



Prüfbericht zu Auftrag 060265

Auftraggeber: Bayerisches Landesamt für Umwelt
Ref. 21 - Dr. Sedlmaier
Bgm.-Ulrich-Str. 160
86179 Augsburg

Auftragsdatum: 12.12.2006

Matrix:

Zielsetzung: Untersuchung von Proben aus dem Umfeld der
Raffinerie Esso nach einer Betriebsstörung

Verantwortliches Labor

Freigegeben von

PD Dr. W. Körner (74) / Dr. Diemer (72)

(Abteilungsleitung)



Auftragsnummer: 60265

Auftraggeber: LfU Ref. 21 - Dr. Sedlmaier

Prüfbericht

1. Untersuchung der Wasserproben

a) Bestimmung von Schwermetallen

Trübe Flüssigkeit in 500 mL-Braunglasflasche mit z.T. deutlichem Bodensatz (Probe 6 und 7) und aufschwimmenden schwarzen Partikeln (bes. Probe 6).

Es erfolgte ein offener Aufschluss mit HNO₃/H₂O₂, Auffüllen auf 50 mL und ICP-MS-Messung. Um den gelösten Anteil zu bestimmen, wurden je 10 mL der Proben per Pipette entnommen, danach angesäuert und am ICP-MS analysiert.

Gelöster Anteil

Parameter	Einheit	5	6	7
Al	µg/L	62.1	504	667
As	µg/L	5.25	22.6	5.52
Cd	µg/L	0.117	4.44	0.116
Co	µg/L	21.1	1020	0.931
Cr	µg/L	<0.7	<0.7	1.03
Cu	µg/L	0.596	1.49	4.18
Mn	µg/L	6.70	23.7	26.3
Mo	µg/L	198	10183	13.6
Ni	µg/L	1.14	6.39	1.29
Pb	µg/L	<0.2	0.430	1.09
V	µg/L	0.954	2.24	3.93
Zn	µg/L	9.09	6.69	13.4

Gehalte unter Einbeziehung des partikulären bzw. ungelösten Anteils

Parameter	Einheit	5	6	7
Al	µg/L	694	103817	10088
As	µg/L	3.12	104	6.9
Cd	µg/L	0.74	51	0.435
Co	µg/L	100	8983	23.2
Cr	µg/L	1.11	133	16.2
Cu	µg/L	1.85	54	30.2
Mn	µg/L	31.0	130	439
Mo	µg/L	301	40840	63
Ni	µg/L	5.0	72	18.0
Pb	µg/L	0.60	6.5	18.6
V	µg/L	0.84	6.8	12.6
Zn	µg/L	69	24.8	147



Auftragsnummer: 60265

Auftraggeber: LfU Ref. 21 - Dr. Sedlmaier

Prüfbericht

b) Bestimmung von Organischen Stoffen

Die Proben wurden geschüttelt und die Wasserphase (0.2 – 0.5 L) mit suspendierten Partikeln mit 5 bzw. 8 ml n-Hexan extrahiert. Anschließend wurde mit Schwefelsäure auf pH 2 angesäuert und die sauren organischen Substanzen wie z.B. Phenole mit 10 bzw. 15 ml Dichlormethan extrahiert.

Screening der Extrakte und quantitative Bestimmung wurden mit GC-MS durchgeführt. Aus dem Hexanextrakt wurden der KW-Index und die PAK bestimmt. Im Dichlormethanextrakt wurden die Phenole bestimmt.

Die Quantifizierung von Naphthalin, Methylnaphthalinen und Phenol erfolgte über die entsprechenden Standardsubstanzen. C2- und C3-Alkylnaphthaline, Biphenyl, Methylbiphenyle und C2-Alkylbiphenyle wurden über 1-Methylnaphthalin quantifiziert; Kresole sowie C2- und C3-Alkylphenole über Phenol.

Gelöster und partikelgebundener Anteil

Substanz	Einheit	5	6	7
Naphthalin	µg/L	3	11	0.5
1-Methylnaphthalin	µg/L	3.5	66	0.4
2-Methylnaphthalin	µg/L	6.5	120	0.5
C2-Alkylnaphthaline	µg/L	6	60	6
C3-Alkylnaphthaline	µg/L	1	8	<1
Fluoren	µg/L	n.n.	1.4	n.n.
Phenanthren	µg/L	n.n.	0.4	n.n.
Biphenyl	µg/L	2	10	n.n.
Methylbiphenyle	µg/L	n.n.	6.4	n.n.
C2-Alkylbiphenyle	µg/L	n.n.	0.9	n.n.
Phenol	µg/L	n.n.	27	n.n.
Kresole	µg/L	4	35	n.n.
C2-Alkylphenole	µg/L	7	120	n.n.
C3-Alkylphenole	µg/L	2	90	n.n.
KW-Index	mg/L	0.17	5.6	<0.3
Summe PAK (nach EPA)	µg/L	3	12.8	0.5

Weitere EPA-PAK waren nicht nachweisbar.

