

Coplanare PCB in Altöl

Projektbericht des Fachamtes für Umweltuntersuchungen

Inhaltsverzeichnis

1. Anlass des Projekts.....	3
2. Einführung.....	3
3. Probenauswahl	4
4. Untersuchungsumfang und Analytik.....	5
5. Analysenproblematik und -auswahl.....	5
6. Ergebnisse	6
6.1. Coplanare PCB.....	6
6.2 6 PCB nach Ballschmiter	7
6.3 PCDD/F.....	8
6.4 Korrelationen.....	8
7. Diskussion	9
7.1 Gesetzliche Grundlagen	9
7.2 Bewertung der PCDD/F-Gehalte und der coplanaren PCB-Gehalte nach gesetzlichen Grundlagen.....	10
7.3 Bewertung der PCB(6)-Gehalte nach gesetzlichen Grundlagen.....	11
8. Zusammenfassung.....	12

1. Anlass des Projekts

Der im letzten Jahr erschienene Bericht „Coplanare PCB in Hamburger Böden“¹ enthielt auch die Untersuchung einer Altölprobe auf polychlorierte Biphenyle (PCB) sowie auf polychlorierte Dibenzo-p-dioxine und – furane (PCDD/F). Dabei war aufgefallen, dass diese Altölprobe eine deutliche Belastung an coplanaren, hochtoxischen PCB, aber nur geringe Gehalte an PCDD/F aufwies.

Da die coplanaren PCB im Rahmen der Routineanalytik nicht erfasst werden (analysiert werden gewöhnlich nur die 6 PCB nach Ballschmiter sowie gegebenenfalls die PCDD/F), lag der Verdacht nahe, dass routinemäßig untersuchte Altöle durch nicht berücksichtigte coplanare PCB toxikologisch kritischer zu bewerten sind als bislang geschehen.

Die vorliegende Untersuchung weiterer 8 Altöle sollte der Stichhaltigkeit eines solchen Verdachtes nachgehen. Da das Datenkollektiv mit insgesamt nur 8 Proben für eine statistische Auswertung zu klein ist, war von vornherein lediglich beabsichtigt, Hinweise auf eine potentielle Problematik durch coplanare PCB in Altöl zu erhalten und gegebenenfalls Handlungsbedarf aufzuzeigen.

2. Einführung

Bei sogenanntem Altöl handelt es sich um Mischungen gebrauchter Öle verschiedenster Herkunft, die unterschiedlichster thermischer Belastung ausgesetzt waren und zusätzlich noch unterschiedliche Lösungsmittel enthalten können.

Altöl wird als mögliche Quelle ubiquitärer PCB-Belastungen eingestuft (z.B. de Voogt, 1991²). Der PCB-Gehalt von Altölproben wird nach den gesetzlichen Regelungen durch Multiplikation des Gehaltes der 6 PCB-Kongeneren nach Ballschmiter (PCB 28, 52, 101, 138, 153, 180) mit einem festen Faktor ermittelt (Altölverordnung, novelliert 2002).

Bei einer genaueren Betrachtung dieser Stoffklasse muss jedoch berücksichtigt werden, dass in Biphenylringen, bei denen sich in den ortho-Positionen keine Chlorsubstituenten befinden, eine planare Stellung der beiden Ringe zueinander eingenommen werden kann (deshalb coplanare oder auch non-ortho PCB genannt). Diese coplanaren PCB (PCB 77, 126, 169) weisen damit eine dem 2,3,7,8-Tetrachlordibenzo-p-dioxin (TCDD) ähnliche Stereochemie auf. Deswegen findet man in der Literatur auch gelegentlich die Bezeichnung „dioxinähnliche“ PCB. Abbildung 1 verdeutlicht den Sachverhalt. Diesen PCB-Kongeneren sind deshalb analog den PCDD/F Toxizitätsäquivalenzfaktoren zugewiesen worden (Tabelle 1)³. Dementsprechend erfolgt eine Bewertung der mit coplanaren PCB und ggf. PCDD/F kontaminierten Umweltproben durch Summation der Toxizitätsäquivalente in Vielfachen des 2,3,7,8-TCDD. Die Anwendung dieses Konzepts auf Verunreinigungen mit coplanaren PCB wird zwar

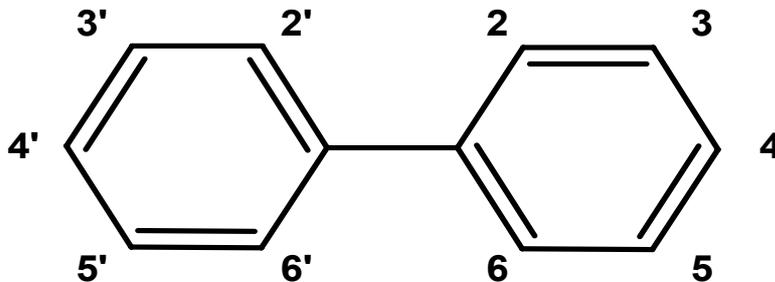
¹ Hamburger Umweltberichte 60/01: „Coplanare PCB in Hamburger Böden“

² de Voogt, P. (1991) «The determination of PCB in waste mineral oils : a review », *Chemosphere* **23** (7), 901

³ Eine ausführliche Darstellung der Anwendung des Toxizitätsäquivalenzkonzepts auf coplanare PCB findet sich in Hamburger Umweltberichte 60/01 „Coplanare PCB in Hamburger Böden“

kontrovers diskutiert⁴, hat aber inzwischen eine breite wissenschaftliche Akzeptanz erfahren. Die Toxizität der coplanaren PCB wird nach geltendem Recht jedoch nicht berücksichtigt. Zu coplanaren PCB in Altöl liegt in der Literatur bislang nur eine Veröffentlichung vor⁵. Diese beschäftigt sich in erster Linie mit analytischen Aspekten.

Abbildung 1: Grundstruktur der Biphenyle mit Nummerierung der Chlorsubstituenten



ortho-Substitution : Substituenten in Stellung 2, 2', 6 und/oder 6'

meta-Substitution : Substituenten in Stellung 3, 3', 5 und/oder 5'

para-Substitution : Substituenten in Stellung 4 und/oder 4'

Tabelle 1: TEF der 3 toxischsten, nicht ortho-substituierten PCB (van den Berg et al., 1998⁶)

PCB	IUPAC-Nr.	TEF
3,3',4,4'-Tetrachlorbiphenyl	77	0,0001
3,3',4,4',5-Pentachlorbiphenyl	126	0, 1
3,3',4,4',5,5'-Hexachlorbiphenyl	169	0,01

3. Probenauswahl

Entsprechend der Anlage 2 der 2002 novellierten Altölverordnung sind 5 der 8 Proben als sogenannte Sammelaltöle der Sammelkategorie 1 („aufarbeitbare Altöle“) zuzuordnen, d.h. es handelt sich um ein Gemisch

nichtchlorierter mineralischer Hydrauliköle,
Maschinen-, Getriebe- und Schmieröle sowie
mineralischer Isolier- und Wärmeübertragungsöle

in unterschiedlicher, dem Aufarbeiter/Zweitverwerter meist nicht bekannter Zusammensetzung.

⁴ Beck et al. (1996) « Anwendbarkeit von 2,3,7,8-TCDD-TEF für PCB für Risikobewertungen », Bundesgesundheitsblatt 4/1996, 141

⁵ Schrickel, Schwerdt (1997), „Bestimmung coplanarer PCB in Mineral- und Altölen“, J.Prakt.Chem. **339**, S.456

⁶ Van den Berg et al. (1998) „TEFs for PCBs, PCDDs, PCDFs for humans and wildlife“, Environmental Health Perspectives **106**, 775

Bei den restlichen 3 Proben handelt es sich um gebrauchte Transformatorenöle. Diese drei Proben werden im vorliegenden Bericht unter dem Begriff Transformatorenaltöle zusammengefasst. Nach Altölverordnung gehören sie zur Sammelkategorie 3 („chlorhaltige Altöle“).

