



Ergebnisse des Sondermessprogrammes vor dem Hintergrund Probenahme und Analytik

1. Treffen des ad hoc Arbeitskreises

„PCB – Monitoring und Analytik Arbeitskreis“ am 16.11.2015

Dr. Harald Rahm



Probenahme - Norm

DEUTSCHE NORM

Mai 2007

	DIN 38402-24	<u>DIN</u>
ICS 13.060.45		
Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung – Allgemeine Angaben (Gruppe A) – Teil 24: Anleitung zur Probenahme von Schwebstoffen (A 24)		

Für die Gewinnung von Schwebstoffen existieren verschiedene Probenahmeverfahren mit unterschiedlichen Geräten:

- Zentrifugationsverfahren (z. B. Durchlaufzentrifugen);
- Absetzverfahren (z. B. Sedimentationsbecken, -kästen, schwimmende Sammler);
- Filtrationsverfahren (Normal-, Druck-, Vakuumfiltration).



	Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung Schlamm und Sedimente (Gruppe S) Teil 20: Bestimmung von 6 polychlorierten Biphenylen (PCB) (S 20)	DIN 38414-20
ICS 13.060.40 Deskriptoren: Klärschlamm, Gewässer, Sediment, Gehaltsbestimmung, Biphenyl German standard methods for the examination of water, waste water and sludge — Sludge and sediments (group S) — Part 20: Determination of 6 poly- chlorinated biphenyls (PCB) (S 20)		

1 Anwendungsbereich

Das Analysenverfahren ist geeignet zur Untersuchung von Klärschlämmen und Gewässersedimenten auf sechs PCB-Einzelkomponenten. Die unteren Anwendungsgrenzen liegen für jede Einzelkomponente bei 1 µg je kg Trockenmasse m_T .



3 Grundlage des Verfahrens

Die gefriergetrocknete Probe wird mit Pentan oder Hexan extrahiert. Die im Extrakt gegebenenfalls enthaltenen PCB-Kongenere werden säulenchromatographisch von störenden Begleitstoffen befreit, durch Kapillargaschromatographie aufgetrennt und mit einem Elektroneneinfangdetektor (ECD)¹⁾ bestimmt. (Beispiel für den Ablauf der PCB-Bestimmung in Klärschlämmen und Gewässersedimenten siehe Bild 1, Seite 14).

4 Störungen

Liegen PCB- und Tetrachlorbiphenylmethan-Gemische gleichzeitig in einer Probe vor, kann die Bestimmung einzelner Verbindungen gestört werden. Hier ist gegebenenfalls eine Identifizierung und Quantifizierung mittels Gaschromatographie-Massenspektrometrie (GC-MS) vorzuziehen.



8.2 Probenvorbereitung

- Probe homogenisieren (z.B. bei Klärschlamm durch Schütteln, bei Sedimenten durch Rühren).
- Die homogenisierte Probe bei mindestens -35°C tiefgefrieren und anschließend bei etwa 5 Pa bis zur Gewichtskonstanz gefriertrocknen.
- Die trockene Probe mit einer Mahlvorrichtung (siehe Abschnitt 6) zerkleinern.

9 Durchführung

9.1 Extraktion

- Eine definierte Masse (z.B. 5 bis 20 g) der nach 8.2 behandelten Probe mit internem Standard (nach 7.14) versetzen und im Extraktor nach Soxhlet mit etwa 75 ml Pentan oder Hexan extrahieren.
- Das Volumen an internem Standard so wählen, daß das Meßsignal im linearen Arbeitsbereich liegt und größer ist als die Meßsignale der zu bestimmenden PCB-Komponenten in der Probe.



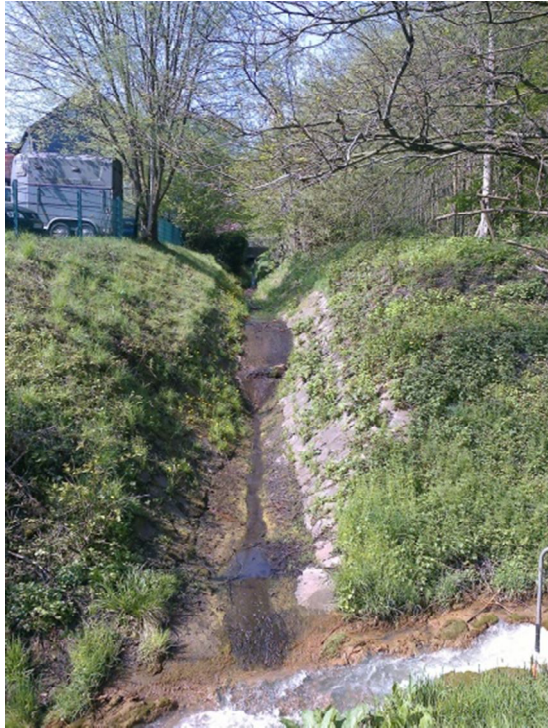
Anwendung der Normen auf Grubenwasser

Sowohl bei der Zentrifugation als auch bei der Filtration sind Einschränkungen zu betrachten, die sich bei Anwendung dieser Probenahme-Methodik auf Grubenwässer ergeben.

