

Automatischer Regen-Sammler für PCDD/F

Michael Horstmann, Michael S. McLachlan

Lehrstuhl für Ökologische Chemie und Geochemie, Universität Bayreuth

Universitätsstr. 30, D-95447 Bayreuth

Zusammenfassung

Ein neuer Regensammler wurde konstruiert, an den folgende Anforderungen gestellt wurden: Sammlung von detektierbaren PCDD/F-Mengen bei Hintergrundbelastung, ganzjährige Einsatzmöglichkeit, Probenahmeintervalle von einem Monat ohne zusätzliche Wartung, keine Probenspeicherung im Gerät, Ausschluß von trockener Deposition.

Die vorgestellte Konstruktion erfüllt bei ersten Tests die vorgegebenen Anforderungen. Die PCDD/F wurden in einer Filtrations- und Extraktionseinheit zu mehr als 90% zurückgehalten. Ein Betrieb der Sammler war bei -20°C und auch unter hochsommerlichen Temperaturen möglich.

Einleitung

Ein Großteil der Belastung der Biosphäre mit PCDD/F ist auf atmosphärische Emissionen und anschließenden Depositionsprozessen zurückzuführen. Von den verschiedenen Formen der Deposition ist die nasse Deposition am ehesten meßtechnisch zu erfassen. Die Messung von trockener Deposition besonders der gasförmigen ist mit zu vielen Ungenauigkeiten behaftet, da Effekte wie Verteilungsprozesse an verschiedenartigen Oberflächen nicht über herkömmliche Sammler erfaßt werden können. Um die nasse Deposition zu erfassen, wurde innerhalb eines Forschungsvorhabens vom Umweltbundesamt (UBA, Berlin) ein Sammler konstruiert, der besonders zum Sammeln von PCDD/F optimiert wurde.

Folgende Punkte mußten bei der Konstruktion berücksichtigt werden:

- geringe PCDD/F-Konzentrationen (pg/L) im Regenwasser [1]
- längere Sammelperioden erforderlich
- Oberflächenadsorption an Sammleroberflächen [2]
- winterliche Witterungsbedingungen
- Extraktion im Sammler, um eine Lagerung von Probenwasser im Sammler zu vermeiden
- verhindern von Verlusten während und nach der Probenahme
- transportable Einheit.

Konstruktion

Aus den oben genannten Vorgaben wurde der in den Abbildungen 1-3 beschriebene Sammler gebaut. Die Stromversorgung erfolgt über einen 220 Volt-Netzanschluß.

