Bayerisches Landesamt für Umwelt

LfU Bayerisches Landesamt für Umwelt · 86177 Augsburg

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

Landratsamt ...
Eing. 03. Aug. 2011
Nr./Sachgeb. ...

Ihre Nachricht	Unser Zeichen	Bearbeiter/-in	Telefon/Fax	Datum
177/2 07.06.2011	74-4416-42253/2011	Dr. Wolfgang Körner Wolfgang.Koerner@lfu.bayern.de	+49 (821) 9071-5287	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

42253/2011

Hauptsitz LfU
Bürgermeister-Ulrich-Str. 160
86179 Augsburg

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

Dienststelle Hof
Hans-Högn-Str. 12
95030 Hof

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

www.lfu.bayern.de
poststelle@lfu.bayern.de

Bayerisches Landesamt für Umwelt
Zentrale Analytik, Stoffbewertung

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

Freigegeben

Verantwortliches Labor (74)

Abteilung 7

Prüfbericht vom: 28.07.11 Bayerisches Landesamt für Umwelt
Bürgermeister-Ulrich-Str. 160
86179 Augsburg

Tel. 0821 / 9071-5287
Fax. 0821 / 9071-5559
E-Mail wolfgang.koerner@lfu.bayern.de

Auftragsnummer: 110114 28.07.2011

Untersuchungsbericht

1. Probeninformationen

Die trockene Staubprobe wurde in einem PE-Beutel vom Auftraggeber am 06.06.2011 zunächst 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 Kieselgel-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 Abdekantieren über einen Filter in einen Kolben überführt. Nach der säulenchromatographischen Reinigung des Extraktes mit Kieselgel/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 ^{13}C-markierten internen Standards verwendet.

Alle Prüfergebnisse beziehen sich nur auf die untersuchten Proben. Auszugsweise Vervielfältigung ohne Genehmigung des LfU ist untersagt.

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
I-TEQ inkl. 1/2 NG	**89.5**
WHO-TEQ (1997) exkl. NG	90.5
WHO-TEQ (1997) inkl. 1/2 NG	**90.7**

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 %.

Alle Prüfergebnisse beziehen sich nur auf die untersuchten Proben. Auszugsweise Vervielfältigung ohne Genehmigung des LfU ist untersagt.

Auftragsnummer: 110114 28.07.2011

Untersuchungsbericht

3.2 Polychlorierte Biphenyle

LIMS-Nr.	**110114_01**
Probenbezeichnung	Staub Nachbardach
Kongener / Einheit	µg/kg
Indikator-PCB	
PCB 28	1342
PCB 52	1056
PCB 101	866
PCB 138	770
PCB 153	882
PCB 180	443
Summe 6 Indikator-PCB	**5360**
Mono-ortho PCB	
PCB123	20.0
PCB118	939
PCB114	26.9
PCB105	446
PCB167	46.0
PCB156	112
PCB157	22.1
PCB189	12.6
Non-ortho PCB	
PCB81	6.77
PCB77	136
PCB126	5.33
PCB169	0.257
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**

Alle Prüfergebnisse beziehen sich nur auf die untersuchten Proben. Auszugsweise Vervielfältigung ohne Genehmigung des LfU ist untersagt.

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**
Fluoranthen	10000	10000	**10000**
Pyren	6500	6700	**6600**
Benz[a]anthracen	2900	3100	**3000**
Chrysen	5700	5800	**5800**
Benzo[b]+Benzo[k]-fluoranthen (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**
Summe PAK	**55400**	**55900**	**55800**

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 α-, β-, γ-HBCD)
BTBPE	1,2-bis(2,4,6-tribromphenoxy)ethan
HBB	Hexabrombenzol
PBEB	Pentabromethylbenzol
PBT	Pentabromtoluol
p-TBX	Tetrabrom-p-xylol
DBDPE	Decabromdiphenylethan

Alle Prüfergebnisse beziehen sich nur auf die untersuchten Proben. Auszugsweise Vervielfältigung ohne Genehmigung des LfU ist untersagt.

Auftragsnummer: 110114 28.07.2011

Untersuchungsbericht

LIMS-Nr. Probenbezeichnung **Substanz**	**110114_01** Staub Nachbardach **µg/kg**
PBDE	
BDE 28	96.3
BDE 47	1244
BDE 100	313
BDE 99	2075
BDE 154	259
BDE 153	980
BDE 183	3021
BDE 209	71516
HBCD (Summe)	4427
BTBPE	6568
HBB	2003
PBEB	10.8
PBT	47.7
p-TBX	97.2
DBDPE	90289
Dechlorane Plus	
Dechlorane Plus syn	>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 Elektronikschrottverwertung von einem erheblichen staubgebundenen Eintrag persistenter organischer Schadstoffe in die Umgebung auszugehen.