Die gefundenen Kohlenwasserstoffe liegen hauptsächlich im Bereich von Dodecan bis Hexadecan. Der Anteil der Aromaten beträgt maximal 5 %.

Hinweis: Die Konzentrationen der organischen Parameter sind in der Regel auf zwei signifikante Stellen gerundet.



Auftragsnummer: 60265

Auftraggeber: LfU Ref. 21 - Dr. Sedlmaier

Prüfbericht

2. Untersuchung der Bodenproben

a) Bestimmung von Schwermetallen

Die Bodenproben wurden per Scheibenschwingmühle gemahlen und mit Königswasser aufgeschlossen. Die Untersuchungsergebnisse beziehen sich auf die Trockenmasse.

Element	Einheit	2	10
Al	mg/kg	22168	2187
As	mg/kg	12.2	3.12
Cd	mg/kg	0.920	0.057
Co	mg/kg	67.0	2.40
Cr	mg/kg	74.9	111
Cu	mg/kg	22.2	4.21
Mn	mg/kg	916	122
Mo	mg/kg	236	3.81
Ni	mg/kg	29.1	5.90
Pb	mg/kg	20.1	2.03
V	mg/kg	45.7	6.50
Zn	mg/kg	79.4	11.4
Hg	mg/kg	0.070	0.005

b) Bestimmung von PAK und KW-Index

Zur Bestimmung der PAK nach EPA wurden Aliquote der feldfrischen Proben mit einer Lösung der 16 deuterierten PAK-Standards versetzt und mit Cyclohexan/Aceton (2:1) über Nacht extrahiert (Soxhlet). Nach Einengen der Extrakte und Trocknen mit Natriumsulfat wurde eine säulenchromatographische Reinigung an Kieselgel durchgeführt und die Proben mit GC-MS analysiert.

Da von beiden Proben die Massenfragmentogramme von Naphthalin bis Fluoren erhebliche Störungen durch die hauptsächlich vorhandenen Kohlenwasserstoffe zeigten, wurde nochmal die gleiche Menge der deuterierten PAK-Standards zugesetzt, die Reinigung an einer Kieselgelsäule wiederholt und die Proben stärker verdünnt mit GC-MS analysiert. Die Massenfragmentogramme waren nun deutlich weniger gestört und die Gehalte von Naphthalin, Acenaphthylen, Acenaphthen und Fluoren lagen nun wesentlich niedriger. Bei allen anderen PAK ab Phenanthren stimmten die Konzentrationen mit den zuerst gemessenen Werten im Rahmen der üblichen analytischen Ergebnisunsicherheit überein. In der folgenden Tabelle sind bei diesen PAK jeweils die Mittelwerte aus beiden Messungen angegeben.

Zur Bestimmung des KW-Indexes wurden Aliquote der feldfrischen Proben nach HLUg (Handbuch Altlasten, Band 7, Teil 3) extrahiert und mit GC-FID analysiert.

Die Untersuchungsergebnisse beziehen sich auf die Trockenmasse.



Auftragsnummer: 60265

Auftraggeber: LfU Ref. 21 - Dr. Sedlmaier

Prüfbericht

EPA-PAK	Ergebnis µg/kg TS 60265_2	Ergebnis µg/kg TS 60265_10
Naphthalin	110	1.0
Acenaphthylen	12	0.1
Acenaphthen	17	0.2
Fluoren	26	0.6
Phenanthren	27	1.7
Anthracen	1.9	0.1
Fluoranthren	13	1.0
Pyren	12	1.3
Benz[a]anthracen	5.0	0.1
Chrysen	9.5	0.4
Benzo[b]+Benzo[k]- fluoranthren (Summe)	18	0.7
Benzo[a]pyren	5.8	< 0.1
Indeno[1.2.3-cd]pyren	5.1	0.2
Dibenzo[a,h]anthracen	1.2	< 0.1
Benzo[g,h,i]perylen	5.9	0.3
Summe PAK	270	7.9

Boden

Sand

KW-Index [mg/kg] 608 <100

Die gefundenen Kohlenwasserstoffe liegen hauptsächlich im Bereich von Dodecan bis Hexadecan.
Der Anteil der Aromaten beträgt maximal 5 %.