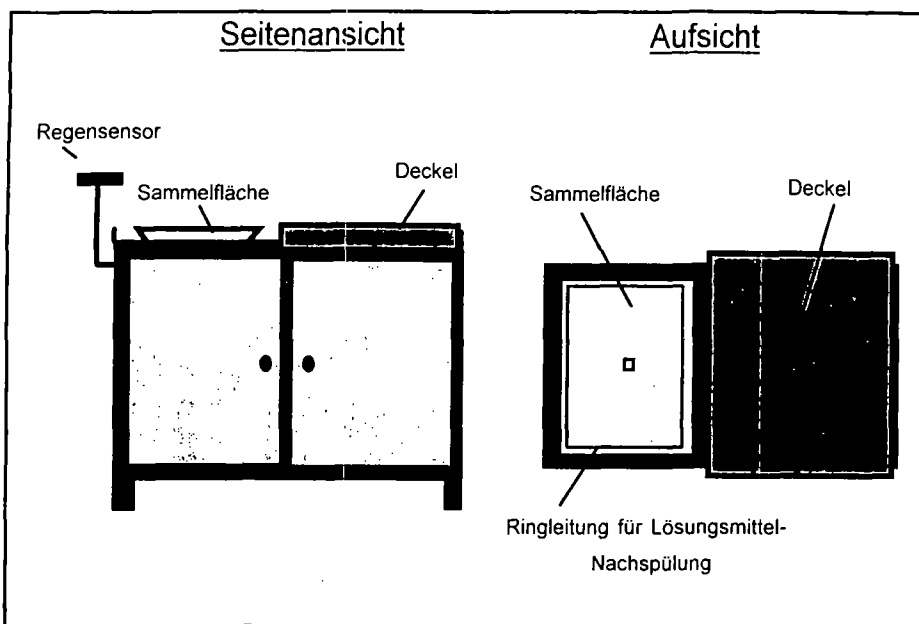


Abb. 1: Außenansicht des Regensammlers

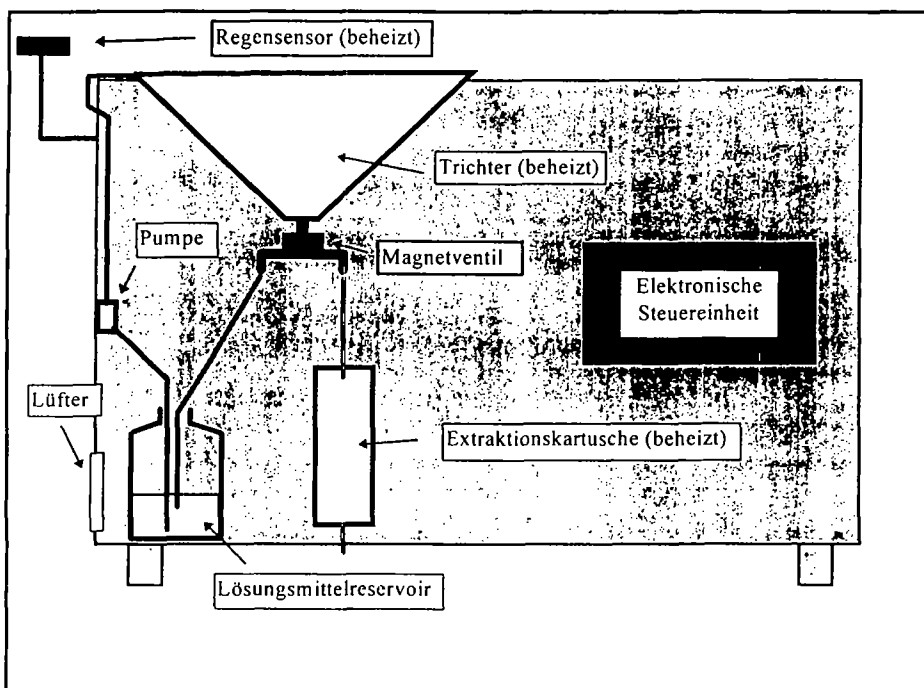


Abb. 2: Innenansicht des Regensammlers

Die Außenmaße des Regensammlers betragen ca. 110x100x60 cm (LxHxB). Ein Regensensor steuert einen beweglichen Deckel so, daß bei Niederschlägen die Sammelfläche freigegeben wird und bei trockener Witterung die Sammelfläche verschlossen ist. Die Führungsschienen des Deckels sind verdeckt angebracht, so daß eine Störung an dieser Stelle durch aufliegendes Laub, Eis oder Schnee im Winterhalbjahr verhindert wird. Die Sammelfläche hat die Maße 60x45 cm. Der Trichter selber wird aus Edelstahl der Qualität V4A gefertigt. Dieses Material gewährleistet eine korrosionsfreie Sammeloberfläche. Der restliche Behälter besteht aus V2A-Stahl.

Am Boden des Trichters verhindert ein Metallsieb, daß hereingefallenes Material in den Sammler gelangt. Unterhalb des Trichters im Sammler (Abb. 2) befindet sich ein 3-Wege-Magnetventil, das bei Regen zur Extraktionskartusche geöffnet ist. 30 Minuten nach einem Niederschlagsereignis wird für ca. 25 Sekunden Lösungsmittel (Methanol) über eine Ringleitung auf die Trichteroberfläche gespült. Ein Lösungsmittelreservoir für die Trichterspülung und die dazu gehörige Pumpe sind im Inneren des Sammlers untergebracht. In dieser Zeit und bis zu 2 Stunden danach öffnet das Magnetventil zum Lösungsmittelreservoir hin. Damit wird verhindert, daß in der Extraktionskartusche PCDD/F von dem noch nachlaufenden Lösungsmittel herausgelöst werden.