Für das gesamte Probenkollektiv wird der Oberbegriff „Altöl“ verwendet.

Die Probenauswahl erfolgte in erster Linie nach praktischen Gesichtspunkten, d.h. es wurden hauptsächlich Proben genutzt, die bereits im Fachamt für Umweltuntersuchungen, Abteilung -H3- untersucht bzw. bewertet worden waren. Zwei Proben wurden zur Erweiterung des Projekts von einer Altöl aufbereitenden Firma zur Verfügung gestellt.

4. Untersuchungsumfang und Analytik

In der vorliegenden Untersuchung wurden die 8 Altölproben sowohl auf die 6 Ballschmitter-PCB-Kongenere 28, 52, 101, 138, 153 und 180 als auch auf die 3 toxischsten coplanaren PCB-Kongenere 77, 126 und 169 sowie auf polychlorierte Dibenzofurane und -dioxine (PCDD/F) untersucht. Die Analysen wurden beim Zentrallabor des Fachamts für Umweltuntersuchungen (Labor 1) sowie bei Fremdlabors (Labor 2-4, Anlage 1) durchgeführt⁷.

Bei der Analytik wird gemäß DIN EN 1948 vorgegangen: Nach Lösen eines Aliquots der Probe in n-Hexan wird der Extrakt über Mehrfachsäulensysteme gereinigt und fraktioniert. Hierbei werden die coplanaren PCB und die PCDD/F von den sonstigen Kontaminanten einschließlich der 6 PCB nach Ballschmitter abgetrennt. Die Messung der 'toxischen Fraktion' wird mittels hochauflösender Gaschromatographie und Massenspektroskopie (HRGC/HRMS) durchgeführt. Identifizierung und Quantifizierung erfolgen dabei nach der Isotopenverdünnungsmethode durch Vergleich mit eingesetzten ¹³C-Standards. Die Messung der 6 PCB nach Ballschmitter beim Zentrallabor des Fachamts für Umweltuntersuchungen erfolgte am HRGC/LRMS (PCB 28) bzw. HRGC/ECD (PCB 52, 101, 138, 153, 180).

Alle Konzentrationsangaben beziehen sich auf die wasserfreie Ölphase.

5. Analysenproblematik und -auswahl

Ein großes Problem der vorliegenden Untersuchung betraf die Analytik. Aus verschiedenen Gründen lagen für einige Proben PCB-Mehrfachuntersuchungen vor, deren Ergebnisse zum Teil erheblich voneinander abwichen. Anlage 1 zeigt eine Gegenüberstellung dieser PCB-Daten mit Angabe des untersuchenden Labors⁸.

In Anlage 1 finden sich auch Analysedaten des Altöl aufbereitenden Betriebs, der 2 Proben zur Verfügung gestellt hatte. Dieser Betrieb betreibt eine Eigenüberwachung (Labor 4) zur Klassifizierung der eingehenden Altölchargen nach Altölverordnung (Summe PCB(6) < bzw > 4 mg/kg). Hierbei werden die Gehalte der 6 PCB nach Ballschmitter mittels Gaschromatographie bestimmt. Angaben über den verwendeten Detektor liegen nicht vor.

⁷ zur Problematik unterschiedlicher Labors und komplexer Matrix s. Kapitel 5

⁸ Die Laboratorien wurden numerisch gekennzeichnet. Die Nummerierung enthält keine Wertung.

Beim Vergleich der Daten fällt auf, dass die HRGC/HRMS-Kopplung bei der Untersuchung auf **coplanare PCB** zu recht konsistenten Analyseergebnissen führt. Die PCB 126- und PCB 169-Konzentrationen der Labors 1 und 2 stimmen sehr gut überein, die PCB 77-Analytik zeigt einen jeweilig höheren Wert von Labor 1. Diese Abweichung macht sich jedoch wegen des niedrigen Toxizitätsäquivalenzfaktors bei einer toxikologischen Bewertung der Proben kaum bemerkbar.

Der Vergleich der Analyseergebnisse der **6 PCB nach Ballschmiter** ergibt ein weniger befriedigendes Bild. In den Proben 4 und 5 gibt Labor 2 für PCB 28 und 52 an, dass die Chromatogramme nicht auswertbar waren, während Labor 1 jedenfalls für PCB 52 deutliche Gehalte von 2,9 bzw. 3,2 mg/kg wasserfreie Ölphase misst. Auch die Gehalte der Proben 7 und 8 differieren erheblich bei unterschiedlichen Labors (Labor 3 und 4). Dies gilt besonders bei den niedriger chlorierten PCB, die im Allgemeinen schwieriger zu erfassen sind, da sie häufig mit anderen PCB-Kongeneren coeluiieren und daher eine besonders sorgfältige chromatographische Auftrennung erfordern.

Eine Wertung der einzelnen Labors soll hier nicht vorgenommen werden. Die vorliegenden Daten weisen jedoch auf die Notwendigkeit qualitativ hochwertiger Analysen hin.

Für die Diskussion wurden die Ergebnisse nach folgenden Kriterien ausgewählt:

In den Fällen, in denen ein Labor durchgehend alle Parameter bestimmt hat, wurden diese Ergebnisse gewählt (Probe 2, 3: Labor 2, Probe 7, 8: Labor 3). Bei den Proben 4 und 5 wurden, - da Labor 2 Probleme bei der PCB(6)-Analytik hatte -, die von Labor 1 ermittelten Daten herangezogen.

6. Ergebnisse

Tabelle 2.1 enthält einen Überblick der Ergebnisse. Die Einzelbefunde der Untersuchungen auf PCB sowie auf polychlorierte Dibenzo-p-dioxine und -furane (PCDD/F) zeigen die Tabellen 2.2 und 2.3.

Die untersuchten Proben weisen Verunreinigungen mit coplanaren PCB (Summe der Kongenere 77, 126 und 169) von 0,098 µg/kg bis 596 µg/kg auf, auch die Summe der 6 PCB-Kongenere nach Ballschmiter variiert stark zwischen 7 µg/kg und 98900 µg/kg. Danach ist Probe 1, die mit ihrer hohen PCB-Belastung diese Untersuchung veranlasste, die mit Abstand auffälligste Probe.

Die Untersuchungen auf PCDD/F ergaben Schadstoffgehalte zwischen 2,6 und 637 ng/kg I-TEQ.

