

# **Entwicklung von exakten Bestimmungsverfahren für polychlorierte Biphenyle (PCB) und polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe (PAK) in Recyclingholz zur stofflichen Verwertung**

Dipl.-Ing. (FH) Andrea Schulze, Fraunhofer-Institut für Holzforschung,  
Wilhelm-Klauditz-Institut (WKI)

## **Zusammenfassung**

Ziel dieses Forschungsvorhabens war die Entwicklung von exakten Bestimmungsverfahren für polychlorierte Biphenyle (PCB) und polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe (PAK) in Recyclingholz zur stofflichen Verwertung. Sowohl bei den PCB wie auch bei den PAK handelt es sich um Substanzgruppen mit einer großen Anzahl an Einzelelementen, daher werden zur Analyse sogenannte Leit-Komponenten herangezogen. Die Analyse von PCB und PAK in Holzproben umfasst eine Reihe von Arbeitsschritten: Zerkleinerung der Holzproben, Extraktion möglicherweise darin enthaltener PCB und PAK, analytische Quantifizierung ausgewählter Leitkomponenten und Interpretation der Ergebnisse. Für ein effizientes Analyseverfahren sollten beide Substanzgruppen in einem Extraktionsschritt erfasst werden, was für die Matrix Recyclingholz im Wesentlichen zu optimieren war.

Bedingt durch das Inkrafttreten der Altholzverordnung am 01. März 2003 erfährt die Stoffgruppe der polychlorierten Biphenyle (PCB) eine besondere Bedeutung. Im Rahmen der Verwertung von Altholz zur Holzwerkstoffherstellung ist bei der Fremdüberwachung ein Grenzwert für PCB zu überprüfen. Im Gegensatz dazu erfolgt die Überprüfung auf Teeröle nach jeder Probenahme durch Beurteilung der Färbung.

### **Polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe (PAK):**

Holzschutzmittel auf Teerölbasis werden seit über 150 Jahren im Holzschutz eingesetzt. Teeröle enthalten neben einer Vielzahl anderer Substanzen hohe Konzentrationen an polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffen (PAK).

Während die Analyse der meisten Holzschutzmittel durch Nachweis des Wirkstoffs unmittelbar möglich ist, lässt sich das komplexe System Teeröl im Spurenbereich nur mittels ausgewählter Leitkomponenten nachweisen.

Die polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffe (PAK) sind eine Substanzgruppe mit mehreren hundert Einzelsubstanzen. Heute wird nach der US-Umweltbehörde EPA auf 16 Leit-PAK zurückgegriffen, deren einzelne Gehalte zum Gesamt-PAK-Gehalt addiert werden. Als Leitkomponente wird zur Beurteilung von PAK-Belastungen in Luft, Wasser und festen Materialien aufgrund der Toxizität häufig Benzo[a]pyren (BaP) herangezogen. Hierbei ist problematisch, dass der Benzo[a]pyren-Anteil in behandeltem Holz recht gering im Vergleich zu anderen Verbindungen der 16 EPA-PAK (beispielsweise Fluoranthen, Anthracen, Pyren) ist.

Die Erkennung von Hölzern, die eine Belastung mit PAK aufweisen, ist vor allem bei der Verwertung und Beseitigung von Interesse.

Am 01. März 2003 ist die Verordnung über die Entsorgung von Altholz (AltholzV) in Kraft getreten, diese fordert einen Ausschluss von mit Holzschutzmitteln kontaminiertem Altholz aus dem Produktionsprozess für Recyclinghölzer.

Bei den durchgeführten Untersuchungen wurden jeweils die von der EPA vorgeschlagenen 16 Substanzen in den Proben analysiert.

Vorrangig sollte die Extraktion der PAK aus Altholz optimiert werden. Hierzu wurden zunächst durch Voruntersuchungen die zur Verfügung stehenden Proben auf ihre Eignung zur Entwicklung bzw. zum Vergleich von Extraktionsvarianten untersucht. Schließlich wurden für die verschiedenen Extraktionsvarianten 4 Proben mit unterschiedlichen Konzentrationen an PAK eingesetzt.