Hintergrund der Lösungsmittelabspülung der Sammeloberfläche sind Ergebnisse von Franz et al.; 1991 zur Niederschlagssammlung von PAHs und PCBs [2]. Die Ergebnisse zeigten, daß durchschnittlich 26% der PAHs und 40% der gesammelten PCBs auf der Sammelfläche zurückblieben, unabhängig vom verwendeten Oberflächenmaterial (Teflon und Edelstahl). Untersuchungen zur Adsorption von PCDD/F an verschiedenen Sammeloberflächen (Glas und Edelstahl) bestätigten diese Ergebnisse. Bei verschiedenen Niederschlagsbeprobungen wurden zwischen 10% und 40% der gesammelten PCDD/F-Homologen auf der Sammleroberfläche wiedergefunden. Eine Abspülung der Trichteroberfläche mit einem organischem Lösungsmittel nach einzelnen Niederschlagsereignissen spült die adsorbierten PCDD/F von der Oberfläche und verhindert so Verluste auf der Sammelfläche.

Die folgenden Bauteile des Sammlers werden bei Temperaturen unter 5°C beheizt, um ein An- oder Einfrieren von Wasser in diesen Bereichen zu verhindern: Regensensor, Trichter, Extraktionskartusche.

Bei Freilandversuchen unter -10°C und im Klimaraum bei -20°C bewies der Regensammler seine Funktionstüchtigkeit. Die aufgefangenen Schneemengen tauten schnell genug ab und passierten die Extraktionskartusche. Im Magnetventil und den Schlauchleitungen bildete sich bei diesen tiefen Außentemperaturen kein Eis. Der Motor war stark genug, um den angefrorenen Deckel zu bewegen.

Bei Temperaturen über 30°C wird ein Lüfter angeschaltet, um die Temperaturen im Inneren zu senken.

Filtration und Festphasenextraktion des Niederschlagswassers sind in eine Glaskonstruktion eingebaut. In Abbildung 3 ist der Aufbau dieser Extraktionskartusche dargestellt. Die Filtration von partikulär gebundenen PCDD/F im Regenwasser findet in einer Glasfaserhülle statt. Das folgende XAD wirkt anschließend als Festphasen-Adsorber für PCDD/F aus dem Wasser. Die Glasfaserhülle und das XAD befinden sich

zusammen in einer Glas-Soxhlehülse, die bei einer Probenahme gewechselt werden muß. Diese Hülse muß im Labor nur noch getrocknet werden und kann anschließend in einer Soxhletapparatur extrahiert werden.

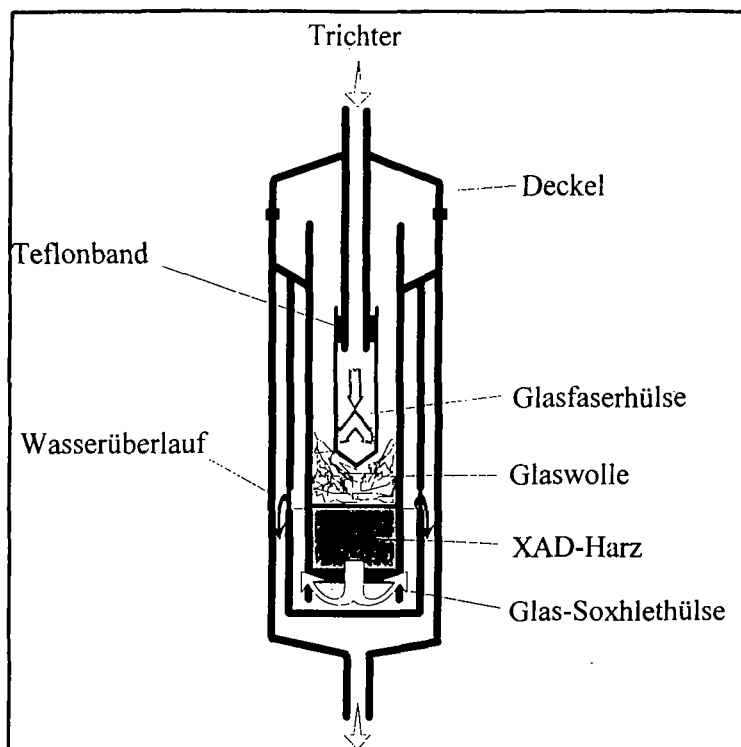


Abb. 3: Extraktionskartusche für den Regensammler

Das Heizen der Kartusche ist nötig, um ein Einfrieren von einströmendem Wasser zu verhindern und auch um das Wasser, durch das das XAD ständig überstaut wird, nicht einfrieren zu lassen.

