

Bestimmung coplanarer polychlorierter Biphenyle in Mineral- und Altölen

K. Schrickel und P. Schwerdt

Hannover, Technischer Überwachungsverein Hannover/Sachsen-Anhalt, Institut für Umwelt- und Gefahrstoffanalytik, Raumlufthygiene

G. Wünsch

Hannover, Fachbereich Chemie der Universität, Lehrgebiet Analytische Chemie

Eingegangen am 18. Juli 1996 bzw. 27. Januar 1997

Determination of Coplanar Polychlorinated Biphenyls in Mineral Oils and Waste Oils

Abstract. Due to insufficient waste management polychlorinated biphenyls (PCB) are often found in waste oils and in recycled mineral oil products. Because of their structure coplanar PCBs are more toxic than other congeners and insofar possibly comparable to polychlorinated dioxins and furans (PCDD/F). Known analytical methods for PCBs in mineral oils do not distinguish between the different toxic congeners. This paper describes a method of selective measurement of eleven coplanar PCBs from mineral oils. The complexity of

the matrix and the very low concentration of the analytes require a laborious clean-up procedure: Solid phase extraction (SPE) on silica impregnated with sulfuric acid, gel permeation chromatography, direct treatment with conc. sulfuric acid and chromatography on alumina. After separation of the coplanar congeners from the other PCBs by chromatography on activated charcoal and on basic alumina they are determined by GC/high-resolution-MS.

Von polychlorierten Biphenylen (PCB) wurden seit 1930 weltweit etwa 10^6 t hergestellt [1]. Verwendung fanden sie u.a. in Kondensatoren und Transformatoren [2], als Kühlmittel und Hydrauliköle [3]. PCB sind inzwischen ubiquitär verteilt, sind jedoch toxisch u.a. auf Haut, Leber, Immunsystem und Reproduktion und haben carcinogene Wirkung [4–8]. Ihre Produktion wurde in Deutschland 1983 eingestellt und die Verwendung auf geschlossene Systeme beschränkt [9].

Vom Biphenyl leiten sich 209 chlorierte Isomere (Kongenere) ab. Diese Vielfalt ist von großer Bedeutung, da ähnlich wie bei den Dioxinen die einzelnen Isomeren toxikologisch sehr unterschiedlich zu bewerten sind. Eine Sonderstellung nehmen die coplanaren PCB ein, das sind solche, die in der ortho-Stellung zur Verknüpfungsstelle der Phenylringe nicht mehr als zwei Chloratome tragen. Aufgrund der geringeren sterischen Hinderung können die Phenylringe eine planare Orientierung einnehmen, wodurch sich eine den Dioxinen ähnliche Struktur ergibt. Eine auch gleichartige physiologische Wirksamkeit ist experimentell belegt [5, 8]. Toxisch sind besonders solche, die nicht orthochloriert

sind, jedoch an beiden *para*- und mindestens an zwei *meta*-Positionen ein Chloratom tragen [8]. In Tab. 1 sind die PCB-Kongeneren aufgeführt, die nach der WHO-Empfehlung mit einem TEF-Wert versehen sind. Der TEF (Toxic Equivalency Factor) beschreibt die Toxizität einer Substanz relativ zum 2,3,7,8-Tetrachlordibenzo-*p*-dioxin ("Seveso-Dioxin").

Da der Gehalt von schädlichen Stoffen bei der Aufarbeitung von Altölen reglementiert ist [10], besteht entsprechender Kontrollbedarf. Da aber gerade die coplanaren PCB besonders toxisch sind, ist deren Messung für die differenzierte Gefährdungsabschätzung einer Probe von besonderem Interesse. Bisher ist dies nicht möglich. Die DIN-Methode [11] erfaßt nur sechs ausgewählte Kongenere, darunter jedoch nicht die besonders toxischen coplanaren. Durch multiplizieren der Summe dieser sechs mit einem empirischen Faktor 5 soll der Gesamt-PCB-Gehalt geschätzt werden; jedenfalls nicht schätzbar ist damit jedoch die Toxizität.

