

SBB-Veranstaltung 24.03.2022

„Entsorgung mineralischer Bauabfälle
in Brandenburg und Berlin “

Bedeutung des Summenparameters

EOX

für die Untersuchung von mineralischen
Bauabfällen

Schlussaussage Vortrag 11/2017:

Die Nutzung des EOX-Wertes als Indikator für das Vorhandensein von halogen-organische Verbindungen ist nur bedingt möglich.

Es ist z.B. nicht möglich, aus dem EOX-Wert auf eine Gruppe von halogen-organischen Verbindungen zu schließen.

Aber schon bei geringen EOX-Messwerten sollten wir **aufmerksam** werden!

Inhaltliche Schwerpunkte

1. Was „versteckt“ sich hinter dem Begriff **EOX**
2. Wie wird der EOX-Wert im Labor ermittelt
3. Welche Bedeutung hat der EOX-Wert bei abfalltechnischen Untersuchungen

1. Was bedeutet **EOX**

Extrahierbare **O**rganische **X**Halogenverbindungen

X = Halogen

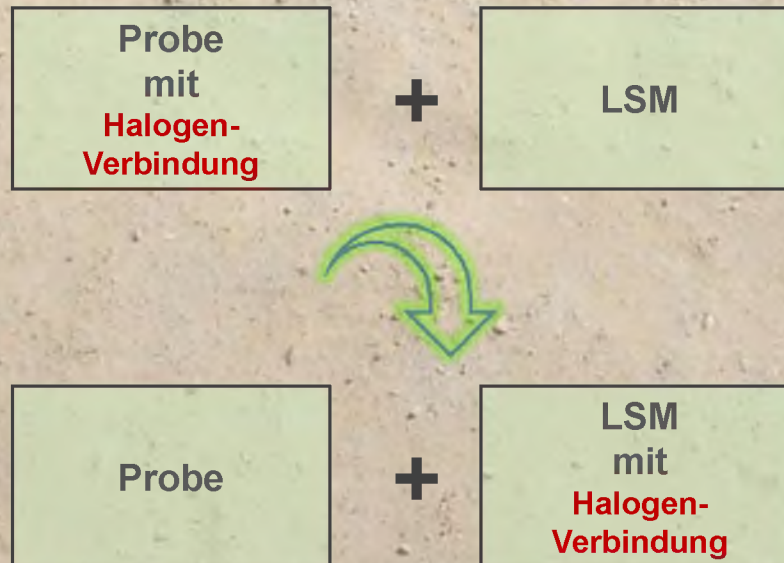
Diese Art von Verbindungen müssen 3 Bedingungen erfüllen:

1. extrahierbar
2. organischer Natur
3. beinhalten Halogene

1. Was bedeutet **EOX**

Extrahierbar heißt:

Die halogen-organischen Verbindungen können durch Lösungsmittel aus der Probe herausgelöst werden.

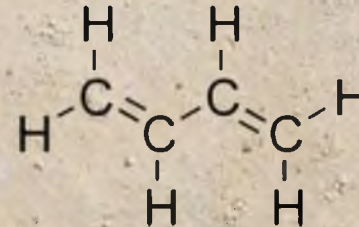


1. Was bedeutet EOX

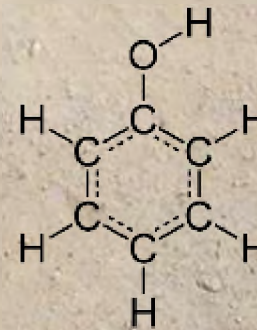
Organische Verbindungen sind:

Verbindungen, die grundsätzlich aus einem Kohlenstoff-Wasserstoff-Gerüst bestehen.

Kettenförmige Verbindungen
z.B. Butadien



Ringförmige Verbindungen
z.B. Phenol

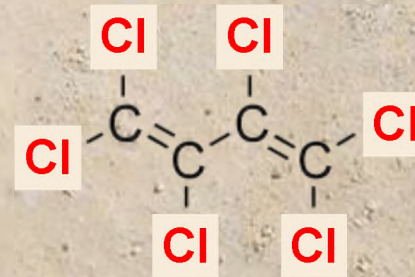


1. Was bedeutet EOX

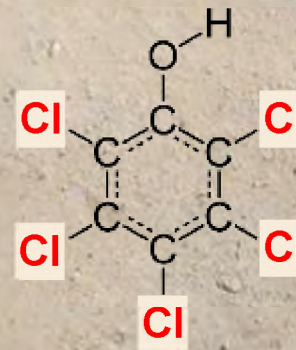
Halogene **X** sind:

Fluor, Chlor, Brom, Jod, die in das Kohlenstoffgerüst eingebaut sein können

Kettenförmige Verbindungen
z.B. Hexachlorbutadien



Ringförmige Verbindungen
z.B. Pentachlorphenol (PCP)



1. Was bedeutet EOX

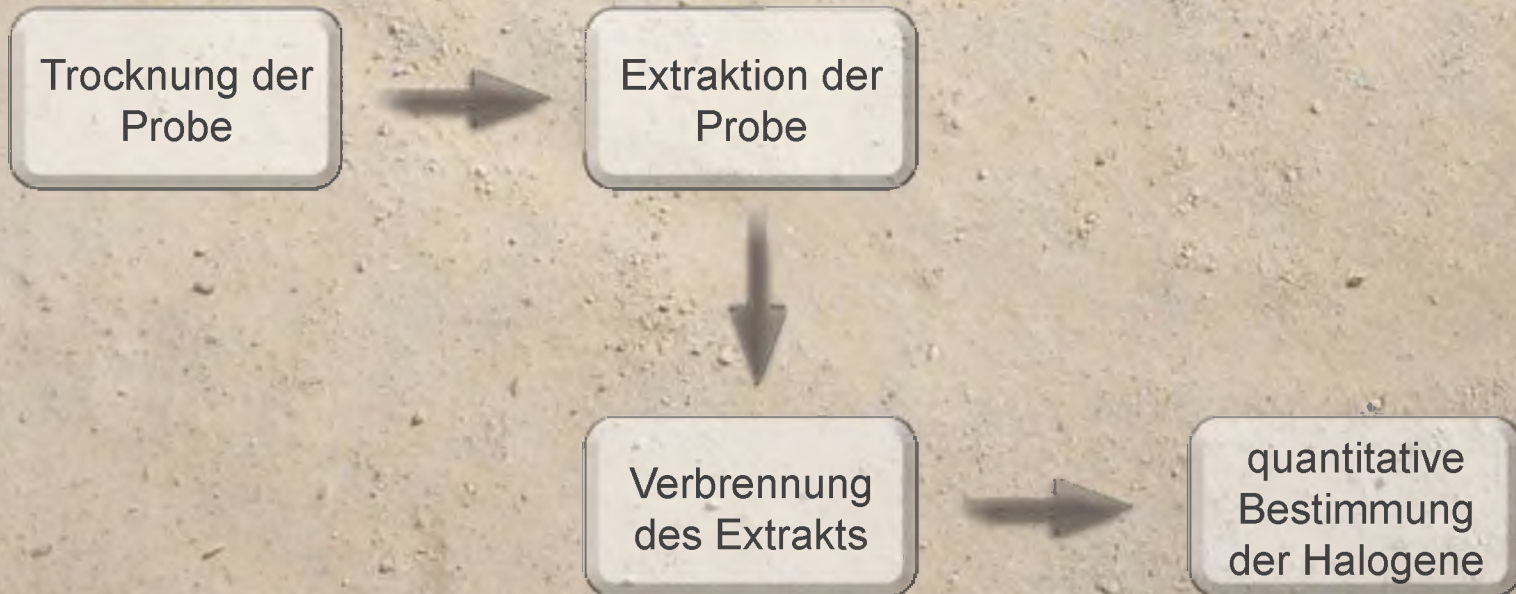
Zusammenfassung:

Der EOX-Wert erfasst organische Verbindungen, die Halogene enthalten und die durch organische Lösungsmittel aus der Probe heraus extrahiert werden können.

2. EOX-Bestimmung

EOX-Bestimmung nach: **DIN 38414 - S17**

Allgemeiner inhaltlicher Ablauf:



2. EOX-Bestimmung – DIN 38414-S17 - **Trocknung**

Trocknung der
Probe

Erfolgt unter sehr milden Temperaturen, um Verluste der zu bestimmenden Verbindungen zu vermeiden:

- Lufttrocknung bei max. 40 °C
- Gefriertrocknung

2. EOX-Bestimmung – DIN 38414-S17 - Extraktion

Extraktion der
Probe

Ziel: Herauslösen der halogen-organischen Verbindungen
aus der Probe

Spezielle Apparatur (Soxhlet):