Durch diese Kartusche konnte auf eine Speicherung des Niederschlagswassers verzichtet werden, was zu den folgenden Nachteilen geführt hätte:

- Heizen des gesammelten Niederschlagswassers während des Winterhalbjahres
- Erhöhung des Stromverbrauchs
- Transport der Wasserproben zum Labor

Die Extraktionsrate für die einzelnen PCDD/F-Homologen betrug in der Extraktionskartusche über 90% (PCDD/F Durchbruch < 10%).

Probenahme und Analytik

Für die Probenahme wird die Glassoxhlet-Hülse samt Glasfaserhülse im N_2 -Strom getrocknet. Anschließend findet die Extraktion im Soxhlet für 16 Stunden mit ca. 250 ml Toluol statt. Die Standardzugabe erfolgt direkt in das zur Extraktion verwendete

Lösungsmittel. Das im Sammler verwendete Lösungsmittel kann entweder nach der Standardzugabe getrennt von dem Inhalt der Glassoxhlethülse analysiert oder, wenn keine getrennte Aufarbeitung gewünscht wird, mit zur Extraktion der Glassoxhlethülse verwendet werden. In beiden Fällen wird das im Regensammler verwendete Lösungsmittel stark eingeengt und in Toluol überführt.

Der auf 2ml eingeengte Soxhletextrakt oder die entsprechend eingeengte Lösungsmittelfraktion werden zur Reinigung und Fraktionierung auf verschiedene Chromatographiesäulen aufgegeben [3,4]. Nach der Zugabe eines Wiederfindungsstandards wird die Probe fast bis zur Trockene in 100 µl-Vials eingeengt und für die PCDD/F-Messung mit 15-20 µl Toluol aufgefüllt.

Die PCDD/F-Messungen wurden an einem HP-5890II Gaschromatographen (HRGC), der mit einem doppelt-fokussierenden VG-AUTOSPEC ULTIMA Massenspektrometer (HRMS) gekoppelt war, durchgeführt. Die Quantifizierung erfolgte über isotope-markierte PCDD/F-Standardsubstanzen, die vor der Extraktion auf die Probe gegeben wurden.

Ergebnisse

Wie oben schon erwähnt wurde die verwendete Extraktionskartusche auf mögliche Durchbrüche getestet. Die Abbildung 4 zeigt das Ergebnis einer Regenbeprobung im März 1994 mit dem oben beschriebenen Sammelsystem. Dabei wurden die zurückgehaltenen PCDD/F-Mengen in der Soxhlet-Hülse (Filter und XAD) und die im Nachextrakt angegeben. In diesem Fall betrug der Anteil der PCDD/F, die die Hülse passierten und so nicht in der Kartusche erfaßt werden, deutlich weniger als 10%. Fünf Homologengruppen konnten im Nachextrakt nicht nachgewiesen werden. Die restlichen PCDD/F-Homologen lagen teilweise innerhalb des dreifachen Blindwertbereichs, so daß die Extraktionseffizienz insgesamt deutlich über 90% lag.

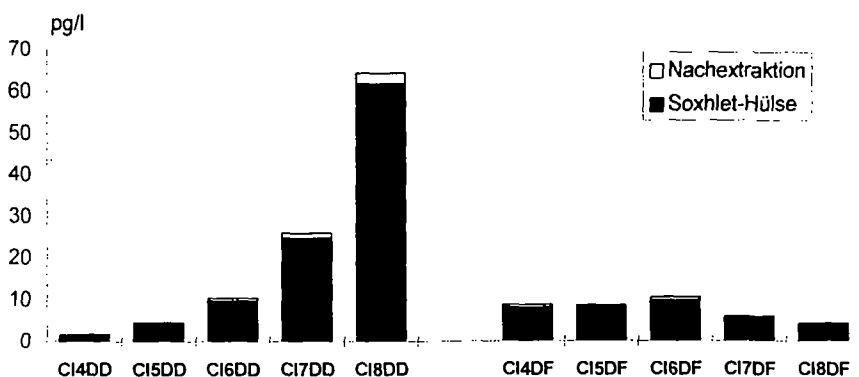


Abb. 4: PCDD/F-Konzentrationen in Regenwasser vom 16/17.3.94 in Bayreuth

Vom 28.10. bis 31.10.1994 wurde eine Vergleichsmessung für nasse PCDD/F-Deposition zwischen dem automatischen Regensammler und einem gewöhnlichen

