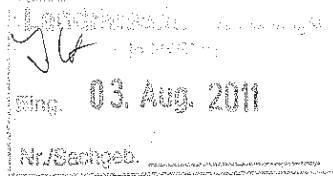




LfU Bayerisches Landesamt für Umwelt · 86177 Augsburg

Landratsamt Hassberge  
Sachgebiet III/5 - Immissionsschutz  
Herr V. Germann  
Am Herrenhof 1  
97437 Haßfurt



Ihre Nachricht  
177/2  
07.06.2011

Unser Zeichen  
74-4416-42253/2011

Bearbeiter/-in  
Dr. Wolfgang Körner  
Wolfgang.Koerner@lfu.bayern.de

Telefon/Fax  
+49 (821) 9071-5287

Datum  
29.07.2011

## Untersuchung eines Staubniederschlags vom Nachbardach einer Elektronikschrottverwertung - 110114

Anlage(n): Untersuchungsbericht Nr. 110114

Sehr geehrte Damen und Herren,

beiliegend erhalten Sie den Untersuchungsbericht der von Ihnen am 06.06.2011 über das LGL München zugesandten Staubniederschlagsprobe auf verschiedene persistente organische Schadstoffe. Wegen der gefundenen hohen bis sehr hohen Konzentrationen und der damit verbundenen Bedeutung der Ergebnisse erhalten die Fachabteilungen 2 und 3 einen Abdruck des Untersuchungsberichtes. Für evtl. Rückfragen stehen wir gerne zur Verfügung.

Mit freundlichen Grüßen

Priv.-Doz. Dr. Wolfgang Körner  
Leiter des Referates Organische Analytik

Hauptsitz LfU  
Bürgermeister-Ulrich-Str. 160  
86179 Augsburg

Dienststelle Hof  
Hans-Högn-Str. 12  
95030 Hof

[www.lfu.bayern.de](http://www.lfu.bayern.de)  
[poststelle@lfu.bayern.de](mailto:poststelle@lfu.bayern.de)

Telefon +49 821/9071-0  
Telefax +49 821/9071-5556

Telefon +49 9281/1800-0  
Telefax +49 9281/1800-4519



42253/2011





**Untersuchungsbericht 110114**

**Auftraggeber:** Landratsamt Haßberge  
III/5 - Immissionsschutz, Herr V. Germann  
Am Herrenhof 1  
97437 Haßfurt

**Auftragsdatum:** 07.06.2011

**Matrix:** Staubniederschlag

**Anlass/ Zielsetzung:** Bestimmung von PCDD/F, dl-PCB, PCB, PAK u.  
bromierten Flammschutzmitteln, da Staub aus  
Elektronikschrottverwertung stammt

Verantwortliches Labor (74)

Freigegeben

Abteilung 7



## Untersuchungsbericht

### 1. Probeninformationen

Die trockene Staubprobe wurde in einem PE-Beutel vom Auftraggeber am 06.06.2011 zu nächst ans LGL München zur Schwermetallanalytik gesandt und von dort am 07.06.2011 weiter ans LfU Augsburg (Eingang 08.06.2011). Lt. Auskunft des Auftraggebers liegen die Schwermetallgehalte z.T. sehr hoch, z.B. 4000 ppm Blei. In der braunen Staubprobe sind einzelne farbige Teilchen (Kunststoffe) erkennbar.

LIMS-Proben-Nr. LFU: 110114\_1

### 2. Durchgeführte Untersuchungen

#### PCDD/PCDF, dioxinähnliche PCB und Indikator-PCB

Die Probenaufarbeitung und Analytik der polychlorierten Biphenyle und der polychlorierten Dioxine/Furane ist in den Hinweisen am Ende des Untersuchungsberichtes beschrieben.

#### PAK

0,13 g Probe wurden nach Zugabe der 16 EPA-PAK als deuterierte interne Standards in einer Soxhlet-Apparatur 6 Stunden lang mit Toluol extrahiert. Nach Extraktreinigung an einer Kieselsäure-Säule erfolgte die Analytik mittels Gaschromatographie/Massenspektrometrie (GC/MS) und Quantifizierung über die internen Standards gemäß DIN ISO 12884.