20 g Proben
75 ml Lösungsmittel
mind. 100 Extraktionszyklen
(entspricht ca. 8 Std. Extraktionsdauer)

mögliche Lösungsmittel:

n-Hexan
Cyclohexan
Petrolether



Lösungsmittel-Extrakt mit den halogen-
organischen Verbindungen

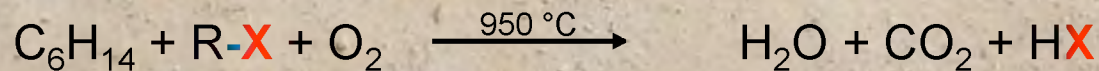
2. EOX-Bestimmung – DIN 38414-S17 - **Verbrennung**

Verbrennung
des Extrakts

Ziel: Zerstörung der halogen-organischen Verbindung +
Gewinnung von freien Halogen-Ionen

Kontrollierte Verbrennung der Extraktions-Lösung im Sauerstoff-Strom
bei mindestens 950 °C.

In den Verbrennungsgasen befindet sich neben Kohlendioxid + Wasser
die betreffenden Halogen-Wasserstoff-Verbindung:



C_6H_{14} = n-Hexan (Lösungsmittel) -
 RX = extrahierte halogenorg. Verb.

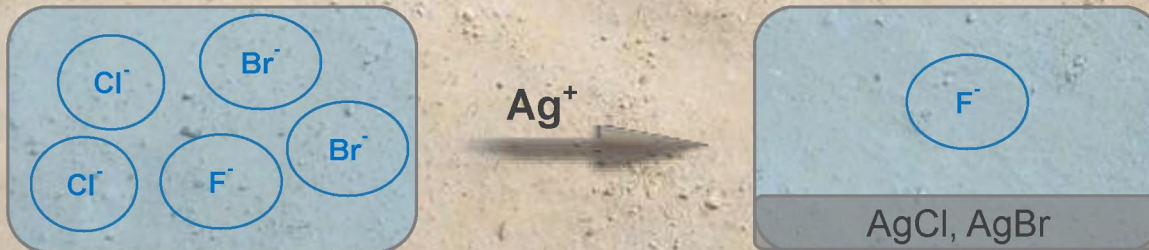
HX = Halogenwasserstoff
 X = Fluor, Chlor, Brom, Jod

2. EOX-Bestimmung – DIN 38414-S17 - Detektion

quantitative
Bestimmung
der Halogene

Einleiten der Verbrennungsgase in eine wässrige Lösung und
Detektion der Halogene mittels elektrochemischer Verfahren

Prinzip: Messung der Leitfähigkeit



Änderung der Leitfähigkeit
Ermittlung der Halogen-Konzentration
über die zugegebene Menge Ag⁺-Ionen

2. EOX-Bestimmung – DIN 38414-S17 - Detektion

quantitative
Bestimmung
der Halogene

Einleiten der Verbrennungsgase in eine wässrige Lösung und
Detektion der Halogene mittels elektrochemischer Verfahren

Prinzip: Messung der Leitfähigkeit



Änderung der Leitfähigkeit
Ermittlung der Halogen-Konzentration
über die zugegebene Menge Ag^+ -Ionen

ABER: Diese Detektion funktioniert nicht mit Fluorid-Ionen!

2. EOX-Bestimmung – DIN 38414-S17 - Fazit

bisheriges Fazit:

- Der EOX-Wert erfasst nur Verbindungen, die in bestimmten Lösungsmitteln (n-Hexan, Cyclohexan oder Petrolether) löslich sind.
- Der EOX-Wert erfasst keine organischen Fluor-Verbindungen
- **Der EOX-Wert macht keine Aussagen darüber, um welche Halogene es sich handelt + erst recht keine Aussagen darüber, welche Verbindungen „dahinter stecken“.**

3. Bedeutung des EOX-Wertes

FRAGE:

Wenn der EOX-Wert keine Aussagen darüber macht, welche Halogene und welche konkreten Verbindungen dahinter stecken, **warum ermitteln wir ihn dann?**

3. Bedeutung des EOX-Wertes

Antwort:

Es gibt mehrere Tausend halogen-organische Verbindungen + viele davon haben ein großes Gefährdungs-Potential.

