsverfahren [5] werden in der Routineanalytik derzeit vorwiegend zwei unterschiedliche Bestimmungsmethoden zur Ermittlung des Gesamt-PCB-Gehaltes herangezogen:

- Bestimmung über 6 Einzelkomponenten (Verfahren A)
- Bestimmung über Peakmuster (Verfahren B)

### Verfahren A

Zur Auswertung des Gaschromatogramms werden 6 Einzelkomponenten

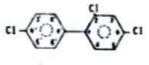
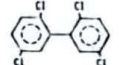
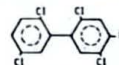
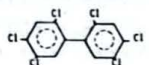
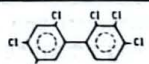
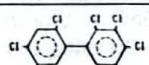
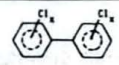
Zur Auswertung wird zunächst die Zusammensetzung eines Gemisches technischer Handelsprodukte (z.B. Clophen, Aroclors usw.) und dessen ungefähre Konzentration der Zusammensetzung und Konzentration der Probe anhand des Chromatogrammes angeglichen. Dann werden möglichst viele (mindestens 6), gut aufgelöste Einzelpeaks über das Gesamtmuster zur Quantifizierung herangezogen. Das auf diese Weise erhaltene Ergebnis gibt den Gesamt-PCB-Gehalt der Probe und darüber hinaus deren Zusammensetzung aus den technischen Produkten wieder.

### Vergleich der Auswertungsverfahren an realen Proben

In Tabelle I sind Ergebnisse verschiedener Altölproben, die nach den vorgenannten Verfahren (A und B) ausgewertet wurden, zusammengefaßt. Diese wurden im Rahmen des vom Umweltbun-



**Tabelle II:** Gehalte an PCB-Einzelkomponenten in Handelsprodukten Clophen A 30 und Clophen A 60 [4]. – Einem Gehalt von 50 ppm A 30, angegeben als Gesamt-PCB, würde eine Summe an Einzelkomponenten von 5,5 ppm (28, 52, 101) gegenüberstehen (Faktor 9). Einem Gehalt von 50 ppm A 60, angegeben als Gesamt-PCB, würde eine Summe an Einzelkomponenten von 17,1 ppm (52, 101, 153, 138, 180) gegenüberstehen (Faktor 3).

Einzelkomponente (Nomenklatur nach Ballschmitter)	Struktur	A 30 Gew.-%	A 60 Gew.-%
28		8,27	–
52		2,24	0,69
101		0,58	5,20
153		–	9,88
138		–	11,5
180		–	6,98
Summe Einzelkomponenten		11,09	34,25

**Tabelle III:** Vor- und Nachteile der Analysenverfahren

Verfahren A*)		Verfahren B*)	
Vorteile	Nachteile	Vorteile	Nachteile
<ul style="list-style-type: none"> <li>– gebrauchsfertige Standards käuflich zu erwerben</li> <li>– schnelles Verfahren</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>– Umrechnungsfaktor kann zu Fehlergebnissen führen</li> <li>– extrem gute Trennleistung der Säule erforderlich</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>– Auswahl störungsfreier Bezugsspeaks im Chromatogramm</li> <li>– Analysenergebnis entspricht dem Gesamt-PCB-Gehalt (Umrechnungsfaktor entfällt)</li> <li>– Bestimmung der Zusammensetzung aus den technischen Produkten</li> <li>– Anforderung an die Trennleistung geringer als bei Verfahren A</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>– zeitaufwendig (Peakmuster-Erkennung, Ansetzen der Standards)</li> <li>– nur bei unverändertem Peakmuster anwendbar</li> </ul>

Hinreichende Erfahrungen in der Kapillar-GC werden vorausgesetzt.

desamt geförderten Forschungsvorhabens „PCB in Altölen“ erstellt.

Wie aus der Spalte „tatsächlicher Faktor“ ersichtlich, weicht der aus den Meßergebnissen resultierende Faktor von dem Umrechnungsfaktor 5 nach Verfahren A zum Teil erheblich ab.