6.1. Coplanare PCB

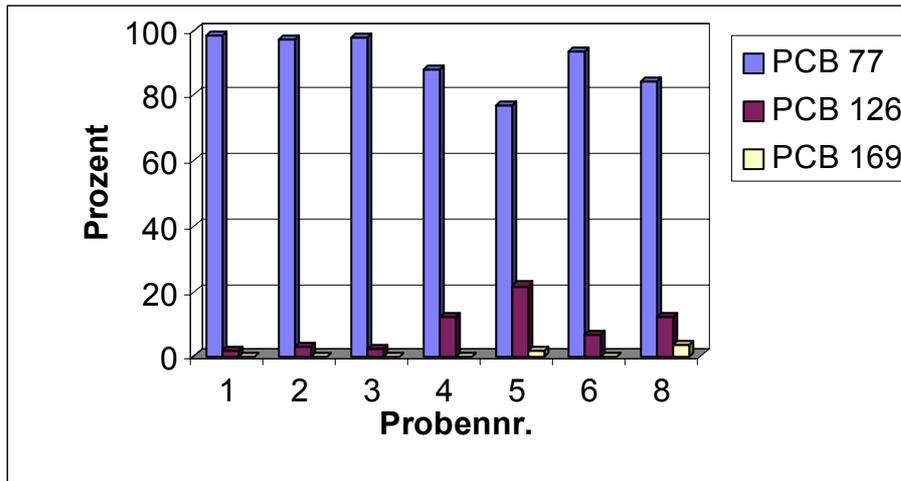
Von den 3 betrachteten Kongeneren PCB 77, 126 und 169 dominiert in allen Proben deutlich PCB 77 (vergl. Abb.2⁹). Dieses Ergebnis korreliert mit den einzigen in der Literatur vorliegenden Daten für Mineralöl (Schrickel et al., 1997, s. Fußnote 6), auch in kommerziellen PCB-

⁹ Probe 7 wurde wegen geringer coplanarer PCB-Gehalte (in der Nähe bzw. unterhalb der jeweiligen Nachweisgrenzen) nicht musterbezogen ausgewertet.

Mischungen, die für die ubiquitäre Kontamination mit PCB verantwortlich gemacht werden, findet sich diese Verteilung¹⁰.

Nach derzeitig geltenden rechtlichen Grundlagen wird hilfsweise von einer Korrelation zwischen den in der Regel analysierten 6 PCB nach Ballschmiter und den übrigen PCB-Kongeneren (insgesamt 209), also auch den coplanaren PCB, ausgegangen. Schon bei dem hier vorliegenden Datenkollektiv von nur 8 Proben kann gezeigt werden, dass diese Korrelation

Abbildung 2: Coplanare PCB-Muster



unsicher ist: Der prozentuale Anteil der coplanaren PCB an den 6 PCB nach Ballschmiter variiert sehr stark zwischen 0,0004 und 2,41 %. Aufgrund der niedrigen Absolutwerte der coplanaren PCB verglichen mit den 6 PCB nach Ballschmiter fällt dieser Fehler bei einer summarischen PCB-Betrachtung jedoch nicht ins Gewicht.

Wie in Kapitel 2 erläutert, kann die Toxizität der coplanaren PCB jedoch mit Hilfe des Toxizitätsäquivalentkonzepts bewertet werden. Mit den in Tabelle 1 aufgeführten Toxizitätsäquivalenzfaktoren (TEF) resultieren die in Tabelle 2.1 angegebenen Toxizitätsäquivalente.

Im vorliegenden Fall wird die Gesamtoxizität bei 6 von 8 Proben im Wesentlichen (max. Anteil 94,6 %) durch die Kontamination mit den coplanaren PCB hervorgerufen (s. Tabelle 2.1).

Dabei ist keine Abhängigkeit von den Absolutgehalten an PCDD/F oder PCB festzustellen. Auch eine Korrelation zur Altölarart (Transformatoraltöle: Proben 4, 5, 8 oder Sammelaltöle: Proben 1, 2, 3, 6, 7) ist nicht zu finden.

6.2 6 PCB nach Ballschmiter

Die Auswertung dieser Analysen zeigt ein uneinheitliches Bild. Die Summe der 6 PCB nach Ballschmiter, die vom Gesetzgeber zur Bewertung von Altöl herangezogen wird, variiert von 7 µg bis 98900 µg/kg Öl. Das Ergebnis war wegen unterschiedlicher Herkunft und thermischer Belastung der betrachteten Öle zu erwarten.

¹⁰ s.z.B. Jiang, K. (1997) „Determination of PCDD/Fs and dioxin-like PCBs in chinese commercial PCBs and emissions of a testing PCB incinerator“, Chemosphere 37(5-7), 941

6.3 PCDD/F

Auch für diese Schadstoffgruppe wurden die Muster betrachtet. Wie im Allgemeinen üblich wurden nur die in 2,3,7,8-Stellung chloresubstituierten Kongenere dargestellt (Anlage 2). Hier findet sich für die Sammelaltöle die Gemeinsamkeit einer deutlichen OCDD-Dominanz bei gleichzeitig untergeordneter Rolle der Furane. Bei den 3 untersuchten Transformatorenaltölen spielen die Furane eine größere Rolle. Die absolute Konzentration an coplanaren PCB ist für die hier betrachteten Proben in keiner Weise von dem diskutierten Verhältnis der PCDD zu den PCDF abhängig.

6.4 Korrelationen

Die aufwändige Analytik auf die coplanaren PCB-Kongenere könnte umgangen werden, wenn sich unter den sonstigen untersuchten Parametern ein Leitparameter fände, dessen Konzentration eine signifikante Abhängigkeit zur Konzentration der coplanaren PCB zeigt.

Zur Prüfung einer solchen signifikanten Abhängigkeit wurden in dieser Untersuchung Korrelationsrechnungen zwischen den 3 verschiedenen coplanaren PCB-Kongeneren und den 6 PCB nach Ballschmiter bzw. den 17 in der Gefahrstoffverordnung genannten PCDD/F-Einzelkongeneren durchgeführt.

Alle Einzeldaten finden sich in den Anlagen 3 (PCB) und 4 (PCDD/F). Die schlechte (weil geringe) Datenlage ($n = 8$) erfordert zum Nachweis einer signifikanten Korrelation zwischen 2 Messgrößen einen Korrelationskoeffizienten r von größer als 0,63.

Bei Betrachtung der Einzelkorrelationen (an einigen Beispielen gezeigt in Anlage 3) fällt jedoch auf, dass die Probe 1 wegen der herausragenden Schadstoffgehalte alle Korrelationen, egal ob PCB(6) oder PCDD/F, stark dominiert und so wegen eines einzelnen hohen Wertes eine Korrelation vortäuscht, die durch die vorhandenen Daten nicht zu belegen ist. Alle Beziehungen wurden deshalb auch mit dem um Probe 1 reduzierten Datenkollektiv ($n=7$) berechnet. Beispielhaft sind in Anlage 3 diese Korrelationen für die PCB aufgeführt. Auch mit diesem Datenkollektiv findet sich keinerlei Korrelation zwischen den coplanaren PCB und den anderen in der vorliegenden Untersuchung analysierten Parametern.

Damit ist ein Leitparameter, der im Rahmen der vom Gesetzgeber vorgesehenen Analytik Hinweise auf eine Verunreinigung der betrachteten Probe mit coplanaren PCB geben könnte, nicht festzustellen.

Johnke et al.¹¹ schlagen wegen der toxikologischen Bedeutsamkeit des PCB 126 (TEF: 0,1) vor, zur analytischen Vereinfachung nur dieses Kongener zu bestimmen. Da die Analytik jedoch, sobald die coplanaren PCB mit erfasst werden sollen, wesentlich aufwändiger wird (da bei sind gesonderte Extraktionsverfahren zur Abtrennung von den ortho-substituierten PCB sowie wegen der wesentlich geringeren zu erfassenden Konzentrationen ein empfindliches i.d.R. massenspektroskopisches Verfahren zwingend notwendig) stellt dieser Vorschlag praktisch keine Vereinfachung des Verfahrens dar.