Beispiel: Persistente Organische Verbindungen (POP)

p,p-DDT	1,1,1-Trichlor-2,2-bis(4-chlorphenyl)ethan	$C_{14}H_9Cl_5$
HCH	Hexachlorcyclohexane	$C_6H_6Cl_6$
PCB	Polychlorierte Biphenyle	$C_{12}H_{10-x}Cl_x$
PFOS	Perfluorooctansulfonsäure und Derivate	$C_8HF_{17}O_3S$
HCBD	Hexachlorbutadien	C_4HCl_6
PCN	polychlorierte Naphthaline	$C_{10}H_4Cl_4$
SCCP	kurzkettige Chlorparaffine, z.B. Hexachlordecan	$C_{10}H_{15}Cl_6$
HBCD	Hexabromocyclododekan	$C_{12}H_{18}Br_6$

3. Bedeutung des EOX-Wertes

Fazit:

Der EOX-Wert dient uns also als Hinweis (Ampel), dass in der untersuchten Probe halogen-organische Verbindungen enthalten sein können.

Ohne diesen Parameter müssten wir bei jeder Deklarationsanalyse auf viele halogen-organische Einzelverbindungen prüfen.



zeitaufwendig, kostenintensiv

3. Bedeutung des EOX-Wertes

Frage:

Ab welcher Größe des EOX-Wertes sollte gezielt nach halogenorganischen Einzelverbindungen gesucht werden?

„kritischer“ EOX-Wert?



Um diese Frage zu beantworten, müssen wir wissen, wie groß der Anteil der Halogene in den halogenorganischen Verbindungen ist.

3. Bedeutung des EOX-Wertes

HBCD

Summenformel: $C_{12}H_{18}Br_6$

	C	H	O	Br
Atommasse	12	1	16	79,9
Anzahl Atome in der Verbindung	12	18	-	6
Masse Atome in der Verbindung	144	18	-	479,4
Masse der gesamten Verbindung	641,4			
Masse Halogene in der Verbindung				479,4

Halogen-Anteil = 74,7 %

3. Bedeutung des EOX-Wertes

Halogen-Anteil in ausgewählten POP-Verbindungen [%]:

p,p-DDT	50
HCH (Lindan)	73
Bromierte Diphenylether	65-83
Hexachlorbutadien (HCBD)	82
Hexabromcyclododekan (HBCD)	75
Polychlorierte Biphenyle (PCB)	20-70
Polychlorierte Naphthaline (PCN)	20-70

Halogen-Anteil = ca. 50 %

vereinfachte Annahme für weitere Überlegungen

3. Bedeutung des EOX-Wertes

„kritischer“ EOX-Wert

Grenzwerte ausgewählter Verbindungen [mg/kg]:

halogen-organische Verbindung	LAGA Z2	POP-V
PCB (Boden)	0,5 ¹⁾	50 ²⁾
PCB (Bauschutt)	1,0 ¹⁾	
PCN	-	10
p,p-DDT	-	50
Dioxine/Furane	-	0,015

gefährlich erst ab 2.500.mg/kg

1) Summe der 6 PCB-Kongenere ohne Multiplikation mit F=5

2) Summe der 6 PCB-Kongenere + Multiplikation mit F=5 (PCB gesamt)

3. Bedeutung des EOX-Wertes

„kritischer“ EOX-Wert

EOX-Meßwerte ausgewählter Verbindungen bei ihren Grenzwerten [mg/kg]:

halogen-organische Verbindung	LAGA Z2	POP-V
PCB (Boden)	0,25	25
PCB (Bauschutt)	0,5	
PCN	-	5
p,p-DDT	-	25
Dioxine/Furane	-	0,008

angenommener Halogen-Anteil = 50 %

3. Bedeutung des EOX-Wertes

„kritischer“ EOX-Wert

EOX-Meßwerte ausgewählter Verbindungen bei ihren Grenzwerten [mg/kg]:

halogen-organische Verbindung	LAGA Z2	POP-V
PCB (Boden)	0,25	25
PCB (Bauschutt)	0,5	
PCN	-	5
p,p-DDT	-	25
Dioxine/Furane	-	0,008

**EOX-NWG:
0,5-1 mg/kg**

- Dioxine müssten in sehr hohen Konzentrationen in der Probe vorhanden sein, um durch den EOX-Wert signalisiert zu werden.