Als Extraktionsverfahren wurden zunächst unterschieden: Soxhlet und eine Kombination aus Ultraschall und Schütteln. Als Lösemittel wurden eingesetzt: Toluol, Cyclohexan und Aceton. Von jeder Probe wurden Dreifachansätze extrahiert und die 16 EPA-PAK einzeln ausgewertet (Ausnahme: Benzo[b]fluoranthren und Benzo[k]fluoranthren: Summenauswertung). Zum Vergleich der verschiedenen Extraktionsvarianten wurde die Summe der 16 EPA-PAK herangezogen.

Bei allen drei Lösemitteln wurden mit einer Soxhlet-Extraktion deutlich geringere Extraktionsausbeuten erzielt als mit einer Extraktion durch Ultraschall und Schütteln. Eine Soxhlet-Extraktion ist bedingt durch die ständige Beaufsichtigung des Extraktionsvorgangs, einem höheren Lösemittelverbrauch und das notwendige Einrotieren sowie dem ständigen Heizprozess auch aus wirtschaftlichen Gründen nicht vorteilhaft.

Bei Vergleich der Lösemittel liefern Toluol und Aceton vergleichbare Werte, während bei Extraktion mit Cyclohexan deutlich geringere Ausbeuten festgestellt wurden. Unabhängig vom verwendeten Verfahren und Lösemittel weist die Probe mit niedrigsten PAK-Gehalten deutlich geringere Unterschiede auf. Möglicherweise erfolgt die Extraktion bei niedrigen PAK-Gehalten relativ schnell und vollständig.

Zusätzlich wurde eine verkürzte Extraktion nur durch Ultraschall untersucht. Hierbei stellte sich heraus, dass nach 30-minütiger Ultraschall-Extraktion etwa 70 % der Extraktionsausbeute von der kombinierten Ultraschall/Schüttel-Methode erreicht wurden. Eine solche Extraktion könnte ggf. im Rahmen eines Schnelltests Anwendung finden.

Weitergehend wurde die Zusammensetzung der 16 EPA-PAK Summe näher betrachtet und festgestellt, dass bei allen durchgeführten Extraktionen die prozentuale Verteilung der 16 Substanzen sehr ähnlich war. Als Hauptkomponenten traten bei allen Proben auf: Fluoranthren, Pyren, Phenanthren, Anthracen, Benzo[a]anthracen und Chrysen. Der Anteil dieser sechs Verbindungen betrug im Mittel 84 % der 16 EPA-PAK Summe unabhängig von Extraktionsverfahren und Lösemittel.

Anschließend wurde der prozentuale Anteil des Benzo[a]pyrens an der PAK-Summe berechnet. Dieser betrug im Mittel etwa 3 %, bei der Probe mit den geringsten PAK-Gehalten etwa 5 %.

In der zweiten Sitzung des projektbegleitenden Arbeitskreises wurde der Wunsch geäußert, die Lösemittel Methanol und n-Hexan in die Untersuchungen einzubeziehen. Diese Extraktionsversuche wurden mit dem Extraktionsverfahren Ultraschall und Schütteln durchgeführt. Als Ergebnis zeigte sich, dass die Extraktionsausbeute des n-Hexans in etwa vergleichbar mit der des Cyclohexans ist. Im direkten Vergleich zum Toluol und Aceton liefern beide Hexan-Varianten allerdings nur etwa 50 % der Extraktionsausbeute. Bei Einsatz des Lösemittels Methanol werden die geringsten PAK-Gehalte von allen Extraktionsvarianten gemessen. Damit scheidet Methanol für die Extraktion von PAK aus der Matrix Holz als Lösemittel eindeutig aus.

Für die Extraktion von PAK aus Holz eignen sich eine Kombination aus Ultraschall und Schütteln als Verfahren und entweder Toluol oder Aceton als Lösemittel.

### **Polychlorierte Biphenyle (PCB):**

Die am 01. März 2003 in Kraft getretene Altholzverordnung besagt, dass im Rahmen der Verwertung von Altholz zur Holzwerkstoffherstellung ein Grenzwert für polychlorierte Biphenyle (PCB) zu überprüfen ist. In diesem Zusammenhang wird ein Bedarf von validierten und standardisierten Verfahren zum Nachweis von PCB in der Matrix Holz deutlich.