- Probenahmestelle
- Art der Feststoffe im Grubenwasser
- Physikalische Effekte bei der Probenahme
(Ausflockung von Eisenhydroxid bei Luftkontakt, Ausfällung von Salzen)
- Menge & Art der Feststoffe im Grubenwasser



Probenahmestellen



Zeche Friedlicher Nachbar – sehr ähnlich einer Gewässermessstelle, schneller fließend



Probenahmestellen



Zeche Heinrich
für die amtliche Überwachung festgelegte Probenahmestellen



Haus Aden



Probenahmestellen



Simulation einer beprobaren Einleitung für Grubenwasser (März bis Mai)



Physikalische Effekte - Eisenocker



Ausfall von Eisen an Zeche Heinrich, Carolinenglück und Auguste Victoria
Je nach Grubenwasser bildet frisch ausgefallenes Eisen einen nicht unerheblichen Teil ab-
geschiedenen Feststoffes, anders als bei Schwebstoffen, die aus Gewässern gewonnen werden.

Effekte von Salz und Eisen



Lager der Zentrifuge nach
Grubenwasser-Probenahme

- Fettdüsen verstopft
- Korrosion durch Salz
- Ablagerung von Eisen

Einfluss auf Betriebsdauer und
Arbeitssicherheit



Anwendung der Normen auf Grubenwasser

Sowohl bei der Zentrifugation als auch bei der Filtration sind Einschränkungen zu betrachten, die sich bei Anwendung dieser Probenahme-Methodik auf Grubenwässer ergeben.

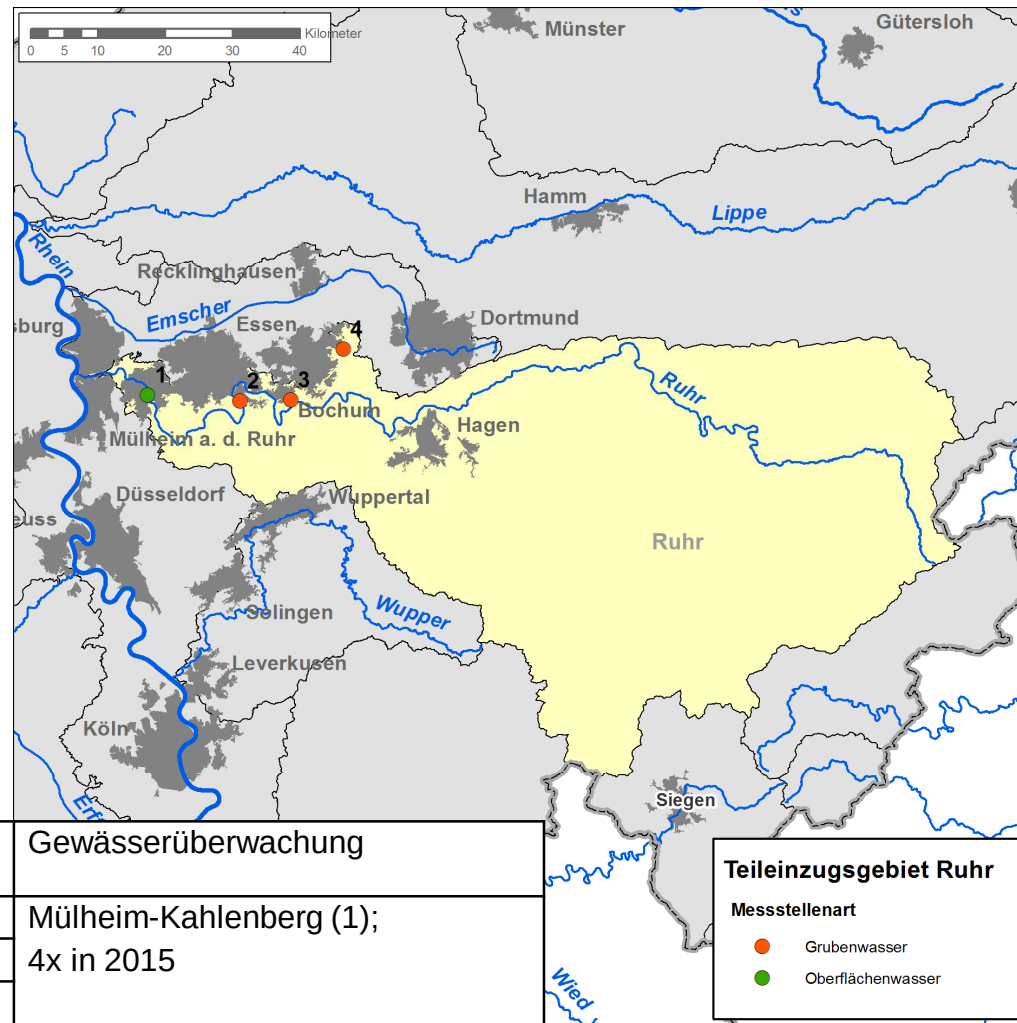
Die Grubenwässer enthalten im Vergleich zu Flüssen sehr wenige Schwebstoffe.
Die über die Filtration von 10 Litern gewonnene Menge Schwebstoff erfordert deshalb eine gegenüber der DIN 38414-S 20 angepasste Probenaufarbeitung für die Messung der PCB