¹¹ Johnke, B., Menke, D., Böske, J. (2001), Z.Umweltchem.Ökotox. **13**(3), 175

Tabelle 2.1

Nr	Tagebuchnr.	Probenbez.	PCB 77	PCB 126	PCB 169	Σcopl.PCB	Σcopl.PCB	ΣPCB(6)	Σcopl.PCB/	Σ PCDD	Σ PCDF	PCDD/PCDF	PCDF	PCDD	ΣPCDD/F	Gesamt	copl.PCB/
							I-TEQ (WHO)**	(n.Ballschm.)	Σ PCB(6)	Gesamtsummen	I-TEQ*	I-TEQ*	I-TEQ*	I-TEQ*	Ges.I-TEQ		
			ng/kgTM	ng/kgTM	ng/kgTM	ng/kgTM	ng/kgTM	mg/kgTM	%	ng/kgTM	ng/kgTM		ng/kg TM	ng/kg TM	ng/kg TM	ng/kg TM	%
1	39701889	Coplan	585000	10900	313	596213	1152	98.9	0,6	21030	12350	1,7	571	76,0	637	1789	64,4
2	39902912	Altöl 1	10440	326	11	10777	33,8	1,3	0,8	1079	201	5,4	6,2	11,0	17,3	51,1	66,2
3	39902913	Altöl 2	30632	782	22	31436	81,5	1,3	2,4	1025	119	8,6	11,7	7,8	19,5	101	80,7
4	39902790	Trafoöl (Bj`81)	21097	2844	33	23974	287	11,1	0,2	61,3	143	0,4	15,9	0,4	16,4	303	94,6
5	39902791	Trafoöl (Bj`74)	1822	513	43	2378	51,9	12,0	0,1	171	77,5	2,2	11,9	1,5	13,4	65,3	79,5
6	30002990	Altöl 3	2938	217	4	3159	22	3,3	0,1	311	33,2	9,4	1,8	0,8	2,6	24,6	89,4
7	30100294	Altöl 4	58	<30	40	98	0,4	0,01	0,01	129	67,3	1,9	2,3	1,7	3,9	4,3	9,2
8	30100295	Trafoöl	1200	170	520	1890	22,3	4,7	0,0004	794	904	0,9	33,1	27,2	60,2	82,5	27,0

* I-TEQ berechnet nach NATO-ICMS, 1988

** I-TEQ berechnet nach WHO-ICMS (van den Berg et al., 1998)

Tabelle 2.2

Nr	Tagebuchnr.	Probenbez.	Labor	PCB 77	PCB 126	PCB 169	PCB 28	PCB 52	PCB 101	PCB 138	PCB 153	PCB 180	ΣPCB(6) (6 n.Ballschm.)
				ng/kg	ng/kg	ng/kg	µg/kg	µg/kg	µg/kg	µg/kg	µg/kg	µg/kg	µg/kg
1	39701889	Coplan	2	585000	10900	313	9900	15500	18100	18100	27300	10000	98900
2	39902912	Altöl 1	2	10440	326	11	70	60	180	410	320	210	1250
3	39902913	Altöl 2	2	30632	782	22	170	120	180	360	290	170	1290
4	39902790	Trafoöl (Bj`81)	2 , 1	21097	2844	33	<200	2900	4400	2100	1500	210	11110
5	39902791	Trafoöl (Bj`74)	2 , 1	1822	513	43	<200	3200	4800	2200	1600	230	12030
6	30002990	Altöl 3	2 , 1	2938	217	4	220	520	1100	630	690	140	3300
7	30100294	Altöl 4	3	58	<30	40	0,79	0,59	0,88	1,60	1,70	1,20	7
8	30100295	Trafoöl	3	1200	170	52	150	58	620	1600	1500	750	4678

Tabelle 2.3: 17 PCDD/F-Einzelkongenere nach Chemikalienverbotsverordnung

Nr.	Tagebuchnr.	Probenbez.	2,3,7,8-TCDD	1,2,3,7,8-PCDD	1,2,3,4,7,8-HxCDD	1,2,3,6,7,8-HxCDD	1,2,3,7,8,9-HxCDD	1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	OCDD
			ng/kgTM	ng/kgTM	ng/kgTM	ng/kgTM	ng/kgTM	ng/kgTM	ng/kgTM
1	39701889	Coplan	n.n.	n.n.	n.n.	210	60	3440	14170
2	39902912	Altöl 1	n.n.	2,5	4,6	42,7	14,4	281,7	713,7
3	39902913	Altöl 2	n.n.	2,5	4,4	24,8	10,5	178,5	784,6
4	39902790	Trafoöl (Bj`81)	n.n.	n.n.	n.n.	1,4	1,0	10,1	29,2
5	39902791	Trafoöl (Bj`74)	n.n.	1,0	n.n.	3,5	1,7	31,8	113,0
6	30002990	Altöl 3	n.n.	n.n.	n.n.	1,9	n.n.	35,6	273,0
7	30100294	Altöl 4	n.n.	1,3	1,2	2,1	1,7	25,7	33,7
8	30100295	Trafoöl	25,1	3,6	0,3	0,9	1,8	4,0	9,8

Nr.	Tagebuchnr.	Probenbez.	2,3,7,8-TCDF	1,2,3,7,8-PCDF	2,3,4,7,8-PCDF	1,2,3,4,7,8-HxCDF	1,2,3,6,7,8-HxCDF	1,2,3,7,8,9-HxCDF	2,3,4,6,7,8-HxCDF	1,2,3,4,6,7,8-HpCDF	1,2,3,4,7,8,9-HpCDF	OCDF
			ng/kgTM	ng/kgTM	ng/kgTM	ng/kgTM	ng/kgTM	ng/kgTM	ng/kgTM	ng/kgTM	ng/kgTM	ng/kgTM
1	39701889	Coplan	730	300	820	490	140	n.n.	50	250	90	450
2	39902912	Altöl 1	8,2	2,2	4,7	6,5	3,3	n.n.	3,5	62,2	7,6	10,0
3	39902913	Altöl 2	25,2	7,3	12,6	9,1	3,2	n.n.	2,6	11,8	3,0	33,3
4	39902790	Trafoöl (Bj`81)	6,1	1,8	7,7	23,5	77,0	n.n.	3,6	5,3	4,2	1,8
5	39902791	Trafoöl (Bj`74)	23	3,4	13,6	12,6	2,0	n.n.	2,6	3,3	1,2	4,0
6	30002990	Altöl 3	4	n.n.	1,6	5,5	n.n.	n.n.	n.n.	2,7	1,6	18,0
7	30100294	Altöl 4	1	2,8	1,1	10,9	2,2	n.n.	0,5	4,8	1,8	8,6
8	30100295	Trafoöl	85,4	12,4	42,3	19,8	3,2	n.n.	3,2	5,7	1,1	4,2

7. Diskussion

7.1 Gesetzliche Grundlagen

Coplanare PCB in Altölen werden zur Zeit vom Gesetzgeber nicht gesondert berücksichtigt. Zur Beurteilung der betrachteten Schadstoffe in Altöl können im Wesentlichen 3 Verordnungen herangezogen werden.

Die **Chemikalienverbotsverordnung** allgemein verbietet von wenigen speziellen Ausnahmen abgesehen ein In-Verkehr-Bringen von Stoffen/Zubereitungen, die mehr als 50 mg/kg PCB/PCT enthalten. Zur analytischen Bestimmung der PCB findet sich in der Verordnung nur der Hinweis auf „wissenschaftlich anerkannte Prüfverfahren“. In der allgemeinen Handhabung (z.B. beim für Überwachung der Altölverarbeiter zuständige Fachamt –E-) wird dazu das LAGA-Merkblatt „Technische Anforderungen an die Reinigung und Entsorgung von Transformatoren mit PCB-haltiger oder PCB-kontaminierter mineralöhlhaltiger oder synthetischer Isolierflüssigkeit“ herangezogen. In diesem Merkblatt findet sich der Hinweis auf die Bestimmung der PCB nach DIN 51527 (6 Ballschmitter-Kongenerere) und die Multiplikation des dort ermittelten Bestimmungswerts mit dem Faktor 5, dem üblichen Vorgehen bei PCB-Bestimmungen in Altöl.