#### Polybromierte Flammschutzmittel und Dechlorane Plus

Die Untersuchung erfolgte in Anlehnung an den Entwurf der VDI-Richtlinie 2464-3. 0,21 g der Probe wurden in ein Becherglas eingewogen und mit n-Hexan bedeckt. Die anschließende Extraktion erfolgte für zweimal 10 min im Ultraschallbad. Der Extrakt wurde jeweils durch Abdampfen über einen Filter in einen Kolben überführt. Nach der säulenchromatographischen Reinigung des Extraktes mit Kieselsäure/konz. Schwefelsäure und basischem Aluminiumoxid bzw. Florisil (HBCD-Fraktion) erfolgte die Analyse der polyhalogenierten Flammschutzmittel mittels Gaschromatographie/Massenspektrometrie (GC/MS). Zur quantitativen Auswertung wurden die vor der Extraktion zugegebenen <sup>13</sup>C-markierten internen Standards verwendet.



Auftragsnummer: 110114

28.07.2011

## Untersuchungsbericht

### 3. Ergebnisse

#### 3.1 Polychlorierte Dibenzo-p-dioxine und Dibenzofurane (PCDD/PCDF)

LIMS-Nr.	110114_01
Probenbezeichnung	Staub Nachbardach
Kongener / Einheit	ng/kg
2378-TCDD	< 1.10
12378-PeCDD	12.2
123478-HxCDD	7.52
123678-HxCDD	26.8
123789-HxCDD	14.6
1234678-HpCDD	686
OCDD	5226
2378-TCDF	166
12378-PeCDF	56.1
23478-PeCDF	68.4
123478-HxCDF	47.7
123678-HxCDF	32.2
123789-HxCDF	5.07
234678-HxCDF	24.3
1234678-HpCDF	141
1234789-HpCDF	< 24.7
OCDF	229
I-TEQ exkl. NG	89.3
<b>I-TEQ inkl. 1/2 NG</b>	<b>89.5</b>
WHO-TEQ (1997) exkl. NG	90.5
<b>WHO-TEQ (1997) inkl. 1/2 NG</b>	<b>90.7</b>

Bei Gehalten unter der Bestimmungsgrenze (BG) ist die BG (Signal/Rausch-Verhältnis von 10:1 der betreffenden Massenspur) angegeben. NG = Nachweisgrenze (= Signal/Rausch-Verhältnis von 3:1)

Die Proben wurden nur auf einer schwach polaren GC-Säule gemessen; die Konzentrationen von 2378-TCDF, 12378-PeCDD und 23478-PeCDF können deshalb aufgrund von Koelutionen erhöht sein.

Die dadurch mögliche Erhöhung des TEQ-Wertes liegt im Bereich der Ergebnisunsicherheit von 25 %.



## Untersuchungsbericht

### 3.2 Polychlorierte Biphenyle

LIMS-Nr.	Probenbezeichnung	Kongener / Einheit	Indikator-PCB
			PCB 28
			PCB 52
			PCB 101
			PCB 138
			PCB 153
			PCB 180
<b>Summe 6 Indikator-PCB</b>			
			5360
			1342
			1056
			866
			770
			882
			443
			20.0
			939
			26.9
			446
			46.0
			112
			22.1
			12.6
<b>Mono-ortho PCB</b>			
			PCB123
			PCB118
			PCB114
			PCB105
			PCB167
			PCB156
			PCB157
			PCB189
<b>Non-ortho PCB</b>			
			PCB81
			PCB77
			PCB126
			PCB169
			0.773
			WHO-TEQ (1997) exkl. NG
			0.773
			WHO-TEQ (1997) inkl. 1/2 NG
			0.773
			WHO-TEQ inkl. 1/2 NG (ng/kg TS)
			773