Filtrationsmethode	Zentrifuge
10 Liter Grubenwasser Haus Aden: 7 x 10 Liter Grubenwasser	3 – 10 m ³ Grubenwasser Haus Aden: 8 – 27 m ³ Grubenwasser
Probenahmedauer 1 min für 10 l	Probenahme 2 - 16 h
Filtration ergibt zwischen 20 – 70 mg Feststoff	1 – 10 g Schwebstoff pro Ansatz
Filter von 0,7 µm (sonst Verstopfung)	Partikel aus Zentrifuge sind < 63 µm
Extraktion des Filter	Extraktion von gefriergetrockneter Probe
gering Masse PCB im Messgerät	ausreichend PCB für sichere, niedrige BG
bei niedrigen Frachten häufig < BG	mehr Messwerte oberhalb BG

Keine Beanstandung durch die Notifizierungsstelle des LANUV bei UCL und SGS



Ergebnisse



Grubenwassereinleitungen	Gewässerüberwachung
Heinrich (2)	Mülheim-Kahlenberg (1); 4x in 2015
Friedlicher Nachbar (3)	
Robert Müser (4)	



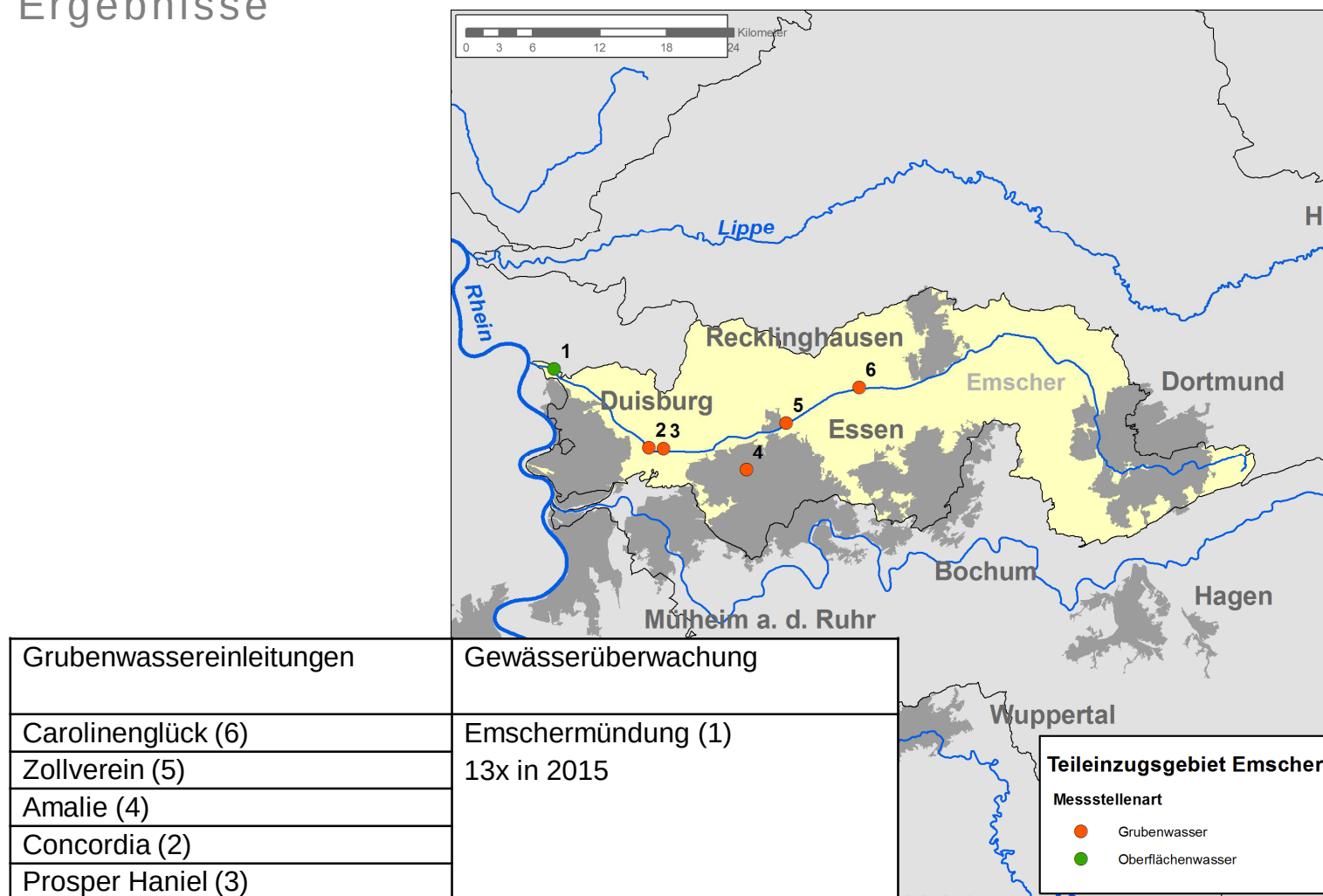
Ergebnisse der Schwebstoffuntersuchungen des LANUV im Grubenwasser/ Ruhreinzugsgebiet und in der Ruhr