Bei den polychlorierten Biphenylen handelt es sich um eine Gruppe von 209 Einzelverbindungen (Kongeneren), die in der Vergangenheit in technischen Produkten eingesetzt wurden. Eine systematische, heute weitgehend akzeptierte und verwendete Nomenklatur für PCB wurde 1980 von Herrn Ballschmiter vorgeschlagen. Die Analytik der PCB ist aufgrund der vielfältigen Isomere komplex. Aus praktischen Gründen werden sechs Leitkongeneren (PCB 28, 52, 101, 138, 153 und 180) analysiert, deren Gehalt addiert und (bei Vorgehen nach LAGA-Empfehlung) mit dem Faktor 5 multipliziert wird. Der in den Entwürfen der Altholzverordnung vom 23.02.2001 und 06.02.2002 vorgeschlagene Grenzwert von 5 mg/kg bezieht sich auf die Summe der 6 Leitkongeneren. Inzwischen wurde die Altholzverordnung dahingehend geändert, dass nach Summenbildung der 6 Leitkongeneren der LAGA-Faktor 5 einzubeziehen ist. Dies entspricht einer Senkung des Grenzwerts um eben diesen Faktor, wodurch der zusätzliche Analysenschritt der Einengung erforderlich wird, um die notwendigen analytischen Nachweis- und Bestimmungsgrenzen zu gewährleisten.

Zunächst wurden im Rahmen des Projekts 39 statistisch ausgewählte Altholzproben mit einer vorläufigen Methode auf ihre Gehalte an PCB untersucht, um die Relevanz dieser Stoffgruppe im Altholz zu untersuchen. Einbezogen wurde vorgebrochenes Altholz, Recyclinghackschnitzel und –späne. In 39 untersuchten Altholzproben wurden lediglich in zwei Fällen quantifizierbare Gehalte von 1,2 und 1,3 mg/kg für die Summe der 6 PCB-Leitkongeneren, d.h. 6,0 und 6,5 mg/kg nach Einbezug des Faktors 5, und in sechs Fällen PCB-Gehalte zwischen Nachweis- und Bestimmungsgrenze ( $0,3 \text{ mg/kg} < x < 1 \text{ mg/kg}$  bzw.  $1,5 \text{ mg/kg} < x < 5,0 \text{ mg/kg}$ ) gefunden. In keiner der restlichen 31 Proben konnten polychlorierte Biphenyle nachgewiesen werden. Damit ist der Summengehalt der 6 PCB-Leitkongeneren mit den Ballschmiter-Nummern 28, 52, 101, 138, 153 und 180 in diesen Proben  $< 0,3 \text{ mg/kg}$  bzw. der Gesamtgehalt an PCB  $< 1,5 \text{ mg/kg}$ .

Die Einführung des Faktors 5 bewirkt in den beiden Proben mit den höchsten gemessenen PCB-Gehalten eine Überschreitung des Grenzwerts. Nach den zuvor angesetzten Kriterien wiesen diese beiden Proben eine deutliche Unterschreitung des Grenzwerts auf.

Im Rahmen der Methodenentwicklung wurden in erster Linie Extraktionsversuche durchgeführt, hierbei sind die Verfahren Soxhlet, Schütteln, Ultraschall sowie Kombinationen einbezogen worden. Als Lösemittel wurden erfasst: n-Hexan, Toluol, Methanol und Aceton.

Weiterhin wurde die Detektion über Elektroneneinfangdetektor (GC/ECD) untersucht sowie ein hierfür notwendiger Aufreinigungsschritt (Clean-Up).

In die Versuche einbezogen wurden 5 Holzproben. Davon enthielt eine Probe keine PCB, drei Proben waren abgemischte Proben (Holz einer Akkustikdeckenplatte abgemischt mit Buchen- und Fichtenholzspänen) unterschiedlicher PCB-Gehalte und eine Probe war eine PCB-haltige Realprobe aus Altholzspänen.