Auftragsnummer: 60265

Auftraggeber: LfU Ref. 21 - Dr. Sedlmaier

Prüfbericht

3. Untersuchung der Pflanzenproben

a) Bestimmung von Schwermetallen

Die Pflanzenproben wurden über Nacht bei 40 °C getrocknet. Es erfolgte ein Mikrowellenaufschluss mit HNO₃/H₂O₂ und anschließender Schwermetallanalytik mittels ICP-MS.

Die Untersuchungsergebnisse beziehen sich auf die Trockenmasse.

Parameter	Einheit	14	13	12	11	1
Al	mg/kg	88.2	342	75.7	888	28718
As	mg/kg	<0.2	0.420	<0.2	1.31	71.2
Cd	mg/kg	0.028	0.094	0.038	0.506	24.0
Co	mg/kg	0.159	2.15	0.364	48.2	2283
Cr	mg/kg	2.40	2.69	<2	3.43	<100
Cu	mg/kg	4.59	5.32	4.17	8.17	21.0
Mn	mg/kg	31.1	66.8	84.6	40.5	56.1
Mo	mg/kg	3.48	8.43	9.19	182	8955
Ni	mg/kg	1.19	1.04	0.367	2.05	22.7
Pb	mg/kg	0.487	0.497	0.458	1.12	<5
V	mg/kg	<0.25	0.719	<0.25	0.764	<12.5
Zn	mg/kg	19.3	25.6	19.9	30.4	<50
Hg	mg/kg	0.021	0.021	0.023	0.020	0.016



Auftragsnummer: 60265

Auftraggeber: LfU Ref. 21 - Dr. Sedlmaier

Prüfbericht

b) Bestimmung von PAK

Die Grasproben wurden bei 30 °C im Umluftschrank getrocknet. Nach Zusatz einer Lösung der 16 deuterierten PAK-Standards erfolgte die Soxhlet-Extraktion mit Cyclohexan. Nach säulenchromatographischer Reinigung an Kieselgel und durch Flüssig-Flüssig-Verteilung wurden die Proben mit GC-MS analysiert.

Die Untersuchungsergebnisse beziehen sich auf die Trockenmasse.

EPA-PAK	Ergebnis µg/kg 60265_1	Ergebnis µg/kg 60265_11	Ergebnis µg/kg 60265_12	Ergebnis µg/kg 60265_13	Ergebnis µg/kg 60265_14
Naphthalin	300	10	13	3.5	7.2
Acenaphthylen	130	3.9	2.9	1.0	7.8
Acenaphthen	80	10	0.9	0.4	0.6
Fluoren	1800	25	5	2.5	4.5
Phenanthren	360	79	58	17	50
Anthracen	15	5.3	3.7	1.1	6.6
Fluoranthen	15	54	46	14	45
Pyren	31	38	33	13	39
Benz[a]anthracen	1.8	4.5	5.0	2.1	5.5
Chrysen	4.7	12	12	5.5	13
Benzo[b]+Benzo[k]- fluoranthen (Summe)	4.1	7.6	9	4.8	9.8
Benzo[a]pyren	3.3	1.6	1.9	0.5	2.2
Indeno[1.2.3-cd]pyren	1.7	3.0	3.5	1.6	3.1
Dibenzo[a,h]anthracen	< 0.1	0.3	0.3	0.1	0.3
Benzo[g,h,i]perylene	0.5	2.5	2.8	1.2	3.0
Summe PAK	2700	260	200	69	200

Die PAK-Gehalte in den Proben 11-14 liegen im Konzentrationsbereich, der in Weidelgras- und Grünkohlkulturen der immissionsökologischen Dauerbeobachtungsstationen des LfU gefunden wird. Auch die Kongenerenprofile sind ähnlich.

Im Gegensatz dazu zeigt die Probe Nr. 1 ein deutlich anderes Kongenerenprofil und PAK-Gehalte, die eine Größenordnung höher liegen.



Auftragsnummer: 60265

Auftraggeber: LfU Ref. 21 - Dr. Sedlmaier

Prüfbericht

4. Untersuchung der Wischproben

a) Bestimmung von Schwermetallen

Die an den Kleenex-Tüchern (Probe Nr. 3) bzw. den Quarzfaserfiltern (Probe Nr. 4) anhaftenden groben schwarzen Partikel wurden abgeklopft und mit Königswasser aufgeschlossen, da beide Proben sehr hoch mit schwarzen Partikeln belastet waren.