		Heinrich	Friedlicher Nachbar	Robert Müser	Ruhr Mülheim-Kahlenberg	
		19.05.2015	28.04.2015	11.05.2015	05.02.2015	06.05.2015
PCB-28	µg/kg TS	1,8	<1,2	19	2,3	2,6
PCB-52	µg/kg TS	1,9	1,5	12	1,7	2,3
PCB-101	µg/kg TS	1,1	<1,2	4,8	3,9	5,4
PCB-118	µg/kg TS	<1,3	<1,2	1,5	2,6	3,4
PCB-138	µg/kg TS	1,5	<1,2	3,6	8,4	11,0
PCB-153	µg/kg TS	1,5	<1,2	2,4	7,9	12,0
PCB-180	µg/kg TS	<1,3	<1,2	4,2	5,9	5,4
TCBT 21	µg/kg TS	<2,6	<2,4	<2,4	<1	<1
TCBT 27	µg/kg TS	<2,6	<2,4	<2,4	<1	<1
TCBT 28	µg/kg TS	<2,6	<2,4	<2,4	<1	<1
TCBT 52	µg/kg TS	<2,6	<2,4	<2,4	<1	<1
TCBT 74	µg/kg TS	<2,6	<2,4	<2,4	<1	<1
TCBT 80	µg/kg TS	<2,6	<2,4	<2,4	<1	<1

pro m³ Grubenwasser 1-2 g Feststoff (trocken).



Ergebnisse



Ergebnisse der Schwebstoffuntersuchungen des LANUV im Grubenwasser/Emschereinzugsgebiet

		Carolinenglück	Zollverein 2/12	Zollverein M.Stinnes	Amalie	Concordia	Prosper Haniel
		29.04.	05.03.	18.05.	04.05.	05.05.	11.03.
PCB-28	µg/kg TS	<1,1	26	34	1,1	<2,8	48
PCB-52	µg/kg TS	<1,1	32	30	2,8	7	22
PCB-101	µg/kg TS	<1,1	5,7	6,2	2,3	5,8	6,5
PCB-118	µg/kg TS	<1,1	4,5	4,3	1,4	3,7	5
PCB-138	µg/kg TS	<1,1	4,0	1,5	<1,1	<2,8	1
PCB-153	µg/kg TS	<1,1	3,8	1,4	<1,1	<2,8	0,7
PCB-180	µg/kg TS	<1,1	2,3	0,6	<1,1	<2,8	<0,5
TCBT 21	µg/kg TS	<2,2	5,8	45	2,9	7,5	58
TCBT 27	µg/kg TS	<2,2	<2,3	11	<2,2	<5,6	15
TCBT 28	µg/kg TS	<2,2	2,5	13	<2,2	<5,6	19
TCBT 52	µg/kg TS	<2,2	<2,3	12	<2,2	<5,6	6,2
TCBT 74	µg/kg TS	<2,2	4,6	27	<2,2	<5,6	45
TCBT 80	µg/kg TS	<2,2	7,4	60	4,5	12	67

pro m³ Grubenwasser 0,7-8 g Feststoff (trocken)

Ausnahme Prosper Haniel: aus 7 m³ Grubenwasser 200 g Feststoff (trocken)