Die coplanaren PCB sind in technischen PCB-Gemischen teilweise nur in ppm-Konzentrationen vorhanden [12]. Durch ihre coplanare Struktur werden sie an

Tab. 1 Relative Toxizitäten der coplanaren PCB, angegeben als Toxizitätsäquivalentfaktoren (TEF) im Vergleich zum 2,3,7,8-TCDD (TEF = 1) [8]

IUPAC-Nr.	Kongener IUPAC-Name	TEF
77	3,3',4,4'-TetraCB	0,0005
126	3,3',4,4',5-PentaCB	0,1
169	3,3',4,4',5,5'-HexaCB	0,01
105	2,3,3',4,4'-PentaCB	0,0001
114	2,3,4,4',5-PentaCB	0,0005
118	2,3',4,4',5-PentaCB	0,0001
123	2',3,4,4',5-PentaCB	0,0001
156	2,3,3',4,4',5-HexaCB	0,0005
157	2,3,3',4,4',5'-HexaCB	0,0005
167	2,3',4,4',5,5'-HexaCB	0,00001
189	2,3,3',4,4',5,5'-HeptaCB	0,00001
170	2,2',3,3',4,4',5-HeptaCB	0,00001
180	2,2',3,4,4',5,5'-HeptaCB	0,000001

Aktivkohlen oder graphitierten Rußen stärker als die Matrix gebunden und lassen sich selektiv desorbieren [13]. Es müssen große Probemengen aufgearbeitet werden, und es ist eine sehr empfindliche Detektion mittels hochauflösender Massenspektrometrie (HRMS) notwendig. Selbst auf Kapillar-Trennsäulen kommt es zur Koelution von nicht-*ortho*chlorierten, mono-*ortho*chlorierten, di-*ortho*chlorierten und mehrfach-*ortho*chlorierten PCB. Auch die Detektion mit HRMS beseitigt die Schwierigkeit nicht, da die Analyten und die „Verunreinigungen“ Isomeren mit gleicher Summenformel und Masse sind. Bei der deshalb nötigen Trennung zwischen coplanaren und nicht coplanaren PCB am Kohleadsorber reagiert das Säulenmaterial allerdings sehr sensibel auch auf geringe Mengen Restmatrix. Entsprechend aufwendig ist die gesamte Probenvorbereitung.

Validierung und Bewertung des Verfahrens

Die Zufallsfehler der Kalibrierung lassen sich durch die Streuung der Responsefaktoren bestimmen. Diese Streuung ist in Tab. 2 beispielhaft für die drei nicht *ortho*chlorierten Kongeneren angegeben. Die Wiederfindungsraten der $^{13}\text{C}_{12}$ -Standards liegen zwischen 64 und 126% und sind ebenso wie deren Wiederholbarkeit hier als befriedigend zu bezeichnen: siehe Tab. 3. Die Präzision des Verfahrens zeigt Tab. 4. Sie ist für die einzelnen Kongeneren z.T. recht unterschiedlich, was auf die unterschiedlichen Auswertemethoden und das Aufreinigungs-Verfahren zurückzuführen ist. Analyten, die gegen ihr $^{13}\text{C}_{12}$ -Isotop quantifiziert werden, können präziser bestimmt werden als solche, die gegen andere Standards ausgewertet werden müssen. Hier machen sich

Tab. 2 Präzision der Kalibrierung, ermittelt durch Mehrfachmessung ($m=8$) von Kalibrierlösungen an verschiedenen Tagen. Dargestellt sind die Responsefaktoren von einigen Kongeneren gegen die dazugehörigen $^{13}\text{C}_{12}$ -Standards.