110114\_01

Staub Nachbardach

µg/kg



Auftragsnummer: 110114

28.07.2011

## Untersuchungsbericht

### 3.3 Polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe (PAK)

EPA-PAK	Staub		
	µg/kg 110114A	µg/kg 110114B	µg/kg Mittelwert
Naphthalin	4100	3900	4000
Acenaphtylen	1600	1800	1700
Acenaphthen	n.b.	n.b.	n.b.
Fluoren	n.b.	n.b.	n.b.
Phenanthren	7400	7400	7400
Anthracen	1100	1100	1100
Fluoranthren	10000	10000	10000
Pyren	6500	6700	6600
Benz[a]anthracen	2900	3100	3000
Chrysen	5700	5800	5800
Benzo[b]+Benzo[k]- fluoranthren (Summe)	8400	8400	8400
Benzo[a]pyren	2500	2800	2700
Indeno[1.2.3-cd]pyren	2100	1800	2000
Dibenzo[a,h]anthracen	560	520	540
Benzo[g,h,i]perylen	2500	2600	2600
<b>Summe PAK</b>	<b>55400</b>	<b>55900</b>	<b>55800</b>

n.b. wegen Interferenzen nicht bestimmbar

### 3.4 Polybromierte Flammschutzmittel und Dechlorane Plus

BDE 28	2,4,4'-Tribromdiphenylether
BDE 47	2,2',4,4'-Tetrabromdiphenylether
BDE 100	2,2',4,4',6-Pentabromdiphenylether
BDE 99	2,2',4,4',5-Pentabromdiphenylether
BDE 154	2,2',4,4',5,6'-Hexabromdiphenylether
BDE 153	2,2',4,4',5,5'-Hexabromdiphenylether
BDE 183	2,2',3,4,4',5',6-Heptabromdiphenylether
BDE 209	Decabromdiphenylether
HBCD	Hexabromcyclododecan (Summe $\alpha$ -, $\beta$ -, $\gamma$ -HBCD)
BTBPE	1,2-bis(2,4,6-tribromphenoxy)ethan
HBB	Hexabrombenzol
PBEB	Pentabrommethylbenzol
PBT	Pentabromtoluol
p-TBX	Tetrabrom-p-xylol
DBDPE	Decabromdiphenylethan



**Untersuchungsbericht**

LMS-Nr.	110114_01
Probenbezeichnung	Staub Nachdach
Substanz	µg/kg
<i>PBDE</i>	96.3 1244 313 2075 259 980 3021 71516
BDE 28	
BDE 47	
BDE 100	
BDE 99	
BDE 154	
BDE 153	
BDE 183	
BDE 209	
HBGD (Summe)	4427
BTBPE	6568
HBB	2003
PBBB	10.8
PBT	47.7
p-TBX	97.2
DBDPE	90289
<b>Dechlorane Plus syn</b>	>414*
Dechlorane Plus anti	>655*

\* Die realen Konzentrationen von Dechlorane Plus liegen wesentlich höher; eine genaue Quantifizierung war wegen der sehr hohen Mengen im Vergleich zum internen Standard nicht möglich.

**4. Schlussfolgerungen**

Die Staubprobe weist hohe Gehalte an PCDD/PCDF und PAK und sehr hohe Konzentrationen an PCB und insbesondere an verschiedenen polybromierten Flammschutzmitteln auf. Aufgrund dieser ersten Ergebnisse, deren Repräsentativität durch weitere Untersuchungen noch abgesichert werden sollte, ist durch die betroffene Elektronikschrottwertung von einem erheblichen staubgebundenen Eintrag persistenter organischer Schadstoffe in die Umgebung auszugehen.





Auftragsnummer: 110114

28.07.2011

## Untersuchungsbericht

### Hinweise zur Bestimmung von PCDD/PCDF nach DIN-38414-24 sowie von dioxinähnlichen PCB und Indikator-PCB in Umweltproben

#### Aufarbeitung

Soxhletextraktion der homogenisierten Probe (5,15 g) mit Toluol für 20 Stunden. Nach Entnahme eines 20%-Aliquots (1,05 g Probe) wurden die 17 2,3,7,8-substituierten PCDD/PCDF-Kongenere sowie alle 6 Indikator- und 12 dioxinähnlichen PCB-Kongenere als  $^{13}\text{C}_{12}$ -markierte interne Standards zugegeben und der Extrakt eingengt.