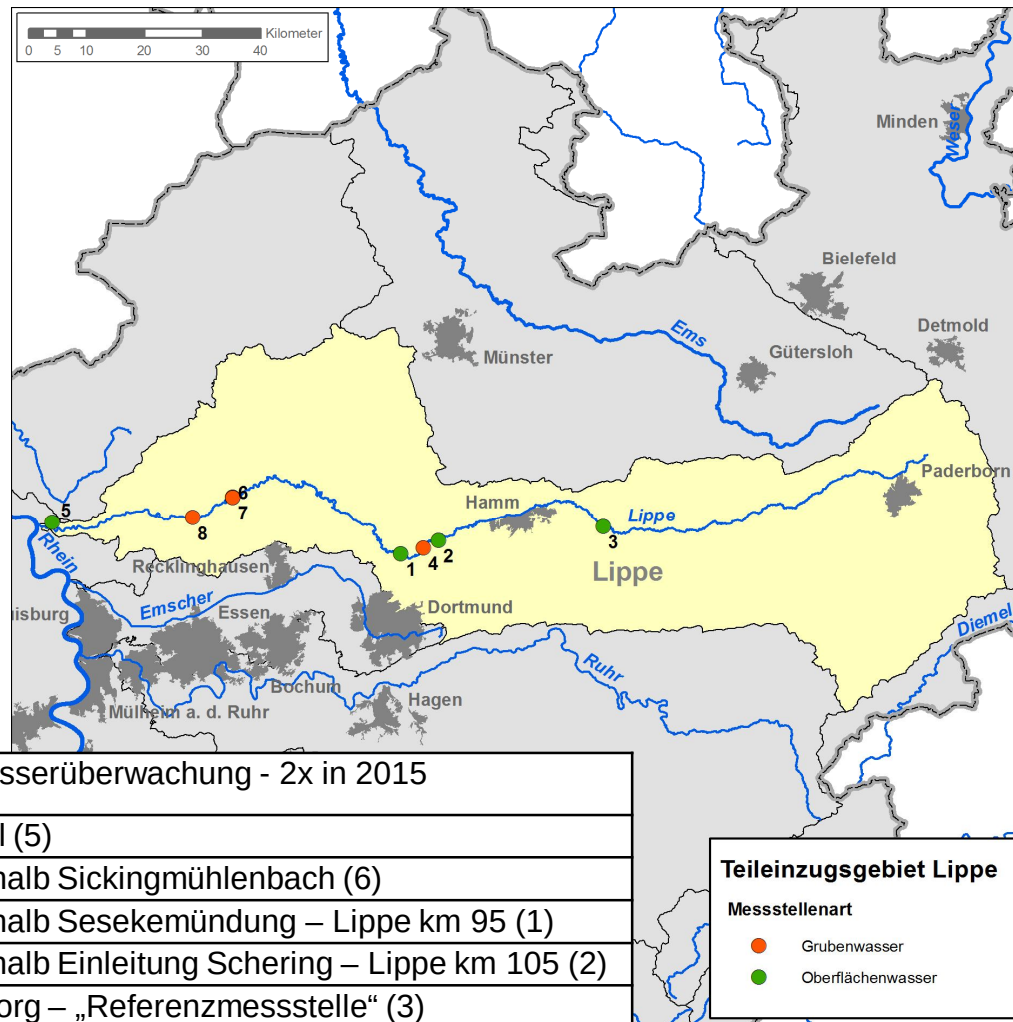


Ergebnisse der Schwebstoffuntersuchungen des LANUV in der Emscher

		Emschermündung				
		28.01.2015	25.02.2015	12.03.2015	28.04.2015	13.05.2015
PCB-28	µg/kg TS	4,3	4,1	3,6	5,1	4,1
PCB-52	µg/kg TS	5,3	4,9	3,9	5,8	4,9
PCB-101	µg/kg TS	3,8	6,3	4,6	5,9	5,0
PCB-118	µg/kg TS	3,0	2,8	1,5	3,5	2,3
PCB-138	µg/kg TS	6,1	10,0	5,5	6,7	7,0
PCB-153	µg/kg TS	5,9	6,8	3,8	6,8	4,8
PCB-180	µg/kg TS	3,8	8,0	6,7	7,5	3,5
TCBT 21	µg/kg TS	<2,6	<1	<1	<2	<2
TCBT 27	µg/kg TS	<2,6	<1	<1	<2	<2
TCBT 28	µg/kg TS	<2,6	<1	<1	<2	<2
TCBT 52	µg/kg TS	<2,6	<1	<1	<2	<2
TCBT 74	µg/kg TS	<2,6	<1	<1	<2	<2
TCBT 80	µg/kg TS	<2,6	<1	<1	<2	<2



Ergebnisse



Grubenwassereinleitungen	Gewässerüberwachung - 2x in 2015
Ost / Haus Aden (4)	Wesel (5)
Auguste Victoria (7)	unterhalb Sickingmühlenbach (6)
Fürst Leopold (8) (Betrieb ruht)	unterhalb Sesekemündung – Lippe km 95 (1)
	unterhalb Einleitung Schering – Lippe km 105 (2)
	Lippborg – „Referenzmessstelle“ (3)

Ergebnisse der Schwebstoffuntersuchungen des LANUV im Lippe-Einzugsgebiet und in der Lippe