Für Proben mit einem überwiegenden Gehalt an Clophen A 60 (z.B. Proben 2 und 17) ist der tatsächliche Faktor in der Regel kleiner als 5, für Proben mit einem überwiegenden Gehalt an Clophen A 30 bzw. A 40 (z.B. Proben 6, 7, 8 und 9) ist er in der Regel größer als 5. Für Mischungen, in denen sowohl Clophen A 30 bzw. A 40 als auch Clophen A 60 in merklichen Mengen vorhanden ist, nähert sich der tatsächliche Faktor dem Wert 5 (z.B. Proben 12, 15 und 16).

Noch deutlicher wird dies bei der Betrachtung von reinen Clophen-Standards und den prozentualen Anteilen der Einzelkomponenten nach E. Schulte und R. Malisch [4]. Die Tabelle II zeigt die aus den Clophenen A 30 und A 60 resultierenden Faktoren für die Umrechnung auf den Gesamt-PCB-Gehalt. Für A 60 ergibt sich hiernach der Faktor 3, für A 30 der Faktor 9.

Für Proben, die ausschließlich Clophen A 30 enthalten, bedeutet oben geschilderter Sachverhalt, daß ein zu 35 ppm bestimmtes Altöl (mit dem zur Zeit angewendeten Umrechnungsfaktor 5) in Wirklichkeit gemäß Tabelle II (Faktor 9) 63 ppm enthält. Nach dem derzeit diskutierten Grenzwert von 50 ppm wären diese Proben somit zum einen als Wirtschaftsgut, zum anderen jedoch als Abfall einzustufen. Bei der Routinebestimmung der PCB-Gehalte nach Verfahren A in Tabelle I blieben Fehler, die durch Peaküberlagerung verschiedener PCB-Komponenten bzw. Störkomponenten bei der Auswertung auftreten können, unberücksichtigt, so daß der gefundene tatsächliche Faktor (Tabelle I) bedingt durch diese Fehler vom theoretischen Verhalten nach Tabelle II in einigen Fällen (z.B. Proben 11 und 13) abweicht.

Die angesprochenen Fehlermöglichkeiten spiegeln sich auch in den relativ großen Schwankungsbreiten der Analysenergebnisse von Ringversuchen [8, 9] wieder, die nach Verfahren A ausgewertet wurden.

In Tabelle III sind die wesentlichen Vor- und Nachteile der beiden hier diskutierten Auswerteverfahren zusammengestellt.

## Schlußfolgerungen

Die Gegenüberstellung von Vor- und Nachteilen der zur Zeit praktizierten Auswerteverfahren zeigt, daß das zeitaufwendigere und kompliziertere Verfahren B mit weniger Fehlern bei der Bestimmung des Gesamt-PCB-Gehaltes behaftet ist.

Verfahren A ist nur dann sinnvoll für eine Gesamt-PCB-Bestimmung einsetzbar, wenn dies gleichzeitig mit der Festlegung eines Grenzwertes als einheitliche Quantifizierungsmethode vorgeschrieben wird, wenn also nicht die exakte Absolutmenge an PCB in der Probe, sondern nur die Vergleichbarkeit der Analysenergebnisse an erster Stelle steht.

## Literatur

- [1] Mitteilung der 23. Umweltministerkonferenz am 8. 9. 1984
- [2] Gesetzentwurf zur Änderung des Abfallbeseitigungsgesetzes, Drucksache 10/2885 vom 21. 2. 1985 des Deutschen Bundestages
- [3] H. Beck, W. Mathiar: Bundesgesundheitsblatt 28, Nr. 1, 1–12 (1985)
- [4] E. Schulte, R. Malisch: Z. Anal. Chem. 314, 545–551 (1983)
- [5] E. Schulte, R. Malisch: Z. Anal. Chem. 319, 54–59 (1984)
- [6] K. Ballschmitter, M. Zell: Fresenius Z. Anal. Chem. 302, 20–31 (1980)
- [7] Entwurf der LAGA-Arbeitsgruppe „Analysenmethoden“ vom 15. 3. 1985
- [8] DGMK-Forschungsbericht 387
- [9] „Vergleichsuntersuchung von PCB in Altöl“, durchgeführt vom Landesamt für Abwasser und Abfall Nordrhein-Westfalen