Für Stoffe/Zubereitungen, die mit polychlorierten Dibenzo-p-dioxinen bzw. –furanen verunreinigt sind, werden in Abschnitt 4 der Chemikalienverbotsverordnung Grenzwerte für die Summen festgelegter Kongenerengruppen unterschiedlicher Toxizität genannt. Diese werden im Folgenden aufgeführt. Der Zahlenwert in der Klammer hinter dem jeweiligen Kongener gibt den Toxizitätsäquivalenzfaktor an.

Gruppe Nr.1 (Grenzwert: 1 µg/kg)

2,3,7,8-Tetrachlordibenzo-p-dioxin (1)
 1,2,3,7,8-Pentachlordibenzo-p-dioxin (0,5)
 2,3,7,8-Tetrachlordibenzofuran (0,1)
 2,3,4,7,8-Pentachlordibenzofuran (0,5)

Gruppe Nr.3 (Grenzwert Gruppe 1 + Gruppe 2 + Gruppe 3: 100 µg/kg)

1,2,3,4,6,7,8-Heptachlordibenzo-p-dioxin (0,01)
 1,2,3,4,6,7,8,9-Octachlordibenzo-p-dioxin (0,001)
 1,2,3,4,6,7,8-Heptachlordibenzofuran (0,01)
 1,2,3,4,6,7,8,9-Octachlordibenzofuran (0,001)

Gruppe Nr.2 (Grenzwert Gruppe 1 + Gruppe 2: 5 µg/kg)

1,2,3,6,7,8-Hexachlordibenzo-p-dioxin (0,1)
 1,2,3,7,8,9-Hexachlordibenzo-p-dioxin (0,1)
 1,2,3,4,7,8-Hexachlordibenzo-p-dioxin (0,1)
 1,2,3,7,8-Pentachlordibenzofuran (0,05)
 1,2,3,4,7,8-Hexachlordibenzofuran (0,1)
 1,2,3,7,8,9-Hexachlordibenzofuran (0,1)
 1,2,3,6,7,8-Hexachlordibenzofuran (0,1)
 2,3,4,6,7,8-Hexachlordibenzofuran (0,1)

In zwei weiteren Gruppen dieses Abschnitts der Chemikalienverbotsverordnung finden sich die entsprechenden bromierten Schadstoffe, die in dieser Untersuchung jedoch nicht berücksichtigt wurden und daher nicht aufgeführt wurden.

Die **Gefahrstoffverordnung** bezieht sich auf die Chemikalienverbotsverordnung und nennt für PCB/PCT den gleichen Grenzwert von 50 mg/kg. Die Analytik der PCB wird dabei wie bei der Chemikalienverbotsverordnung geschildert gehandhabt (Bestimmung der PCB nach DIN 51527 multipliziert mit 5).

Zur Frage der Aufarbeitung von Altöl wird in der novellierten **Altölverordnung** (wie auch in der bis zum 1.5.2002 gültigen Fassung von 1987) ein Grenzwert zum Aufarbeiten von 4 mg/kg genannt. Nach der neuen Altölverordnung ist zur Bestimmung bzw. Berechnung der PCB-Gehalte die Europeanorm DIN EN 12766 zu berücksichtigen. In deren zweitem Teil findet sich die gleiche Berechnungsgrundlage der PCB-Gesamtsumme wie auch in der bisher heranzuziehenden DIN 51527 (d.h. die 6 PCB-Kongeneren nach Ballschmiter multipliziert mit Faktor 5 ergeben die PCB-Gesamtsumme). Eine Bewertung von PCDD/F-verunreinigten Proben ist in der Altölverordnung nicht geregelt.

7.2 Bewertung der PCDD/F-Gehalte und der coplanaren PCB-Gehalte nach gesetzlichen Grundlagen

Die Grenzwerte der Chemikalienverbotsverordnung werden auf Grund der gemessenen PCDD/F nur in Probe 1 überschritten. Für die Auswertung in der vorliegenden Untersuchung wurden die coplanaren PCB rein rechnerisch je nach Toxizitätsäquivalenzfaktor (TEF) in die entsprechenden Gruppen zu den PCDD/F – Kongeneren vergleichbarer Toxizität (s. Kap. 7.1) addiert. PCB 126 mit einem TEF von 0,1 wurde zu Gruppe 2 gerechnet. PCB 169 (TEF = 0,01) wurde bei dieser Bewertung zu Gruppe 3 addiert, da die dort aufgeführten PCDD/F ebenfalls fast durchgehend über einen TEF von 0,01 verfügen. PCB 77 (TEF = 0,0001) wird in dieser Betrachtung nicht berücksichtigt, da die Chemikalienverbotsverordnung auch PCDD/F-Kongeneren mit entsprechendem TEF nicht berücksichtigt. Tabelle 3 zeigt diese Bewertung nach Gruppen der Chemikalienverbotsverordnung in einer Gegenüberstellung ohne und mit Einbeziehung der coplanaren PCB.

Während sich bei den weniger toxischen Kongeneren in Gruppe 3 die Addition von PCB 169 wegen der geringen Absolutkonzentrationen kaum bemerkbar macht, ändern sich die Werte in Gruppe 2 bei Addition des coplanaren PCB 126 signifikant. Zur Verdeutlichung dieses Sachverhalts ist in Tabelle 3 der „Steigerungsfaktor“ (ohne PCB 126 → mit PCB 126) mit aufgeführt.

Die Berücksichtigung des PCB 126 führt bei einer Bewertung analog Chemikalienverbotsverordnung bei den hier untersuchten Proben zu bis zu 24fach höheren Toxizitätswerten als bei alleiniger Berücksichtigung der PCDD/F.

In der vorliegenden Untersuchung führt diese Berücksichtigung der coplanaren PCB bei Probe 1 zu einer weiteren Grenzwertüberschreitung, da unter Einbeziehung der coplanaren PCB nun auch der Grenzwert der Gruppe 2 überschritten ist. (Die gesetzliche Bewertung der Gesamtprobe tangiert dieses nicht, da nach Chemikalienverbotsverordnung die Überschreitung **eines** Grenzwerts ausreicht, um das Inverkehrbringen zu verhindern.)

Die anderen Proben erreichen trotz hoher Anteile der coplanaren PCB die Grenzwerte nicht. Besonders die Betrachtung von Probe 4 zeigt aber, dass furandominierte Proben, deren Schadstoffpotential nach Chemikalienverbotsverordnung nicht gravierend ist, da dort die PCDF wegen geringerer TEF nicht so stark berücksichtigt werden, bei Verunreinigung mit coplanaren PCB erheblich unterschätzt werden.

Besonders Trafoaltöle, die meistens furandominiert und aufgrund ihrer Historie häufig stark PCB-belastet sind, können demnach in ihrer Toxizität eklatant unterschätzt werden¹². Besondere Aufmerksamkeit erfordern Proben, die abweichend von den Hintergrundproben (die im allgemeinen PCB 77 dominiert sind) einen deutlichen PCB 126-Anteil aufweisen.

Frühere Untersuchungen des Fachamts für Umweltuntersuchungen Hamburg¹³ sowie Literaturdaten¹⁴ zeigen, dass dieses besonders bei thermisch belasteten Proben, die aus der metallverarbeitenden Industrie stammen, der Fall sein kann.