Edelstahltrichter mit Sammelflasche durchgeführt. Die Oberflächen wurden vor Versuchsbeginn in gleicher Weise gereinigt. In beiden Fällen wurde die in Abbildung 3 beschriebene Kartusche verwendet. Die Oberflächenabspülung mit Lösungsmittel blieb für diesen Versuch unberücksichtigt. Der Edelstahltrichter wurde zu Beginn des Niederschlags aufgedeckt. Der Regensammler öffnete über den Sensor automatisch.

Mit dieser Messung sollte das Ansprechen des Sensors überprüft werden. Zusätzlich waren Informationen notwendig, ob innerhalb des Regensammlersystems PCDD/F-Fallen existieren, die zu einer Fehleinschätzung der tatsächlich deponierten PCDD/F-Menge führen. In Tabelle 1 sind die Analysenergebnisse für beide Sammelsysteme aufgeführt.

Tab. 1: PCDD/F-Depositionen in der Niederschlagsperiode 28-31.10.94 (pg/m²)

Sammelsystem:	Trichter	Automatischer Sammler
Σ Cl ₄ DD	19	16
Σ Cl ₅ DD	65	67
Σ Cl ₆ DD	510	480
Σ Cl ₇ DD	2100	2100
Cl ₈ DD	5900	6200
Σ Cl ₄ DF	44	57
Σ Cl ₅ DF	47	43
Σ Cl ₆ DF	60	63
Σ Cl ₇ DF	86	83
Cl ₈ DF	82	91
2,3,7,8-Cl ₄ DD	<2	<2
1,2,3,7,8-Cl ₅ DD	9,1	8,5
1,2,3,4,7,8-Cl ₆ DD	29	27
1,2,3,6,7,8-Cl ₆ DD	34	31
1,2,3,7,8,9-Cl ₆ DD	40	44
1,2,3,4,6,7,8-Cl ₇ DD	860	850
2,3,7,8-Cl ₄ DF	3,7	4,1
1,2,3,4,7,8-Cl ₅ DF	3,6	4,1
2,3,4,7,8-Cl ₅ DF	3,4	3,9
1,2,3,4,7,8/9-Cl ₆ DF	6,3	6,4
1,2,3,6,7,8-Cl ₆ DF	4,4	4,2
1,2,3,7,8,9-Cl ₆ DF	<1	<1
2,3,4,6,7,8-Cl ₆ DF	5,7	6,5
1,2,3,4,6,7,8-Cl ₇ DF	53	55
1,2,3,4,7,8,9-Cl ₇ DF	7,4	6,6
I-TEQ	34	34

Die Abweichungen der ermittelten PCDD/F-Depositionsraten lagen bis auf eine Ausnahme um oder unter 10% im Bereich der Analysengenauigkeit für PCDD/F, nur für die Cl₄DF betragen sie 25%. Insgesamt war keine Tendenz zu erkennen, daß im Sammler PCDD/F zurückgehalten werden.

Die Untersuchungen zum Einfluß der Lösungsmittelabspülung werden zur Zeit noch durchgeführt.

Dank

Dieses Forschungsvorhaben wird vom Umweltbundesamt (UBA, Berlin) gefördert. Wir bedanken uns auch bei Herrn M. Scholz, der die Sammler mit betreute und die Proben im Labor aufarbeitete. Die Steuerelektronik der Regensammler wurde von der Elektronikwerkstatt der Universität Bayreuth entworfen und gebaut. Die Mechanik wurde weitgehend von der Mechanik- und Elektronikwerkstatt der Bayreuther Universität konstruiert.

Literatur

- [1] Horstmann, M.; McLachlan, M.S. (1995); *Chemosphere*, in press
- [2] Franz, T.P.; Eisenreich, S.J.; Swanson, M.B. (1991); *Chemosphere* **23**, 343-361
- [3] Horstmann, M. (1994); Dissertation, Verlag Shaker, Aachen, ISBN 3-8265-0233-7
- [4] Horstmann, M.; Kaune, A.; McLachlan, M.S.; Reissinger, M.; Hutzinger, O. (1992); *Chemosphere* **25**, 1463-1468