Partikelmasse Probe 3: 1,29541 g; Partikelmasse Probe 4: 0,91756 g

Gehalt der Elemente im Niederschlag

Element	Einheit	3	4
Al	mg/kg	233868	238448
As	mg/kg	792	903
Cd	mg/kg	199	196
Co	mg/kg	19763	20021
Cr	mg/kg	413	279
Cu	mg/kg	76.0	73.6
Mn	mg/kg	79.3	75.7
Mo	mg/kg	85246	85988
Ni	mg/kg	148	146
Pb	mg/kg	401	189
V	mg/kg	22.0	21.2
Zn	mg/kg	27.6	72.6

Unter Berücksichtigung des Flächenbezuges ergibt sich die in der nachfolgenden Tabelle aufgeführte Flächenbelastung:

Element	Einheit	3	4
Al	mg/m ²	891	2188
As	mg/m ²	3.02	8.28
Cd	mg/m ²	0.758	1.80
Co	mg/m ²	75.3	184
Cr	mg/m ²	1.57	2.56
Cu	mg/m ²	0.290	0.675
Mn	mg/m ²	0.302	0.694
Mo	mg/m ²	325	789
Ni	mg/m ²	0.564	1.34
Pb	mg/m ²	1.53	1.74
V	mg/m ²	0.084	0.194
Zn	mg/m ²	0.105	0.666



Auftragsnummer: 60265

Auftraggeber: LfU Ref. 21 - Dr. Sedlmaier

Prüfbericht

Wischprobe 8 war deutlich geringer mit schwarzem Niederschlag belastet. Die zur Probenahme verwendeten beiden Quarzfaserfilter wurden mit Königswasser aufgeschlossen. Parallel dazu erfolgte ein Aufschluss von Blindfiltern. Die Ergebnisse sind in µg (absolut) in der Wischprobe angegeben und sind blindwertkorrigiert.

Parameter	Einheit	8
Al	µg abs.	8324
As	µg abs.	29.4
Cd	µg abs.	10.6
Co	µg abs.	977
Cr	µg abs.	51.1
Cu	µg abs.	16.6
Mn	µg abs.	23.8
Mo	µg abs.	3969
Ni	µg abs.	14.4
Pb	µg abs.	1.51
V	µg abs.	7.75
Zn	µg abs.	63.8

Unter Berücksichtigung des Flächenbezuges ergibt sich die in nachfolgender Tabelle aufgeführte Flächenbelastung

Parameter	Einheit	8
Al	mg/m ²	41.6
As	mg/m ²	0.147
Cd	mg/m ²	0.053
Co	mg/m ²	4.89
Cr	mg/m ²	0.255
Cu	mg/m ²	0.083
Mn	mg/m ²	0.119
Mo	mg/m ²	19.8
Ni	mg/m ²	0.072
Pb	mg/m ²	0.008
V	mg/m ²	0.039
Zn	mg/m ²	0.319



Auftragsnummer: 60265

Auftraggeber: LfU Ref. 21 - Dr. Sedlmaier

Prüfbericht

b) Bestimmung von Organischen Stoffen

Die Kleenex-Tücher von Probe Nr. 3 wurden mit 100 ml n-Hexan versetzt und 3 mal 5 Min. im Ultraschallbad extrahiert. Nach Abdekantieren des Hexanextraktes wurde mit 100 ml Dichlormethan überschichtet und dreimal 5 Min. im Ultraschallbad extrahiert.

Der Hexanextrakt wurde mit GC-FID und GC-MS analysiert und aus diesen Messungen der KW-Index und die PAK bestimmt. Im Dichlormethanextrakt wurden mit GC-MS die Phenole bestimmt.

Die Quantifizierung von Naphthalin, Methylnaphthalinen und Phenol erfolgte über die entsprechenden Standardsubstanzen. C2- und C3-Alkylnaphthaline, Biphenyl, Methylbiphenyle und C2-Alkylbiphenyle wurden über 1-Methylnaphthalin quantifiziert; Kresole sowie C2- und C3-Alkylphenole über Phenol.