Aufreinigung der PCDD/F in drei Schritten:

- 1) Mehrschichten-Kieselgelsäule mit 40 g Kieselgel/44% konz. Schwefelsäure.
- 2) Säulenchromatographie an 25 g Alumina B Super I (Abtrennung aller PCB von den PCDD/F).
- 3) Feinreinigung der PCDD/F-Fraktion an 5 g Alumina B Super I.

Die PCB-Fraktion wird zunächst an einer Mehrschichten-Kieselgelsäule gereinigt. Anschließend werden die ortho-substituierten PCB von den nicht-ortho PCB an 5 g Alumina B Super I getrennt.

Wiederfindung: In die PCDD/PCDF-Fraktion wird  $^{13}\text{C}_6$ -1,2,3,4-TCDD zur Bestimmung der Wiederfindung des  $^{13}\text{C}_{12}$ -2,3,7,8-TCDD-Standards gegeben. In beide PCB-Fractionen wird jeweils  $^{13}\text{C}_{12}$ -PCB 80 als Wiederfindungsstandard zugegeben.

#### HRGC/HRMS-Analyse und Quantifizierung (PCDD/F)

Aufnahmemodus: Für jeden Chlorierungsgrad der PCDD bzw. PCDF und PCB werden jeweils die Massenspektren der zwei intensivsten Molekülionennmassen für die nativen Verbindungen und die internen  $^{13}\text{C}_{12}$ -Standards aufgenommen.

Quantifizierung: Die Quantifizierung erfolgt über die internen  $^{13}\text{C}_{12}$ -Standards nach der Isotopenverdünnungsmethode unter Berücksichtigung der aktuellen Responsefaktoren.

#### Gerätekombination:

PCDD/F: Gaschromatograph Trace GC Ultra mit Autosampler TriPlus und Split/Splitlos-Injektionssystem gekoppelt an DFS Sektorfeldmassenspektrometer (ThermoFisher Scientific)

PCB: Gaschromatograph Agilent 6890 mit Autosampler 7683 und Split/Splitlos-Injektionssystem gekoppelt an MAT 95XL Sektorfeldmassenspektrometer (ThermoFisher Scientific)

GC-Säulen: Die Analyse der PCDD/F erfolgt an einer schwach polaren gaschromatographischen Säule DB-XLB (60 m). Die PCB-Fractionen werden ebenfalls an einer schwach polaren HT-8-Säule (60 m) analysiert.

#### Nachweisgrenzen (für Einzelkongenere) und TEQ-Berechnung

Die **Nachweisgrenze** ist definiert als das **Dreifache** der mittleren Höhe des Rauschens der zur Quantifizierung verwendeten Massenspur. Die **Bestimmungs- oder Quantifizierungsgrenze** ist definiert als das **Zehnfache** der mittleren Höhe des Rauschens der zur Quantifizierung verwendeten Massenspur. Für nicht nachweisbare bzw. nicht quantifizierbare Einzelkongenere sind diese Bestimmungsgrenzen in den Ergebnistabellen angegeben.

Die Gesamt-Toxizitätsäquivalentkonzentration (TEQ) ist ohne und mit Berücksichtigung der **halben Nachweisgrenze** für nicht nachweisbare bzw. nicht quantifizierbare Kongenere angegeben.

## Untersuchungsbericht

Die Empfindlichkeit der GC/MS-Analyse nimmt innerhalb einer Substanzgruppe mit steigendem Chlorierungsgrad ab, wodurch die Bestimmungsgrenzen entsprechend ansteigen. Von Probe zu Probe kann die Empfindlichkeit der Messung auch bei gleicher Probenmatrix und ähnlicher Probenmenge schwanken, so dass sich bei jeder Probe unterschiedliche Bestimmungsgrenzen ergeben.

### Ergebnissicherheit

Die Ergebnissicherheit der Toxizitätsäquivalenzkonzentration (TEQ) beträgt für die PCDD/F und dioxin-ähnlichen PCB jeweils 25%. Für die Summe der Indikator-PCB liegt die Ergebnissicherheit bei 20%. Dies wird durch regelmäßige Kontrolle eines laborinternen Filterstaub-Referenzmaterials sichergestellt. Bei sehr gering belasteten oder inhomogenen Proben kann die Ergebnissicherheit z.T. deutlich höher liegen.