Alle Prüfergebnisse beziehen sich nur auf die untersuchten Proben. Auszugsweise Vervielfältigung ohne Genehmigung des LfU ist untersagt.

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 $^{13}C_{12}$-markierte interne Standards zugegeben und der Extrakt eingeengt.

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 $^{13}C_6$-1,2,3,4-TCDD zur Bestimmung der Wiederfindung des $^{13}C_{12}$-2,3,7,8-TCDD-Standards gegeben. In beide PCB-Fraktionen wird jeweils $^{13}C_{12}$-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 Massenspuren der zwei intensivsten Molekülionenmassen für die nativen Verbindungen und die internen $^{13}C_{12}$-Standards aufgenommen.

Quantifizierung: Die Quantifizierung erfolgt über die internen $^{13}C_{12}$-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-Fraktionen 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.

Alle Prüfergebnisse beziehen sich nur auf die untersuchten Proben. Auszugsweise Vervielfältigung ohne Genehmigung des LfU ist untersagt.

Auftragsnummer: 110114 28.07.2011

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, sodass sich bei jeder Probe unterschiedliche Bestimmungsgrenzen ergeben.

Ergebnisunsicherheit

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

Alle Prüfergebnisse beziehen sich nur auf die untersuchten Proben. Auszugsweise Vervielfältigung ohne Genehmigung des LfU ist untersagt.

Bayerisches Landesamt für Gesundheit und Lebensmittelsicherheit

Bayerisches Landesamt für Gesundheit und Lebensmittelsicherheit
Pfarrstraße 3, 80538 München

Landratsamt Haßberge
-Hauptsitz-
Am Herrenhof 1
97437 Haßfurt

Landratsamt Haßberge in Haßfurt
Eing. 15. Juni 2011
Nr./Sach.leb.

Landratsamt Haßberge
- Verbraucherschutz -
15. Juni 2011
Nr.: Loacker → III/5
AZ.:

Ihre Nachricht	Unser Aktenzeichen	Ansprechpartner/E-Mail:	Durchwahl / Fax:	Datum
177/2	11-0072622 11-0072622-ABS-344-1-1	Dipl.-Ing. (FH) Knut Berlin knut.berlin@lgl.bayern.de	09131/6808-4238	10.06.2011

Befund/Gutachten

Anlagen:
Kostenmitteilung
Rückantwortschreiben

Probendaten

LGL-Probennummer:	11-0072622-001-01
Einsender/Auftraggeber:	Landratsamt Haßberge, -Hauptsitz-; 97437 Haßfurt, Am Herrenhof 1
Einsender-Az:	177/2
Eingangsdatum (LGL):	07.06.2011
Untersuchungsgrund:	Sonstige Probenentnahme- und Mitteilungsgründe
Untersuchungsbeginn:	07.06.2011
Probenbeschreibung:	Probe Nachbardach Fa. Loacker, Wonfurt
Probenbezeichnung (extern):	Staubprobe
Untersuchungsmaterial:	Sonstiges
Bemerkung:	Zur Bestimmung von PCB, PAK, AOX und Benzo(a)pyren wurde die Probe an der LfU abgegeben.
Probenehmer:	Herr Germann

Untersuchungsergebnisse

Analyse	Ergebnis	Methode
Cadmiumgehalt	<50 ppm	
Chromgehalt	500 ppm	
Arsengehalt	200 ppm	
Antimongehalt	200 ppm	
Quecksilbergehalt	<20 ppm	
Bleigehalt	4000 ppm	
Bemerkung	Fe: 45000 ppm, Ni: 1200 ppm, Zn: 9000 ppm, Cu: 20000 ppm,	

BBodSchG Grenzwert im Boden 20 - 60 mg/kg

LGL
Eggenreuther Weg 43
91058 Erlangen

Telefon: 09131/6808-0
Telefax: 09131/6808-2102

LGL, Dienststelle München
Pfarrstraße 3
80538 München

Telefon: 09131/6808-0
Telefax: 09131/6808-4297

E-Mail und Internet
poststelle@lgl.bayern.de
www.lgl.bayern.de

Anfahrtsskizze im Internet
U-Bahn U4, U5 Tram 17:
Lehel
Tram 19: Max-Monument

Bankverbindung
Bayerische Landesbank
Kto. 1279280
BLZ 700 500 00

Dipl.-Ing. (FH) Knut Berlin
Technischer Amtsrat

SAL-akkreditiertes Prüflaboratorium, Reg.-Nr.: SAL – BY – L 056-08-08.

Hinweise:
Die Prüfergebnisse beziehen sich ausschließlich auf den/die untersuchten Prüfgegenstand/Prüfgegenstände.
Dieser Prüfbericht darf ohne schriftliche Genehmigung des LGL nicht auszugsweise vervielfältigt werden.