7.3 Bewertung der PCB(6)-Gehalte nach gesetzlichen Grundlagen

Zieht man zur Bewertung der PCB-Ergebnisse die Chemikalienverbotsverordnung bzw. Gefahrstoffverordnung heran, findet man in 3 Proben (Probe Nr. 1, 4, 5) Überschreitungen des Grenzwertes für den PCB-Gesamtgehalt von 50 mg/kg (s. Tab.2.1.). Wegen der im Vergleich dazu geringen coplanaren PCB-Gehalte führt die Addition der coplanaren PCB zu keiner anderen Bewertung. Die weiteren Proben mit Gesamt- I-TEQ-Werten von 4,3 - 101 ng/kg werden demnach durch den PCB-Grenzwert der Chemikalienverbotsverordnung nicht erfasst.

Die Bewertung der Messwerte an Hand der Altölverordnung ist ebenfalls nur über die PCB(6)-Gehalte möglich. Der Grenzwert, der über die Erlaubnis zur Aufbereitung entscheidet (6 PCB nach Ballschmiter < 4 mg/kg), wird in den Proben 1, 4, 5 und 8 überschritten. Proben mit I-TEQ-Gesamtgehalten von 4,3 – 101,0 ng/kg können demnach wiederverwertet werden.

Die in Kapitel 5 erläuterte Analysenproblematik führt bei der Bewertung nach Altölverordnung dazu, dass bei 4 doppelt untersuchten Altölproben schon 2 grenzwertrelevante Analysen dabei sind. Probe 5 und 8 weisen je nach untersuchendem Labor einen PCB(6)-Gehalt von über oder unter 4 mg/kg Öl auf, wären nach Altölverordnung also je nach Labor von einer weiteren Aufbereitung ausgeschlossen oder nicht.

¹² Legt man den maximalen Steigerungsfaktor 24 durch die Berücksichtigung von PCB 126 zu Grunde, reicht unter Umständen schon ein nach Chemikalienverbotsverordnung, Gruppe 2 ermittelter PCDD/F-Wert von etwas über 200 Nanogramm, um **mit** Berücksichtigung von PCB 126 den Grenzwert von 5000 Nanogramm zu überschreiten.

¹³ Hamburger Umweltberichte 60/01: „Coplanare PCB in Hamburger Böden“

¹⁴ de Leer, E.W.B., Lexmond, R.J., de Zeeuw, M.A. (1989) „De-novo-synthesis of chlorinated biphenyls, dibenzofurans and dibenzo-p-dioxins in the fly ash catalyzed reaction of toluene with hydrochloric acid“, Chemosphere 19 (8/9), 1141

8. Zusammenfassung

Die vorliegende Untersuchung von 8 Altölproben unterschiedlicher Herkunft beschäftigt sich mit der Analytik auf die schwerflüchtigen polychlorierten Biphenyle (PCB) und polychlorierten Dibenzodioxine sowie -furanen (PCDD/F). Dabei wurde besonderes Augenmerk auf die unterschiedliche Toxizität der analysierten PCB-Kongeneren gelegt, d.h. neben den üblichen 6 PCB-Kongeneren nach Ballschmiter wurden auch die drei häufigsten coplanaren PCB-Kongeneren bestimmt. Die Ergebnisse wurden unter Anwendung des Toxizitätsäquivalenzkonzepts sowie nach gesetzlichen Grundlagen bewertet. Zudem wurden die Daten laborspezifisch ausgewertet. Die vorliegende Untersuchung kommt zu folgenden Ergebnissen:

- Die Gehalte der untersuchten Altöle an den 6 PCB nach Ballschmiter (PCB(6)), den 3 coplanaren PCB 77, 126 und 169 und den polychlorierten Dibenzop-dioxinen und -furanen (PCDD/F) variieren sehr stark.
- Der Anteil der coplanaren PCB an den PCB(6) variiert ebenfalls sehr stark (max. 2,4 %), bei einer rein additiven PCB-Auswertung spielen die coplanaren PCB wegen der geringen Absolutgehalte jedoch eine untergeordnete Rolle.
- Es ist keine Beziehung dieser einzelnen Schadstoffgruppen zueinander erkennbar.
- Die Gesamtoxizität der Proben (PCDD/F + coplanare PCB, nach dem Modell der Toxizitätsäquivalenzfaktoren berechnet) wird bis zu 94,6 % durch die coplanaren PCB bestimmt. Der Anteil, den die coplanaren PCB an der Gesamtoxizität stellen, ist dabei unabhängig von der (absoluten) Gesamtbelastung der Proben.
- Eine rechnerische Einbeziehung der coplanaren PCB nach Abschnitt 4 der Chemikalienverbotsverordnung zeigt, dass hier besonders bei furandominierten Proben die Gefahr der toxikologischen Unterbewertung der Proben groß ist. Der Grenzwert der Gruppe 2 steigt in den hier untersuchten Proben mit Einbeziehung der coplanaren PCB um das bis zu 24fache.
- Bei den 8 hier untersuchten Proben dürften 3 auf Grund ihres PCB(6)-Gehalts bei einer Bewertung nach Chemikalienverbotsverordnung nicht mehr in Verkehr gebracht werden, davon eine auch wegen ihres PCDD/F-Gehalts nicht. 4 der 8 Proben dürfen nach Altölverordnung nicht wiederverwertet werden. Die mit den vorhandenen Grenzwerten nicht erfassten Proben haben eine Gesamtoxizität von bis zu 100 ng/kg I-TEQ.
- Ein Laborvergleich zeigt große Probleme bei der Analytik von PCB(6) und coplanaren PCB in Altölen.