Substanz	Einheit	3
1-Methylnaphthalin	mg/m ²	16
2-Methylnaphthalin	mg/m ²	24
C2-Alkylnaphthaline	mg/m ²	50
C3-Alkylnaphthaline	mg/m ²	16
Naphthalin	mg/m ²	0.35
Acenaphthylen	mg/m ²	0.24
Acenaphthen	mg/m ²	0.50
Fluoren	mg/m ²	0.66
Phenanthren	mg/m ²	0.23
Fluoranthen	mg/m ²	0.06
Pyren	mg/m ²	0.18
Benzo(a)pyren	mg/m ²	0.03
andere PAK je	mg/m ²	n.n. (<0.03)
Biphenyl	mg/m ²	5.3
Methylbiphenyle	mg/m ²	3.0
C2-Alkylbiphenyle	mg/m ²	1.0
Phenol	mg/m ²	1.2
Kresole	mg/m ²	7.0
C2-Alkylphenole	mg/m ²	7.9
C3-Alkylphenole	mg/m ²	4.0
KW-Index	mg/m ²	4400
Summe PAK (nach EPA)	mg/m ²	2.3

Die gefundenen Kohlenwasserstoffe liegen hauptsächlich im Bereich von Dodecan bis Hexadecan. Der Anteil der Aromaten beträgt maximal 5 %.

Die PAK-Ergebnisse wurden – ähnlich wie bei 2.b) beschrieben - durch Messung des mit deuterierten PAK-Standards versetzten Extraktes abgesichert.



Auftragsnummer: 60265

Auftraggeber: LfU Ref. 21 - Dr. Sedlmaier

Prüfbericht

Die Bestimmung der PAK nach EPA in Probe Nr. 9 (gleicher Probenahmeort wie Probe Nr. 8) erfolgte in gleicher Weise wie für die Bodenproben. Nach der Extraktion wurde zusätzlich eine Lösung mit allen ¹³C₁₂-markierten 2,3,7,8-substituierten PCDD/PCDF als interner Standard zugegeben. Nach der Analyse auf PAK wurden zwei weitere säulenchromatographische Reinigungsschritte durchgeführt und mit GC-HRMS auf PCDD/PCDF analysiert.

EPA-PAK	Ergebnis µg/m ² 60265_9
Naphthalin	8.1
Acenaphthylen	6.9
Acenaphthen	6.4
Fluoren	33
Phenanthren	16
Anthracen	0.4
Fluoranthen	0.6
Pyren	1.1
Benz[a]anthracen	< 0.1
Chrysen	0.2
Benzo[b]+Benzo[k]- fluoranthen (Summe)	< 0.1
Benzo[a]pyren	< 0.1
Indeno[1.2.3-cd]pyren	< 0.1
Dibenzo[a,h]anthracen	< 0.1
Benzo[g,h,i]perylen	0.4
Summe PAK	73

Anhand des in beiden Wischproben bestimmten Naphthalins zeigt sich, dass die Probe Nr. 3 um etwa eine Größenordnung höher belastet ist als die Probe Nr. 9. Dies entspricht den Konzentrationsverhältnissen bei den Schwermetallen zwischen den beiden Probenahmeorten.



Auftragsnummer: 60265

Auftraggeber: LfU Ref. 21 - Dr. Sedlmaier

Prüfbericht

Proben-Nr. (LIMS)	060265_9
Kongener	pg/m ²
2378-TCDD	< 0.40
12378-PeCDD	< 6.5
123478-HxCDD	< 0.66
123678-HxCDD	< 0.90
123789-HxCDD	< 0.70
1234678-HpCDD	50
OCDD	143
2378-TCDF	< 2.5
12378-PeCDF	< 1.2
23478-PeCDF	< 1.2
123478-HxCDF	< 1.0
123678-HxCDF	< 0.94
123789-HxCDF	< 1.4
234678-HxCDF	< 0.78
1234678-HpCDF	< 1.7
1234789-HpCDF	< 2.2
OCDF	< 2.1
I-TEQ	0.64
I-TEQ (mit halber NG)	1.5
WHO-TEQ	0.51
WHO-TEQ (halbe NG)	1.9

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

Die PCDD/PCDF-Gehalte sind niedrig. Die Kongenerenverteilung entspricht einem typischen Depositionsmuster (hohe Gehalte an Hepta- und OctaCDD).



Auftragsnummer: 60265

Auftraggeber: LfU Ref. 21 - Dr. Sedlmaier

Prüfbericht

Anhang: PAK-Profil

Werte unterhalb der Bestimmungsgrenze (<BG) sind als helle Säulen mit 1/2 BG angegeben.