Als Extraktionsverfahren wurden zunächst unterschieden: Soxhlet und eine Kombination aus Ultraschall und Schütteln. Von jeder Probe wurden Dreifachansätze extrahiert und die 6 Leitkongeneren einzeln ausgewertet. Zum Vergleich der Extraktionsverfahren wurde in erster Linie die Summe der 6 Leitkongeneren herangezogen, aber auch der Einfluss des LAGA-Faktors 5 graphisch dargestellt.

Unabhängig vom Extraktionsverfahren traten durch den Einsatz von Toluol, n-Hexan, Aceton oder Methanol keine signifikanten Unterschiede auf. Auch zwischen den beiden überprüften Extraktionsverfahren war kein wesentlicher Unterschied im analytischen Ergebnis festzustellen. Generell scheint die Extraktion eventuell im Holz vorhandener PCB sehr viel leichter zu erfolgen

als beispielsweise beim Pentachlorphenol (PCP). Dies liegt wahrscheinlich daran, dass die polychlorierten Biphenyle keine OH-Gruppe wie das PCP enthalten.

Als Ergebnis aus diesen Untersuchungen wurde Ultraschall in Kombination mit Schütteln einer Soxhletextraktion vorgezogen, da diese Variante schneller und weniger arbeitsaufwendig ist.

Weitergehend wurde eine Extraktion nur durch Ultraschall (E7) und durch Ultraschall gefolgt von einem kurzen Schüttelvorgang (E8) untersucht und direkt mit der Variante Ultraschall gefolgt von Schütteln über Nacht (E9) verglichen. Die Messergebnisse der Varianten E7 und E8 lagen unter denen von E9. Allerdings muss hier bedacht werden, dass 6 Analysen zu einem Ergebnis zusammengefasst werden. Damit wird deutlich, dass die Unterschiede der Messergebnisse wahrscheinlich durch die Verteilung der kontaminierten Späne in der Mischung bedingt sind und keine wesentliche Differenz zeigen.

Damit können PCB auch durch Extraktion im Ultraschallbad aus der Holzmatrix gelöst werden, empfohlen wird allerdings eine Ultraschallextraktion gefolgt von einem Schüttelvorgang über Nacht, um in jedem Fall die bestmögliche Durchmischung von Holzmatrix und Lösemittel zu gewährleisten.

Desweiteren wurde die GC/ECD-Detektion untersucht, bei der eine Aufreinigung erforderlich ist, um eine korrekte Integration der Peaks zu gewährleisten. Mit dem Aufreinigungsschritt waren die Ergebniswerte der PCB etwas geringer als ohne, wobei zwischen den Detektionsvarianten GC/ECD und GC/MS keine Unterschiede festzustellen waren.

Weiterhin war festzustellen, dass die Streuungen der Dreifachansätze der Realprobe deutlich größer waren als die der abgemischten Proben.

Bei Betrachtung der Zusammensetzung der Summe der 6 Leitkongenere wurde in den untersuchten Proben gefunden, dass PCB 138 den größten Gehalt aufwies, gefolgt von PCB 153, PCB 180, PCB 101, PCB 52 und PCB 28.

#### **PAK und PCB:**

Die Extraktion von PAK und PCB aus der Matrix Holz ist mit der Kombination Ultraschall (45 min) gefolgt von Schütteln (15 h, über Nacht) als Extraktionsverfahren und entweder Toluol oder Aceton als Lösemittel möglich.

Als Lösemittel wird Toluol empfohlen, da es weniger flüchtig als Aceton ist und bedingt durch die Pentachlorphenol-Analytik Erfahrungen mit Toluol in Kombination mit der Matrix Holz bestehen.

Als Messtechnik kann für beide Substanzgruppen GC/MS im SIM-Modus eingesetzt werden, wobei zwei getrennte Analysenläufe erforderlich sind.

Die Untersuchungen wurden vom Bundesministerium für Wirtschaft und Arbeit (BMWA) über die Arbeitsgemeinschaft industrieller Forschungsvereinigungen (AiF) und den Verein für Technische Holzfragen (VTH) gefördert.

Förderkennzeichen: 12591 N