Kongener PCB#	mittlerer Responsefaktor	rel. Standard- abweichung (%)
77	1,15	0,6
126	1,06	2,9
169	0,97	2,8

Tab. 3 Wiederfindungsraten über das Gesamtverfahren. Gezeigt sind die Wiederfindungsraten der $^{13}\text{C}_{12}$ -Standards und deren Präzision (mit $n=4$) (Zahlenangaben %-Werte)

Probe Nr.	PCB#				
	77	126	169	118	105
204.5	114	126	122	75	64
204.6	120	124	124	70	67
204.7	106	102	104	95	84
204.8	111	121	123	91	87
Mittelwert	113	118	118	83	76
abs. Standard- abweichung	6	11	10	12	12

Tab. 4 Präzision des Verfahrens, dargestellt durch die Mehrfachbestimmung einer Probe ($m=4$). Konzentrationen in $\mu\text{g}/\text{kg}$

PCB#	Probe Nr.					$s_{\text{rel}}\%$
	204.5	204.6	204.7	204.8	MW	
77	2,28	2,50	2,36	2,32	2,37	4
126	0,095	0,107	0,099	0,095	0,1	6
169	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	–
123	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	–
118	35,4	36,5	27,2	32,7	33,0	13
114	0,713	1,01	0,575	0,995	0,82	26
105	17,5	18,2	13,1	15,5	16,1	14
167	3,06	2,68	3,17	3,33	3,06	9
156	8,12	7,28	8,43	8,89	8,18	8
157	1,30	1,16	1,37	1,44	1,32	9
189	0,971	0,868	1,04	1,09	0,99	10

MW = Mittelwert

n.b. = nicht bestimmt

 s_{rel} = relative Standardabweichung %

gaschromatographische Schwankungen bemerkbar, wenn Analyt und Standard deutliche Unterschiede in der Retentionszeit zeigen. Des weiteren ist die Präzision für die mono-*ortho*chlorierten PentaCB schlechter als für die nicht *ortho*chlorierten PCB, weil die Wiederfindung der ersteren stark vom nicht konstanten Gehalt an Restmatrix beim Betrieb der Kohlesäule abhängt. Deswegen weisen die mono-*ortho*chlorierten PentaCB stärkere Schwankungen als die mono-*ortho*

chlorierten HexaCB auf, obwohl PCB#105 und 118 gegen einen entsprechenden $^{13}\text{C}_{12}$ -Standard quantifiziert werden. Die größte Schwankung unter allen Kongeneren zeigt PCB#114, was mit dem oben gesagten in Einklang steht. Relative Standardabweichungen zwischen 4 und 26% für das Gesamtverfahren sind als befriedigend zu bezeichnen. Zum Vergleich sei darauf hingewiesen, daß ein ähnlich aufwendiges Verfahren für die Bestimmung von PCDD/F aus Filterstäuben und aus der Emission Standardabweichungen zwischen 4,6 und 22,2% (Filterstäube) bzw. 9 und 62% (Emission) aufweist [14].

Es ist hervorzuheben, daß die Nachweisgrenze des Gesamtverfahrens ohne Leerwert-Belastung nicht schlechter ist als die instrumentelle Nachweisgrenze der GC/MS-Analyse. Entscheidend hierfür sind eingesetzte Probemenge (5 g), Aliquotierung (1:10), Absolutempfindlichkeit des GC/MS-Systems (0,2 pg/Injektion), Endvolumen der Analysenlösung (30–50 µl), Injektionsvolumen (2 µl), die befriedigenden Wiederfindungsraten und die Beseitigung des Matrixeinflusses auf das Signal/Rausch-Verhältnis. Für die Bestimmung des Rauschens ist ein Bereich der Basislinie vor dem Signal festzulegen, der dem zehnfachen Wert der Signalbreite in halber Peakhöhe entspricht. Erhöht sich das Rauschen der Basislinie durch unspezifische Matrix, dann verschlechtert sich damit die Nachweisgrenze. Bei Abwesenheit eines Leerwertes ergibt das Verfahren Nachweisgrenzen bei matrixbelasteten Ölproben von 0,01 µg/kg.

