

	Luftbeschaffenheit und Bodenbeschaffenheit Messen der atmosphärischen Deposition organischer Spurenstoffe – Trichter-Adsorber-Verfahren Teil 2: Bestimmung von polycyclischen aromatischen Kohlenwasserstoffen	DIN 19739-2
ICS 13.040.01; 13.080.10 Air and soil quality – Measurement of atmospheric deposition of organic trace substances – Funnel adsorber method – Part 2: Determination of polynuclear aromatic hydrocarbons Qualité de l'air et qualité du sol – Mesurer de la déposition atmosphérique du substances organiques en traces – Méthode adsorber du funnel – Partie 2: Dosage des hydrocarbures aromatiques polycycliques Fortsetzung Seite 2 bis 17 Kommission Reinhaltung der Luft (KRdL) im VDI und DIN – Normenausschuss Normenausschuss Wasserwesen (NAW) im DIN Deutsches Institut für Normung e.V.		

Inhalt

	Seite
Vorwort	2
Einleitung	3
1 Anwendungsbereich	3
2 Normative Verweisungen	3
3 Kurzbeschreibung des Verfahrens	4
4 Reagenzien	4
4.1 Allgemeines	4
4.2 Reagenzien für die Probennahme und Extraktion	4
5 Geräte	4
5.1 Allgemeines	4
5.2 Adsorber	4
5.3 Glaswolle	6
5.4 Extraktionseinrichtung	6
6 Durchführung	6
6.1 Sammelzeitraum	6
6.2 Extraktion	6
6.3 Analyse der Extrakte	7
6.4 Berechnung der Ergebnisse	7
6.5 Angabe der Ergebnisse	8
7 Prüfbericht	8
Anhang A (informativ) Stoffeigenschaften	9
Anhang B (informativ) Charakterisierung des Adsorbermaterials	10
B.1 Extraktionsausbeute	10
B.2 Langzeitstabilität dotierter Adsorbersäulen	11
Anhang C (informativ) Feldversuche	12
C.1 Sammeleffizienz	12
C.2 Reproduzierbarkeit von Feldparallelen	12
C.3 Stabilitätsnachweis anhand von mit deuterierten Standards dotierten Adsorbersäulen	13
C.4 Vergleich verschieden langer Sammelzeiträume	15
Literaturhinweise	17

Vorwort

Diese Norm wurde gemeinsam vom Normenausschuss Wasserwesen (NAW), Arbeitsausschuss AA I 2, und der Kommission Reinhaltung der Luft - Normenausschuss KRdL, erarbeitet. Es ist vorgesehen, das hier beschriebene Verfahren für die internationale Normung (ISO) vorzuschlagen.

Die Norm 19739-2 besteht aus zwei Teilen:

- Teil 1: Sammelgeräte – Anforderungen, Aufbau, Anwendung
- Teil 2: Bestimmung von polycyclischen aromatischen Kohlenwasserstoffen

Es ist erforderlich, bei den Arbeiten nach dieser Norm Fachleute oder Facheinrichtungen einzuschalten. Die Anhänge A bis C des vorliegenden Teils 2 dieser Norm sind informativ.

Einleitung

Bei dem hier beschriebenen Verfahren handelt es sich um eine Methode zur Bestimmung von polycyclischen aromatischen Kohlenwasserstoffen (PAK) in Gesamt- oder so genannten Bulk-Niederschlagsproben. Bei diesen Proben liegt ein nicht mehr zu differenzierendes Ergebnis aus nasser Deposition sowie aus trockener partikelgebundener und trockener gasförmiger Deposition vor, wobei sowohl der vertikale Transport (Sedimentation, Impaktion, Diffusion) der zu untersuchenden Komponenten durch die Sammelöffnung als auch deren Abscheidung (Lösung, Adsorption, Resuspension) in den Sammelgefäßen von den verschiedensten Faktoren (Windgeschwindigkeit, Temperatur, Luftfeuchte usw.) beeinflusst wird.