		Grubenwasser		Lippe				
		Ost (Haus Aden)	Auguste Victoria	Wesel	uh. Sickingmühlenbach	uh. Seseke md g.	uh. Einleitung Schering	bei Lippborg
		13.05.	10.03.	21.04.	24.02.	23.03.	20.03.	24.03.
PCB-28	µg/kg TS	44	1,5	4,5	7	4,3	<3,0	<1,1
PCB-52	µg/kg TS	51	2	4,2	6,1	4	<3,0	<1,1
PCB-101	µg/kg TS	13	<0,70	3,4	4,5	2,5	<3,0	<1,1
PCB-118	µg/kg TS	8,7	<0,70	3,4	4	2,5	<3,0	<1,1
PCB-138	µg/kg TS	<5,0	<0,70	5,2	6,1	4,3	<3,0	2,9
PCB-153	µg/kg TS	<7,5	0,7	4,6	5	3,7	<3,0	2,7
PCB-180	µg/kg TS	<2,0	<0,70	3,1	4,4	2,1	<3,0	2,0
TCBT 21	µg/kg TS	43	<1,0	2,3	3,7	3	<6	<1,1
TCBT 27	µg/kg TS	12	<1,0	1	1,7	<1,9	<6	<1,1
TCBT 28	µg/kg TS	13	<1,0	<1,0	1	<1,9	<6	<1,1
TCBT 52	µg/kg TS	14	<1,0	<1,0	<1,0	<1,9	<6	<1,1
TCBT 74	µg/kg TS	43	<1,0	1,5	3,5	2,2	<6	<1,1
TCBT 80	µg/kg TS	54	<1,0	2,9	4,1	3,5	<6	<1,1

pro m³ Grubenwasser 1-3 g Feststoff (trocken)



PCB-Konzentrationen im Grubenwasser der Zeche Ost (Haus Aden), Zentrifugenproben des LANUV vom August

Die Langzeitprobenahme erfolgt an Haus Aden, da

- bei der ersten Messung PCB im Feststoff mit einer Konzentration oberhalb 20 µg/kg gefunden wurden;
- eine untertägige Eisenfällung die Belastung der Zentrifuge gering hält;
- Haus Aden im Versatzgutachten genauer betrachtet wurde;
- ein gesichertes Gelände einen mehrtägigen Betrieb ermöglicht.

Änderung:

direkter Anschluss der Zentrifuge an die Druckleitung – Durchflussregelung und Druckkontrolle



PCB-Konzentrationen im Grubenwasser der Zeche Ost (Haus Aden), Zentrifugenproben des LANUV vom August

		Grubenwasser Ost (Haus Aden)						
		24.08.	25.08.	25./26.08.	26.08.	26./27.08	27./28.08	28.08.
PCB-28	µg/kg TS	28	36	42	58	57	64	72
PCB-52	µg/kg TS	32	47	51	86	88	84	110
PCB-101	µg/kg TS	5,2	8,2	9,6	22	23	26	29
PCB-118	µg/kg TS	3,8	5,7	7,3	27	23	30	33
PCB-138	µg/kg TS	<2,5	<2,8	2,1	4,8	4,4	5,3	5,3
PCB-153	µg/kg TS	<2,3	<2,8	2,0	<4,0	3,6	4,7	4,1
PCB-180	µg/kg TS	<2,3	<2,8	<1,0	<4,0	1,2	1,4	<4,0
TCBT 21	µg/kg TS	21	36	40	160	160	150	220
TCBT 27	µg/kg TS	5,0	10	7,7	25	28	28	47
TCBT 28	µg/kg TS	7,0	12	13	34	43	41	61
TCBT 52	µg/kg TS	4,7	6,3	8,2	31	34	33	55
TCBT 74	µg/kg TS	23	33	46	180	150	150	220
TCBT 80	µg/kg TS	27	48	52	180	180	180	280

pro m³ Grubenwasser 0,6-0,8 g Feststoff (trocken)