Untersuchung und Bewertung zweier Ölproben

An zwei Ölproben soll gezeigt werden, in welchem Verhältnis die coplanaren PCB zum Gesamt-PCB-Gehalt stehen. Die Ergebnisse für die Bestimmung der coplanaren PCB sowie die Auswertung des Gesamt-PCB-Gehaltes nach DIN 51527 werden in den Tab. 5

Tab. 5 Gehalte der coplanaren PCB in zwei Ölproben. Konzentrationen in µg/kg

Kongener	Probe	
	204/95	200/95
PCB#77	2,37	5,79
PCB#126	0,1	0,17
PCB#169	<0,01	<0,01
PCB#123	n.b.	n.b.
PCB#118	33,0	86,2
PCB#114	0,82	1,22
PCB#105	16,1	31,8
PCB#167	3,06	6,19
PCB#156	8,18	16,7
PCB#157	1,32	2,20
PCB#189	0,99	2,37
Summe	63	147

Tab. 6 Ermittlung des Gesamt-PCB-Gehaltes der Ölproben nach DIN 51527. Konzentration in mg/kg. Der Gesamt PCB-Gehalt nach DIN ergibt sich aus der Summe der sechs ausgewerteten Kongeneren durch Multiplikation mit dem empirischen Faktor 5.

Kongener	Probe	
	204/95	200/95
PCB#28	<0,03	0,04
PCB#52	<0,03	0,04
PCB#101	<0,03	0,06
PCB#153	0,04	0,06
PCB#138	0,04	0,06
PCB#180	<0,03	0,03
Summe	0,08	0,30
Gesamt PCB-Gehalt	0,40	1,48

und 6 gezeigt. Zu beachten sind hier die unterschiedlichen Dimensionen der Konzentrations-Angaben. Im Vergleich zu dem Gesamt-PCB-Gehalt von 0,69 mg/kg machen die coplanaren PCB mit 0,063 mg/kg in dieser Probe einen Anteil von 9,1% aus. Bei der anderen von uns untersuchten Ölprobe 200.95 liegt der Gesamt-PCB-Gehalt nach DIN bei 1,48 mg/kg und damit ebenfalls weit unter dem Grenzwert nach der Altölverordnung. Die Summe der toxischen PCB liegt bei 147 µg/kg und hat damit einen Anteil von fast 10%.

Schlußfolgerungen

Das Verfahren gestattet, die Zielsubstanzen dieser Arbeit selektiv aus der Matrix zu isolieren und quantitativ zu bestimmen. PCB#123 konnte allerdings nicht erfaßt werden, weil chromatographische Überlagerungen mit dem PCB#118 auftraten, welches in sehr viel höherer Konzentration in den Ölproben vorlag. Es ist mit einer GC-Säule anderer Polarität möglich, die Retentionsreihenfolge so zu verändern, daß eine ungestörte Bestimmung von PCB#123 gelingt. Dabei kommt es allerdings zu anderen Überlagerungen, so daß es mit einer einzigen GC-Bestimmung derzeit nicht möglich ist, alle Kongeneren auf einmal zu ermitteln. Da das PCB#123 einen niedrigen TEF-Wert hat und in geringer Konzentration vorlag, wurde hier darauf verzichtet, diesen zusätzlichen Aufwand zu betreiben. Die wünschenswerte Vereinfachung bzw. Automatisierung der Aufreinigung wäre mit Präparationsautomaten oder HPLC-Komponenten möglich. Sie könnte besonders die kritischen Fraktionierungen auf der Gelsäule und der Kohlesäule erleichtern.

Die konventionelle Gefährdungsabschätzung geht mangels geeigneter Analytik hilfswise davon aus, daß eine Korrelation zwischen Gesamt-PCB-Gehalt und Gehalt an coplanaren PCB besteht. Nach unseren Ergebnissen scheint dies aber nicht der Fall zu sein. Das