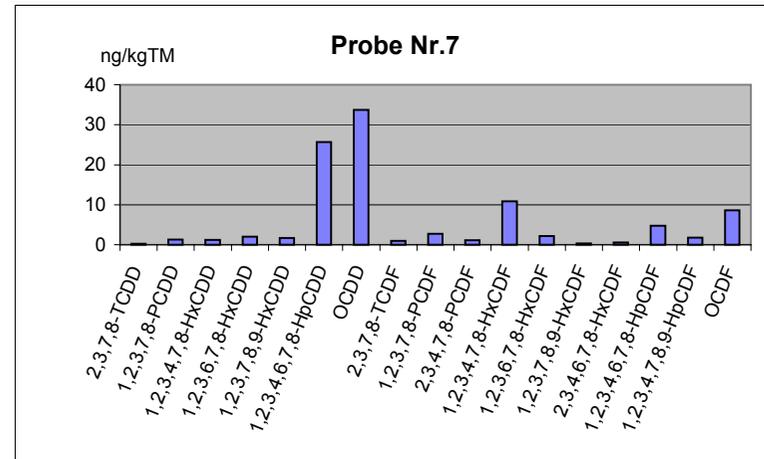
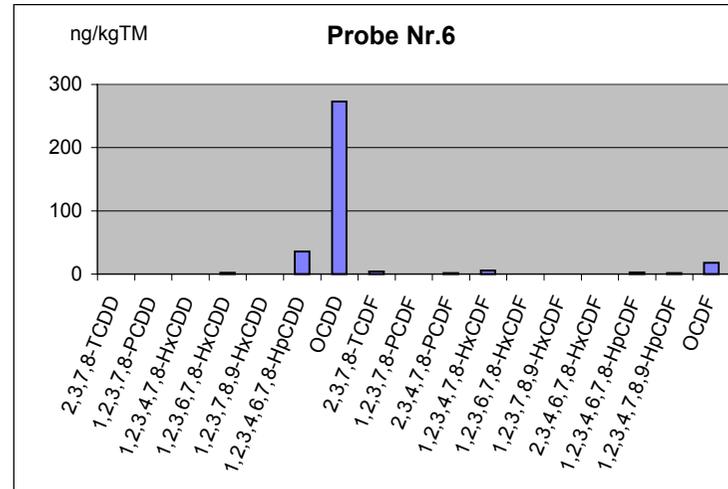
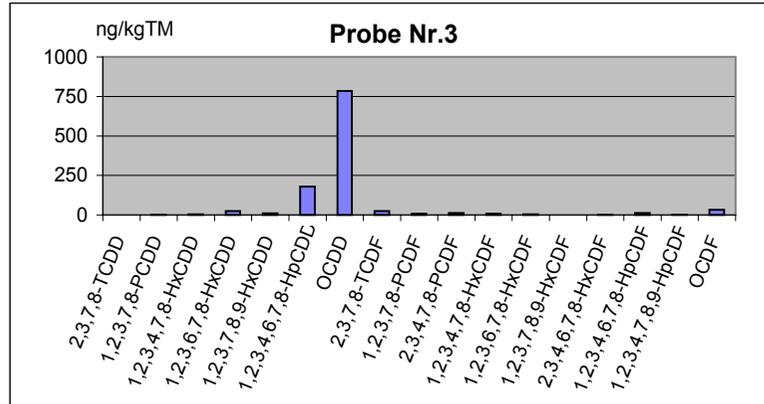
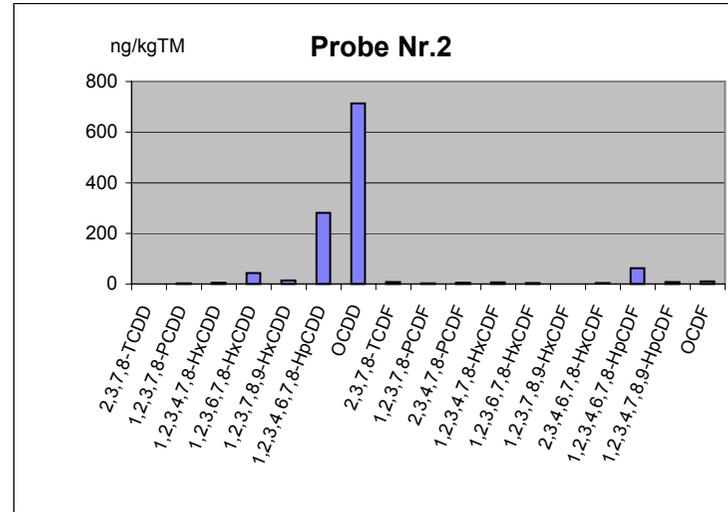
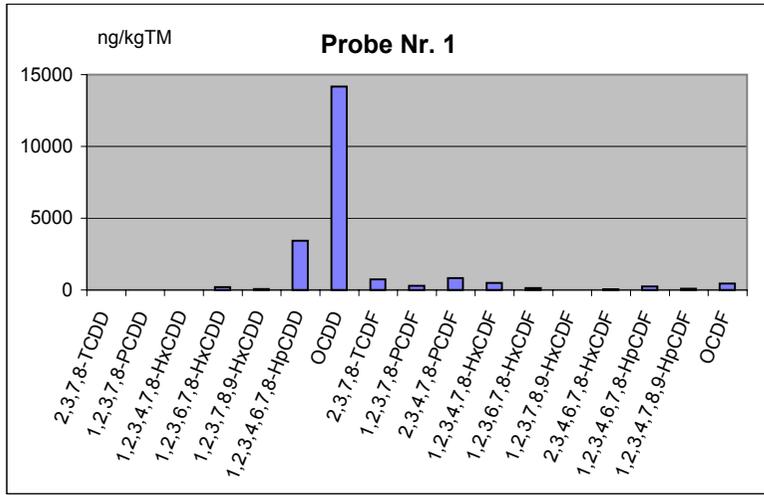
Bei den hier untersuchten Proben werden die meisten Proben mit erhöhten Gesamt-I-TEQ-Gehalten über die Grenzwerte aus der Chemikalienverbotsverordnung bzw. der Altölverordnung miterfasst. Allerdings weisen die geringe Korrelation zwischen den Parametergruppen, der teilweise sehr hohe Anteil der durch coplanare PCB verursachten Toxizität an der Gesamtoxizität verbunden mit einer sehr großen Analysenunsicherheit darauf hin, dass mit schadstoffbelasteten Altölproben zu rechnen ist, die in den Verkehr bzw. zur Wiederaufarbeitung gelangen.

Anlage 1

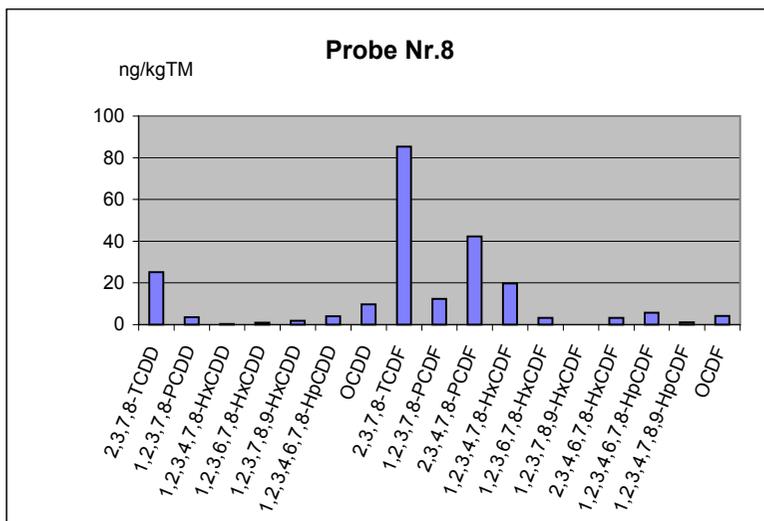
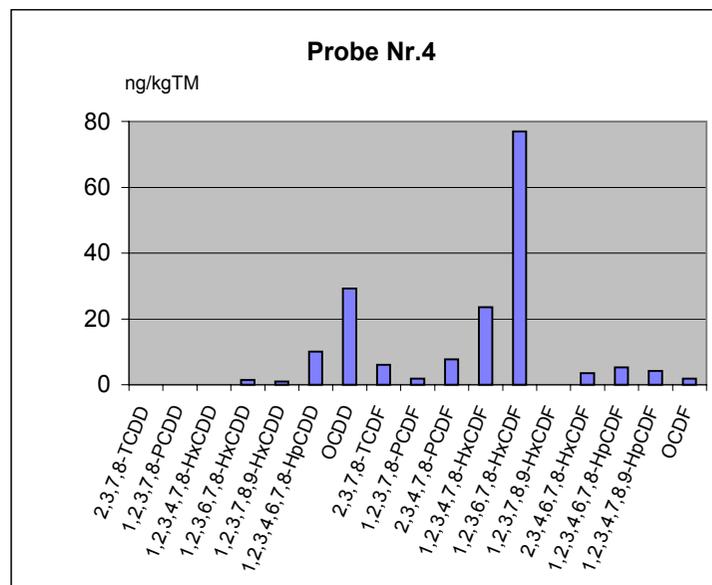
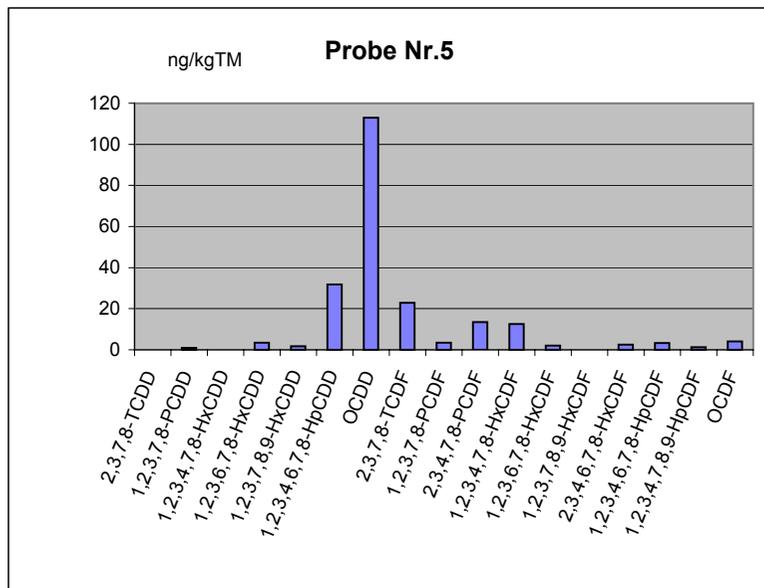
Nr	Tagebuchnr.	Probenbez.	Labor Nr.	PCB 77	PCB 126	PCB 169	PCB 28	PCB 52	PCB 101	PCB 138	PCB 153	PCB 180	ΣPCB(6)
				ng/kg	ng/kg	ng/kg	µg/kg	µg/kg	µg/kg	µg/kg	µg/kg	µg/kg	(6 n.Ballschm.) µg/kg
2	39902912	Altöl 1	2	10440	326	11	70	60	180	410	320	210	1250
			1	18200	370	6	-	-	-	-	-	-	-
3	39902913	Altöl 2	2	30632	782	22	170	120	180	360	290	170	1290
			1	71300	977	19	-	-	-	-	-	-	-
4	39902790	Trafoöl (Bj`81)	2	21097	2844	33	***	***	5400	3400	2400	150	11350
			1	46200	3530	33	<200	2900	4400	2100	1500	210	11110
5	39902791	Trafoöl (Bj`74)	2	1822	513	43	***	***	480	810	670	280	2240
			1	2350	545	37	<200	3200	4800	2200	1600	230	12030
7	30100294	Altöl	4	-	-	-	11	102	33	33	0	30	209
			3	58	<30	40	0,79	0,59	0,88	1,60	1,70	1,20	7
8	30100295	Trafoöl	4	-	-	-	148	269	453	614	878	494	2856
			3	1200	170	52	150	58	620	1600	1500	750	4678