Polycyclische aromatische Kohlenwasserstoffe können entstehen, wenn organisches Material unter Pyrolyse-Bedingungen behandelt wird. Unter Pyrolyse wird unvollständiges Verbrennen von organischem Material unter Sauerstoffmangel verstanden. So entstehen PAK z.B. bei der unvollständigen Verbrennung von organischen Substanzen wie Treibstoffen, und werden durch Industrieabgase, Straßenverkehr und Energiegewinnung in die Umwelt abgegeben. Dabei gelangen sie gasförmig und partikelgebunden in die Atmosphäre und können sich so über große Entfernungen verbreiten. Durch trockene und nasse Deposition kommen sie wieder auf die Erdoberfläche und werden zum Teil mit dem Wasser tiefer in den Boden und von dort unter Umständen in das Grundwasser verlagert. Die PAK reichern sich aufgrund ihrer Hydrophobizität nicht nur im Gewebe von Organismen an, was wegen ihrer toxischen, mutagenen oder karzinogenen Wirkung problematisch ist, sondern auch in Böden und Sedimenten. Hinzu kommt, dass viele PAK nur sehr schwer biologisch abbaubar sind und somit eine lange Verweildauer im Boden haben.

In Tabelle A.1 im Anhang A sind einige Vertreter der Stoffgruppe der PAK mit ihren Stoffeigenschaften (Molekülmasse, Dampfdruck und Wasserlöslichkeit) dargestellt.

SICHERHEITSVORKEHRUNGEN – Bestimmte PAK sind stark krebserzeugend und müssen mit äußerster Vorsicht gehandhabt werden. Körperberührungen mit Feststoffen, Lösemittelextrakten und Lösungen von Standard-PAK müssen vermieden werden.

Des Weiteren müssen die allgemein üblichen Sicherheitshinweise und Entsorgungshinweise beachtet werden.

1 Anwendungsbereich

Diese Norm gilt für die Bestimmung von polycyclischen aromatischen Kohlenwasserstoffen aus atmosphärischer Deposition mit einem Dampfdruck bei 25 °C von kleiner 10^{-6} kPa auf Böden und andere Kompartimente. Die Ermittlung von Depositionsraten von Verbindungen mit Dampfdrücken größer 10^{-6} kPa sind insbesondere im Sommerhalbjahr mit Unsicherheiten behaftet. Dieser Teil von DIN 19739 ist nur in Verbindung mit DIN 19739-1 anwendbar. Das Verfahren ist geeignet für Sammelzeiträume von 90 ± 6 Tagen (siehe Anhang C). Mit diesem Verfahren kann die Deposition der einzelnen PAK bei einem Sammelzeitraum von 90 Tagen im Bereich oberhalb von $0,003 \mu\text{g}/(\text{m}^2 \text{d}^1)$ bestimmt werden.

2 Normative Verweisungen

Diese Norm enthält durch datierte oder undatierte Verweisungen Festlegungen aus anderen Publikationen. Diese normativen Verweisungen sind an den jeweiligen Stellen im Text zitiert, und die Publikationen sind nachstehend aufgeführt. Bei datierten Verweisungen gehören spätere Änderungen oder Überarbeitungen dieser Publikationen nur zu dieser Norm, falls sie durch Änderung oder Überarbeitung eingearbeitet sind. Bei undatierten Verweisungen gilt die letzte Ausgabe der in Bezug genommenen Publikation (einschließlich Änderungen).

DIN 19739-1, *Messen der atmosphärischen Deposition organischer Spurenstoffe – Trichter-Adsorber-Verfahren – Teil 1: Sammelgeräte – Anforderungen, Aufbau, Anwendung.*

DIN ISO 12884, *Außenluft – Bestimmung der Summe gasförmiger und partikelgebundener polycyclischer aromatischer Kohlenwasserstoffe – Probenahme auf Filtern mit nachgeschalteten Sorbenzien und anschließender gaschromatographischer/massenspektrometrischer Analyse (ISO 12884:2000).*

DIN ISO 13877, *Bodenbeschaffenheit – Bestimmung von polycyclischen aromatischen Kohlenwasserstoffen – Hochleistungs-Flüssigkeitschromatographie-(HPLC-)Verfahren (ISO 13877:1998).*

ISO 17993, *Water quality – Determination of 15 polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH) in water by HPLC with fluorescence detection after liquid-liquid extraction.*

3 Kurzbeschreibung des Verfahrens

Die aus der Atmosphäre deponierten organischen Spurenstoffe werden nach DIN 19739-1 über einen Glastrichter gesammelt und in einem angeschlossenen Adsorber zurückgehalten.