hat gravierende Folgen für die Kosten der notwendigen Analytik, denn man darf nun nicht mehr aus dem Gesamt-PCB-Gehalt auf die coplanaren PCB zurückrechnen. Vielmehr muß das Verhältnis der Kongeneren zueinander bestimmt werden. Bei den Dioxinen ist bekannt, daß deren Quellen sich in starker und charakteristischer Weise in ihrem Kongeneren-Muster unterscheiden. Bei biologischen Proben ist das PCB-Muster nicht an dasjenige technischer Gemische gekoppelt. Sowohl durch die Entstehung über Verbrennungsprozesse als auch durch den Abbau in der Biosphäre resultieren andere PCB-Muster [16]. So ist es möglich, daß durch unterschiedliche Metabolisierungsraten eine Anreicherung von coplanaren PCB in biologischen Proben stattfindet oder daß durch Zersetzung (z.B. Photolyse) von Hauptkomponenten bevorzugt bestimmte Kongeneren gebildet werden, die in technischen Produkten nur in geringen Anteilen zu finden sind. Durch Abspaltung des *ortho*-Chloratoms aus PCB#156 entsteht PCB#126. Ebenso ist die Bildung von PCB#169 aus PCB#189 möglich. In Umweltproben findet man tatsächlich eine Erhöhung der relativen Konzentration von PCB#169 um den Faktor 20 bis 200 gegenüber technischen Gemischen [12].

Es kann durch die Messung der coplanaren PCB festgestellt werden, ob sich diese Substanzen während der Aufarbeitung von Altölen bei bestimmten Verfahrensschritten selektiv an- oder abreichern und ob es zu Verschiebungen der Muster ähnlich wie in der Biosphäre kommt. Ebenso kann es durch selektive Bildung oder Zerstörung von bestimmten Kongeneren während eines technischen Prozesses zu einer Verschiebung der ursprünglichen PCB-Muster kommen. Diese Kenntnis hätte möglicherweise Auswirkungen auf den Verfahrensablauf in einer Altölraffinerie.

Beschreibung der Versuche

Das zu untersuchende Öl wird homogenisiert, z.B. durch zweistündiges, maschinelles Schütteln. Das Öl darf weder größere Mengen Sediment noch wesentliche Mengen Wasser enthalten, so daß auf jeden Fall eine homogene Probe erhalten werden kann. Sedimente, wäßrige Phasen oder Emulsionen müssen vorher getrennt werden. Die nicht öligen Anteile können gegebenenfalls extrahiert und gesondert untersucht werden. Von dem Öl werden etwa 5 g in einen 50 ml-Messkolben eingewogen, mit Hexan aufgefüllt und gelöst.

Kieselgel/Schwefelsäure-Säule: 50 g eines Gemisches von Kieselgel und konz. Schwefelsäure (Gewichtsverhältnis 56:44) werden in einer Chromatographiesäule (20 × 500 mm) in Hexan eingeschlämmt, mit 150 ml Hexan/Dichlormethan (1+1) und 100 ml Hexan voreluert. – Nach Zusatz der internen Standards für die Isotopenverdünnungsanalyse werden 5 ml der Probelösung auf die Säule gegeben. Zugemischt wird jeweils eine Menge von 400 pg der $^{13}\text{C}_{12}$ -Kongeneren der PCB# 77,

126, 169, 105 und 118. – Die Säule wird nacheinander mit insgesamt 200 ml Hexan und 120 ml Hexan/Dichlormethan (8+2) eluiert. Das Eluat wird am Rotationsverdampfer bis zum öligen Rückstand eingeeengt.

Größenausschlußchromatographie: Diese Säule (20×500 mm) wird mit 40 g BioBeads S-X3 (wiederverwendbar) gefüllt und ausschließlich mit einem Lösungsmittelgemisch aus Cyclohexan und Ethylacetat (1+1) und einer Flußrate von 3 ml/min betrieben. Die Säule wird mit 200 ml Elutionsmittel voreluert, die Probe wird auf die Säule gegeben und zweimal mit wenig Lösungsmittel eingespült. Es wird mit insgesamt 95 ml Elutionsmittel voreluert und das Voreluat verworfen. Die nächsten 50 ml Elutionsmittel enthalten die PCB und werden nach dem Auffangen mit 200 µl Nonan versetzt und einrotiert.