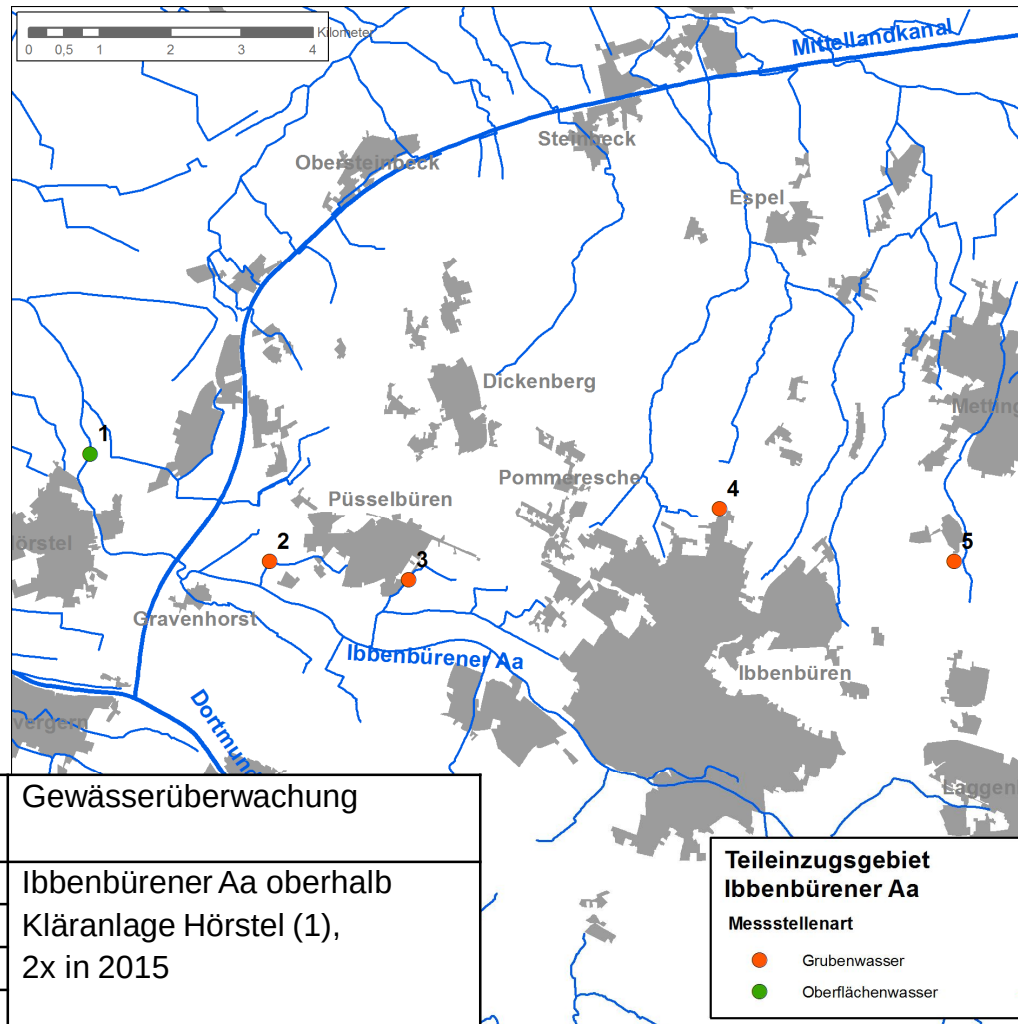
Ergebnisse der Schwebstoffuntersuchungen des LANUV im Rhein an der D/NL-Grenze

Alle diese Grubenwässer fließen in den Rhein

		Rhein bei Bimmen					Rhein bei Lobith	
		08.01.15	11.02.15	05.03.15	01.04.15	29.04.15	24.02.15	21.04.15
PCB-28	µg/kg TS	0,9	1,3	0,8	2,4	1,0	1,7	1,5
PCB-52	µg/kg TS	3,3	1,9	1,6	3,7	1,9	2,3	2,1
PCB-101	µg/kg TS	7,3	4,1	3,3	5,9	4,0	4,2	3,8
PCB-118	µg/kg TS	6,2	3,4	2,2	4,7	3,2	2,8	3,1
PCB-138	µg/kg TS	8,1	6,9	5,8	9,5	5,4	7,7	5,5
PCB-153	µg/kg TS	7,8	6,6	4,8	8,9	6,0	6,0	6,0
PCB-180	µg/kg TS	4,0	3,6	3,2	5,4	3,0	4,2	3,1
TCBT 21	µg/kg TS	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1
TCBT 27	µg/kg TS	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1
TCBT 28	µg/kg TS	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1
TCBT 52	µg/kg TS	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1
TCBT 74	µg/kg TS	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1
TCBT 80	µg/kg TS	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1



Ergebnisse



Grubenwassereinleitungen	Gewässerüberwachung
Ibbenbüren/Oeynhausener Stollen (3)	Ibbenbürener Aa oberhalb Kläranlage Hörstel (1), 2x in 2015
Ibbenbüren/Dickenberger Stollen (2)	
Ibbenbüren/Nordschacht (5)	
Ibbenbüren/Bockradener Stollen (4)	



Ergebnisse der Schwebstoffuntersuchungen des LANUV im Grubenwasser/Emseinzugsgebiet