Die am Glastrichter anhaftenden Partikel werden beim Wechsel der Adsorbersäule mit Glaswolle und Aceton aufgenommen. Danach wird der Trichter mit 200 ml Aceton gespült (Spüllösung).

Das Adsorbermaterial und die Glaswolle werden extrahiert und anschließend gemeinsam mit der Spüllösung auf PAK analysiert. Die Probe enthält die Summe der im Adsorber, in der Glaswolle und in der Spüllösung analysierten Stoffmasse.

4 Reagenzien

4.1 Allgemeines

Als Reagenzien sind Chemikalien geeignet, die die Anforderungen für die Rückstandsanalytik erfüllen. Durch regelmäßige Blindwertbestimmung, die im Allgemeinen nach der Einführung neuer Chargen durchzuführen sind, ist die Reinheit der Chemikalien zu prüfen. Für die zu untersuchenden Stoffe muss der Blindwert der Reagenzien und des verwendeten Wassers erheblich kleiner sein als der kleinste zu bestimmende Gehalt.

4.2 Reagenzien für die Probennahme und Extraktion

4.2.1 Aceton für die Rückstandsanalytik, Reinheit min. 99,4 %

4.2.2 Wasser, destilliertes Wasser oder Wasser entsprechender Reinheit

4.2.3 Cyclohexan für die Rückstandsanalytik, Reinheit min. 99,0 %

4.2.4 Na_2SO_4 , p.a., wasserfrei

5 Geräte

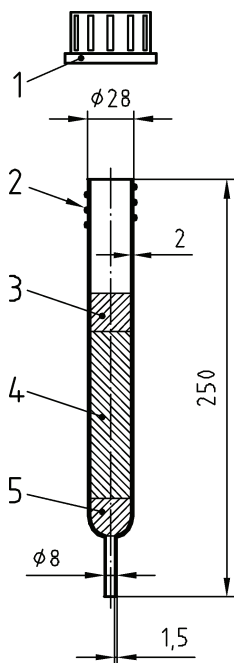
5.1 Allgemeines

Alle Geräte und Kontaktmaterialien, die zur Probenaufbereitung bzw. Extraktion verwendet werden, müssen gereinigt und vor dem Einsatz auf Blindwerte geprüft werden.

5.2 Adsorber

Die Adsorbersäule ist 250 mm lang und besteht aus Borosilikatglas (siehe DIN 19739-1).

Maße in Millimeter

**Bild 1 — Aufbau der Adsorbersäule****Legende**

- | | | | |
|---|-----------------------------------|---|-----------------|
| 1 | Schraubkappe GI 32 mit Lochseptum | 4 | Adsorber 90 mm |
| 2 | Gewinde GI 32 | 5 | Glaswolle 15 mm |
| 3 | Glaswolle 15 mm | | |

Das Adsorbermaterial wird in einer Höhe von 90 mm (etwa 15 g) trocken in die Glassäule gepackt. Über dem Adsorber und im Auslauf der Adsorbersäule werden zum Fixieren des Adsorbermaterials je 15 mm Glaswolle eingesetzt. Die Glaswolle darf den Wasserablauf nicht behindern.