Schwefelsäurebehandlung: Der Extrakt aus dem vorangegangenen Schritt wird in 25 ml Hexan aufgenommen, in eine 100 ml Steilbrustflasche überführt, mit 20 ml konz. Schwefelsäure versetzt und über Nacht mit Hilfe eines Magnetrührers intensiv gerührt. Danach werden die Phasen getrennt, die Schwefelsäure noch einmal mit 20 ml Hexan zurückextrahiert und die vereinigten organischen Phasen am Rotationsverdampfer eingeeengt.

Aluminiumoxid-Säule 1: Es werden 5 g basisches Aluminiumoxid (ICN) und 1 cm Natriumsulfat in einer Chromatographiesäule (15×300 mm) in Toluol eingeschlämmt und mit 50 ml Toluol voreluert. – Die Probe wird mit möglichst wenig Toluol quantitativ in die Säule gespült und mit insgesamt 11 ml Toluol eluiert. Anschließend wird das Toluol am Rotationsverdampfer und mit Hilfe eines leichten Stickstoffstromes vollständig von der Probe abgezogen, wobei sichergestellt sein muß, daß eine ausreichende Menge Nonan als Rückhalter vorhanden ist.

Kohle-Säule: Eine Säule (7×300 mm) wird nacheinander mit 2 cm Natriumsulfat, 2 cm Kieselgel, 750 mg Kohleadsorber, bestehend aus Kieselgel und Aktivkohle AX-21 (12:1) und wiederum mit 2 cm Kieselgel und 2 cm Natriumsulfat befüllt. Mit Hilfe eines entsprechenden Stickstoffdrucks wird eine Flußrate von 1 ml/min eingestellt. Die Säule wird nacheinander mit je 50 ml Toluol, Hexan/Dichlormethan (8+2) und Hexan konditioniert. Nach dem Auftragen des Extraktes von der Aluminiumoxid-Säule 1 wird mit 40 ml Hexan/Dichlormethan (8+2) voreluert. – Das Voreluat enthält die mehrfach *ortho*chlorierten PCB und kann verworfen oder für die Bestimmung der nicht coplanaren PCB genutzt werden. – Die Analyten werden mit 100 ml Benzol/Ethylacetat (1+1) und 50 ml Toluol eluiert, wobei die Fraktionen gemeinsam gesammelt werden. Nach Zugabe von 50 µl Nonan wird das Eluat auf 1 ml eingeeengt.

Anmerkung: Auf dieser Säule werden die mono-*ortho*chlorierten PCB schlechter zurückgehalten als die nicht *ortho*chlorierten, weswegen die Probe vor Aufgabe auf diese Säule nur noch geringe Anteile an Restmatrix und kein Toluol mehr enthalten darf. Da PCB#105 und PCB#118 am sensibelsten auf diese Matrixeffekte reagieren, sind die Wiederfindungsraten der $^{13}\text{C}_{12}$ -PCB#105- und $^{13}\text{C}_{12}$ -PCB#118-Standards ein Indikator für die Qualität der Reinigung an der Aktivkohle.

Aluminiumoxid-Säule 2: Es werden 12,5 g Aluminiumoxid B Super 1 für die Dioxin-Analyse (ICN) und 3 g Natriumsulfat in einer Chromatographiesäule (15×300 mm) in Dichlormethan eingeschlämmt und die Säule unter hydrostatischem Druck mit 100 ml Hexan/Dichlormethan (95+5) und 20 ml Hexan konditioniert. Der Extrakt von der Kohlesäule wird aufgetragen, und die mono-*ortho*chlorierten PCB werden mit 60 ml Hexan/Dichlormethan (95+5) eluiert. Eine zweite Fraktion, welche die nicht *ortho*chlorierten PCB beinhaltet, erhält man durch Elution mit 80 ml Hexan/Dichlormethan (1+1). Beide Fraktionen werden mit je 400 pg $^{13}\text{C}_{12}$ -PCB#80 als Wiederfindungsstandard versetzt, auf etwa 30–50 µl Nonan eingengt und mittels HRGC/HRMS vermessen.