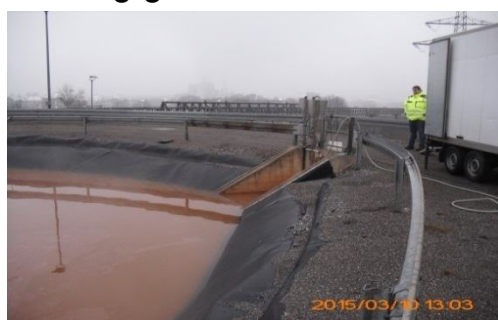
		Oeynhausener Stollen Bergwerks-KA Püßelbüren	Dickenberger Stollen Bergwerks-KA Gravenhorst	Bockradener Stollen	Ibbenbürener Aa oberhalb Kläranlage Hörstel
		06.05.2015	07.05.2015	08.05.2015	23.02.2015
PCB-28	µg/kg TS	71,0	1,9	1	13,0
PCB-52	µg/kg TS	40,0	2,1	0,9	7,1
PCB-101	µg/kg TS	11,0	<1,0	0,8	3,6
PCB-118	µg/kg TS	13,0	<1,0	0,6	3,3
PCB-138	µg/kg TS	3,6	<1,0	1	5,3
PCB-153	µg/kg TS	2,4	<1,0	1	4,8
PCB-180	µg/kg TS	<1,4	<1,0	0,7	3,9
TCBT 21	µg/kg TS	32,0	<2,0	<1,0	7,1
TCBT 27	µg/kg TS	6,1	<2,0	<1,0	1,3
TCBT 28	µg/kg TS	7,2	<2,0	<1,0	2,2
TCBT 52	µg/kg TS	5,9	<2,0	<1,0	1,3
TCBT 74	µg/kg TS	17,0	<2,0	<1,0	6,9
TCBT 80	µg/kg TS	41,0	<2,0	<1,0	8,0

pro m³ Grubenwasser 0,8-4,5 g Feststoff (trocken)



Masse Schwebstoff

- Die Masse des gewonnen Schwebstoffes aus dem Grubenwasser ist bei stillgelegten Zechen sehr gering.
- Die Masse des gewonnen Schwebstoffes aus dem Grubenwasser wird durch die Eisenausfällung beeinflusst.
- Die bei der Probenahme ausfallende Eisenmasse hat damit Einfluss auf den Nenner der Angabe „ $\mu\text{g/kg}$ PCB“
- Der Eisenanteil ist abhängig vom Probenahmeregime.



- Der Einfluss der Eisenfällung lässt sich ausblenden, wenn auf die Konzentration an PCB im Grubenwasser oder die Fracht rückgerechnet wird.
- Die Konzentrationswerte für PCB im Grubenwasser liegen fast alle unter dem OGewV-Wert von $0,0005 \mu\text{g/l}$

Grobe Abschätzung der Jahresfrachten aus den Ergebnissen der einmaligen Schwebstoffuntersuchung des LANUV im Grubenwasser

	PCB-28	PCB-52
	mg/a	mg/a
Zollverein 2/12	287	272
Zollverein Matt. Stinnes		
Amalie	5	10
Carolinenglück	<14	<14
Concordia	< 6	10
Prosper Haniel	4.793	2.196
Summe Emscher	Ca. 5.000	Ca. 2.500
Auguste Victoria	15	20
Haus Aden	451	523
Summe Lippe	Ca. 500	Ca. 550
Robert Müser	81	54
Fiedl. Nachbar	<6	6
Heinrich	37	37
Summe Ruhr	Ca. 125	Ca. 100
KA Püsselbüren	3.999	2.260
KA Gravenhorst	2	4
Summe Ibbenbürener Aa	Ca. 4.000	Ca. 2.300



Vergleich grob geschätzte Jahresfrachten für PCB aus den Grubenwässern der Einzugsgebiete mit der Fracht an Oberflächengewässer-Messstellen unterhalb der Einleitung(en)
– Messungen LANUV 2015

		Emscher	Lippe	Ruhr	Ibbenbürener Aa
		Ca.-Angaben!			
PCB-28	Grubenwasser [mg/a]	5000	500	125	4.000
	Oberflächenw. [mg/a]	25000	41000	33000	2.400
PCB-52	Grubenwasser [mg/a]	2500	550	100	2.300
	Oberflächenw. [mg/a]	30.000	33.000	27.000	1.300

		Rhein bei Bimmen Grenze NL	Rhein bei Bad Honnef Grenze RLP	Differenz NRW/Rhein	Summe Grubenwasser Rheineinzugsgebiet
		Ca.-Angaben!			
PCB-28	Grubenwasser [mg/a]				5.625
	Oberflächenw. [mg/a]				
	Messungen 2015	2.200.000	1.000.000	1.200.000	
	frühere Jahre ¹⁾	2,3-3,5 Mio.	1.6-2.2 Mio.		
PCB-52	Grubenwasser [mg/a]				3.150
	Oberflächenw. [mg/a]				
	Messungen 2015	5.150.000	1.300.000	3.850.000	
	frühere Jahre ¹⁾	3-5 Mio.	2-2,7 Mio.		

¹⁾ entsprechend den Berechnungen für die LAWA, 2010 ff.

Soweit die Grundlage zur Abstimmung der weiteren Überwachung.



Einleitung in die Emscher