*** PCB 28, 52 n.Angabe des Labors nicht auswertbar

Anlage 2



Anlage 2

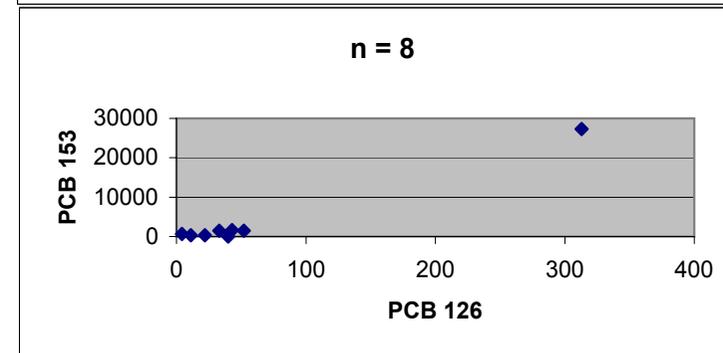
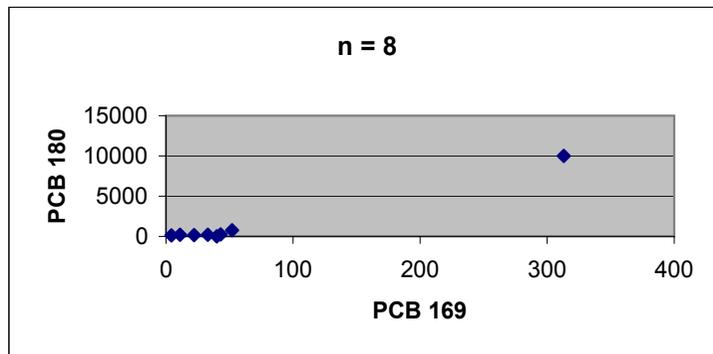
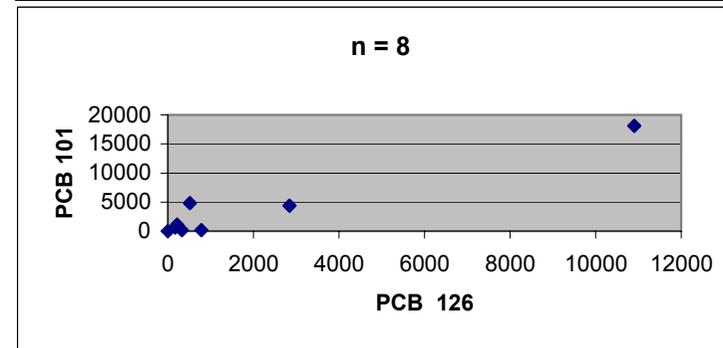
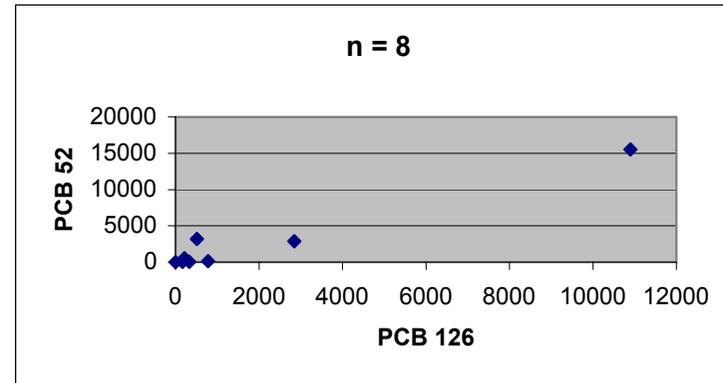


Anlage 3

Korrelationsfaktoren r für die Abhängigkeit der PCB-Kongeneren untereinander:

n=7	PCB 77	PCB 126	PCB 169
PCB 28	0,1239	-0,356506	-0,47581
PCB 52	0,060165	0,638954	0,271178
PCB 101	0,020695	0,629483	0,291376
PCB 138	-0,05821	0,538666	0,506924
PCB 153	-0,14302	0,43457	0,507367
PCB 180	-0,18545	-0,080328	0,496811

n=8	PCB 77	PCB 126	PCB 169
PCB 28	0,983216	0,967272	0,984941
PCB 52	0,99841	0,978007	0,966777
PCB 101	0,967839	0,969073	0,952046
PCB 138	0,948648	0,978597	0,98891
PCB 153	0,988668	0,974643	0,990339
PCB 180	0,995804	0,966541	0,990171



Anlage 4

Korrelationsfaktoren r (n=8)

	PCB 77	PCB 126	PCB 169
2,3,7,8-TCDF	0,992	0,958	0,496
1,2,3,7,8-PCDF	0,998	0,967	0,411
2,3,4,7,8-PCDF	0,997	0,967	0,444
1,2,3,4,7,8-HxCDF	0,998	0,975	0,421
1,2,3,6,7,8-HxCDF	0,873	0,956	0,245
1,2,3,7,8,9-HxCDF	nicht ausgewertet		
2,3,4,6,7,8-HxCDF	0,997	0,935	0,424
1,2,3,4,6,7,8-HpCDF	0,973	0,935	0,351
1,2,3,4,7,8,9-HpCDF	0,998	0,972	0,379
OCDF	0,999	0,966	0,392
2,3,7,8-TCDD	nicht ausgewertet		
1,2,3,7,8-PCDD	nicht ausgewertet		
1,2,3,4,7,8-HxCDD	nicht ausgewertet		
1,2,3,6,7,8-HxCDD	0,981	0,941	0,336
1,2,3,7,8,9-HxCDD	0,973	0,926	0,295
1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	0,997	0,963	0,376
OCDD	0,999	0,965	0,380