GC/MS-Parameter: GC-Gerät: Hewlett Packard 5890 A; Säule J&W DB 5, 60 m × 0,25 mm; Schichtdicke 0,25 µm; Trägergas Helium, Vordruck 1,4 bar; Lösungsmittel *n*-Nonan; Injektion splitlos, 60 sec; Temperaturprogramm: 160 °C (1min) → 4 °C/min → 290 °C (20min).

MS-Gerät: Finnigan MAT 95; GC/MS-Kopplung: Direkt-Interface; Elektronenstoßionisierung 70 eV; Massenauflösung 8000–10000, fokussiert an *m/z* 242,9856 aus Perfluorkerosin; Messmethode: MID; Dwell time 70–110 ms

Für diejenigen Kongeneren, für die ein entsprechender interner Standard vorhanden ist, kann eine Korrektur des gefundenen Wertes mit der Wiederfindungsrate des $^{13}\text{C}_{12}$ -Standards vorgenommen werden. Die anderen Kongeneren werden direkt gegen den Surrogate-Standard quantifiziert. Diese Vorgehensweise ist nach Empfehlung einer VDI-Richtlinie zulässig, wenn die Wiederfindungsraten der besonders kritischen Kongeneren $^{13}\text{C}_{12}$ -PCB#105 und $^{13}\text{C}_{12}$ -PCB#118 über 60% und die Wiederfindungsraten der anderen Kongeneren bei 100% liegen [14].

Literatur

- [1] R. Heintz, Chemie und Umwelt, Vieweg, Braunschweig, 2. Aufl., 1992
- [2] Ullmanns Enzyklopädie der technischen Chemie, Bd. 20 VCH Verlagsgesellschaft mbH, Weinheim, 4. Aufl., 1981
- [3] Ullmanns Enzyklopädie der technischen Chemie, Bd. 13 VCH Verlagsgesellschaft mbH, Weinheim, 4. Aufl., 1977
- [4] Ullmanns Enzyklopädie der technischen Chemie, Bd. 6 VCH Verlagsgesellschaft mbH, Weinheim, 4. Aufl., 1981
- [5] WHO-ECEH/IPCS-Bericht, Chemosphere **28** (1994) 1049
- [6] P. Cikryt, Nachr. Chem. Tech. Lab. **39** (1991) 648
- [7] Kühn-Birett, Merkblätter Gefährliche Arbeitsstoffe, Blatt C29, Verlag Moderne Industrie, 1976
- [8] S. Safe, Crit. Rev. in Toxicology **21** (1990) 51
- [9] Ullmanns Enzyklopädie der technischen Chemie, Bd. 9 VCH Verlagsgesellschaft mbH, Weinheim, 4. Aufl., 1975
- [10] Altölverordnung vom 27. Oktober 1987, § 3
- [11] DIN 51527, Teil 1, Mai 1987, Bestimmung polychlorierter Biphenyle (PCB)
- [12] J. F. Brown jr., G. M. Frame II, D. R. Olson, J. L. Webb, Organohalogen Compounds **26** (1995) 427
- [13] C. S. Creaser, F. Krokos, J. R. Startin, Chemosphere **25** (1992) 1981
- [14] VDI Richtlinie 3499, Messen von PCDD/F im Rein- und Rohgas, VDI Handbuch Reinhaltung der Luft **5** (1990)
- [15] Verordnung zum Verbot von polychlorierten Biphenylen, polychlorierten Terphenylen und zur Beschränkung von Vinylchlorid, Bundesgesetzblatt, **1989** Teil I
- [16] Verband deutscher landwirtschaftlicher Untersuchungs- und Forschungsanstalten; Rahmenkonzept für die Routineanalytik von polychlorierten Biphenylen, VDLUFA-Verlag, Darmstadt, 1985

Korrespondenzanschrift:
Dipl. Chem. Klaus Schrickel
Technischer Überwachungsverein Hannover/ Sachsen-Anhalt
Am TÜV 1
D-30519 Hannover