Als Adsorbermaterial für die Stoffgruppe der PAK werden 15 g makroporöses Polystyren mit

N-Methylglucamin¹⁾ mit folgenden Kenngrößen eingesetzt:

- Korndichte etwa 1,14 g/cm³
- Trockenraumdichte der Packung etwa 0,64 g/cm³
- Porosität des Betts etwa 44 %
- Porengröße der Partikel >50 nm
- Größe der Partikel etwa 600 µm bis 800 µm

ANMERKUNG Es handelt sich hierbei um einen Anionenaustauscher, der üblicherweise für die Entfernung von Bor aus Wasser eingesetzt wird. In der hier vorgesehenen Anwendung werden die PAK durch das makroporöse Polystyren adsorbiert, während das N-Methylglucamin eine ausreichende Benetzung des Materials mit Wasser erlaubt. Das Adsorbermaterial weist die für das Depositionsmonitoring der PAK notwendigen Eigen-

¹⁾ Über Bezugsquellen gibt Auskunft: Normenausschuss Wasserwesen (NAW) im DIN Deutsches Institut für Normung e.V., 10772 Berlin.

schaften auf, wie z. B. Benetzbarkeit mit Wasser ohne Quellen, Frostsicherheit, ausreichende Sorptionseigenschaften für die PAK und sehr gute Wiederfindungsraten nach der Extraktion. Andere Adsorbermaterialien neigen zum Quellen, sind schlecht mit Wasser benetzbar oder liefern schlechte Wiederfindungsraten nach der Extraktion.

Vor der Verwendung des Adsorbermaterials muss durch Vorreinigung bzw. Extraktion sichergestellt werden, dass keine störenden Blindwerte auftreten. Die gepackten Säulen werden mit passenden Schraubdeckeln (oben) und Stopfen (unten) dicht verschlossen. Das Adsorbermaterial wird in der Regel nur einfach verwendet.

5.3 Glaswolle

Die in der Adsorbersäule und zur Trichterreinigung verwendete Glaswolle wird vor dem Einsatz mit Aceton (siehe 4.2.1) gereinigt und auf Blindwerte geprüft.

5.4 Extraktionseinrichtung

Soxhletextraktionssystem mit 100 ml Volumen, Extraktionshülse (30 mm x 100 mm) aus Cellulose oder Glasfaser, mit 250 ml Rundkolben und passendem Rückflusskühler. Als Lösemittel wird Aceton verwendet.

Für die gesamte Versuchsdurchführung müssen die Blindwerte ermittelt werden.

6 Durchführung

6.1 Sammelzeitraum

Die Probennahme und die Trichterspülung erfolgen über einen Sammelzeitraum von 90 ± 6 Tagen (Quartals- oder 12-Wochenrhythmus). In Sonderfällen ist ein verkürzter Sammelzeitraum zulässig, wobei erfahrungsgemäß keine Minderbefunde auftreten (siehe Anhang C).

6.2 Extraktion

Zur Extraktion werden das Adsorbermaterial mit der Glaswolle aus der Adsorbersäule sowie die zur Trichterreinigung verwendete Glaswolle in die Soxhletextraktionshülse überführt. Die Extraktion erfolgt über 12 h bis 24 h in der üblichen Weise mit 250 ml Aceton (siehe 4.2.1). Hierzu wird auch das für die Trichterreinigung eingesetzte Aceton (Spüllösung) verwendet.

Zum Aufkonzentrieren der PAK im Acetonextrakt (etwa 200 ml) werden nach Zudotieren eines für die PAK geeigneten internen Standards (für GC-MS: Naphthalin-d8, Acenaphthen-d10, Phenanthren-d10, Chrysen-d12 und Perylen-d12 in Cyclohexan, für HPLC: Indeno[1,2,3-c,d]fluoranthren) 3 ml Cyclohexan (siehe 4.2.3) zugemischt. Anschließend werden etwa 2 l Reinstwasser (siehe 4.2.2) hinzugegeben, um eine Phasentrennung Cyclohexan-Wasser und eine entsprechende Aufkonzentration der PAK in der Cyclohexanphase zu bewirken. Nach der vollständigen Trennung der 2 Phasen wird das aufschwimmende Cyclohexan abgezogen. Sollte die Trennung der Phasen durch pflanzliche/tierische Inhaltsstoffe (vor allem im Sommer) erschwert werden, kann die Trennung durch Zentrifugieren, mit einem Mikroseparator oder mit Hilfe von Na_2SO_4 (siehe 4.2.4) erreicht werden. Das Endergebnis der Extraktion und der Aufarbeitung sind 2 ml bis 3 ml Cyclohexan. Bild 2 enthält ein Ablaufschema zu dem beschriebenen Verfahren.