3. Bedeutung des EOX-Wertes

„kritischer“ EOX-Wert

EOX-Meßwerte ausgewählter Verbindungen bei ihren Grenzwerten [mg/kg]:

halogen-organische Verbindung	LAGA Z2	POP-V
PCB (Boden)	0,25	25
PCB (Bauschutt)	0,5	25
PCN	-	5
p,p-DDT	-	25
Dioxine/Furane	-	0,008

EOX-NWG:
0,5-1 mg/kg

- Bei den PCB werden die Z2-Grenzwerte der LAGA durch den EOX-Wert ebenfalls nicht signalisiert

3. Bedeutung des EOX-Wertes

„kritischer“ EOX-Wert

EOX-Meßwerte ausgewählter Verbindungen bei ihren Grenzwerten [mg/kg]:

halogen-organische Verbindung	LAGA Z2	POP-V
PCB (Boden)	0,25	25
PCB (Bauschutt)	0,5	
PCN	-	5
p,p-DDT	-	25
Dioxine/Furane	-	0,008

EOX-NWG:
0,5-1 mg/kg

- Für PCN wird der Grenzwert der POP-Verordnung durch einen EOX-Wert von ca. 5 mg/kg signalisiert.

ABER: PCN sind eine Gruppe von Verbindungen mit unterschiedlichem Chlorierungsgrad (20-70 %).

3. Bedeutung des EOX-Wertes

„kritischer“ EOX-Wert

EOX-Meßwerte von PCN mit verschiedenen Chlorierungsgraden bei ihrem POP-Grenzwert von 10 mg/kg:

halogen-organische Verbindung	Chlor-Gehalt [%]	POP-V
PCN (niedrig chloriert)	20	2
PCN (mittel chloriert)	50	5
PCN (hoch chloriert)	70	7

**EOX-NWG:
0,5-1 mg/kg**

- Bei EOX-Werten zwischen 2 und 7 mg/kg könnte der POP-Grenzwert von PCN erreicht sein.

3. Bedeutung des EOX-Wertes

„kritischer“ EOX-Wert

Schlussfolgerung (für mineralische Abfälle):

Bei der Nutzung des EOX als Indikator für das Vorhandensein von halogen-organischen Verbindungen in einer Probe sind 3 Gruppen relevant:

Gruppe 1: EOX-Werte < NWG (0-1 mg/kg)



kein Hinweis auf halogen-organische Verbindungen (Dioxine, PCB)

ABER:

Diese Verbindungen könnten in der Probe in abfallrechtlich relevanten Konzentrationen enthalten sein und zu folgenden Einstufungen führen:

- für Dioxine zu einem gefährlichen- und POP-Abfall
- für PCB zu einem gefährlichen- aber nicht POP-Abfall

→ PCB sollten in mineralischen Abfällen immer untersucht werden.
Auf Dioxine wird nur in Ausnahmefällen geprüft (z.B. Brandereignisse).

3. Bedeutung des EOX-Wertes

„kritischer“ EOX-Wert

Schlussfolgerung (für mineralische Abfälle):

Bei der Nutzung des EOX als Indikator für das Vorhandensein von halogen-organischen Verbindungen in einer Probe sind 3 Gruppen relevant:

Gruppe 2: EOX-Werte zwischen 1-10 mg/kg



Hinweise auf halogen-organische Verbindungen sind vorhanden, aber abfalltechnisch nur relevant für PCB und PCN:

- bei PCB: Einstufung als gefährlicher Abfall möglich, aber noch kein POP-Abfall
- bei PCN: Einstufung als POP-Abfall möglich, aber noch kein gefährlicher Abfall



Bei EOX-Werten zwischen 3-10 mg/kg ist es ausreichend, nur auf PCN und PCB zu prüfen.

3. Bedeutung des EOX-Wertes

„kritischer“ EOX-Wert

Schlussfolgerung (für mineralische Abfälle):

Bei der Nutzung des EOX als Indikator für das Vorhandensein von halogen-organischen Verbindungen in einer Probe sind 3 Gruppen relevant:

Gruppe 3: EOX-Werte größer 10 mg/kg



Hinweise auf halogen-organische Verbindungen sind vorhanden. Abfalltechnisch relevant sind alle POP-Verbindungen mit Ausnahme derjenigen, die Fluor enthalten (PFOS/PFOA)

- Einstufung als gefährlicher Abfall erfolgt, da $EOX > 10 \text{ mg/kg}$
- Ermittlung der Konzentration der POP-Verbindungen erforderlich, um Entsorgungswege festzulegen.

Bei EOX-Werten größer 10 mg/kg muss ermittelt werden, ob und in welchen Konzentrationen POP-Verbindungen in der Probe enthalten sind.

Schlussaussage Vortrag heute:

- EOX-Werte unterhalb ihrer NWG bedeuten nicht, dass in der Probe keine halogen-organischen Verbindungen in abfalltechnisch relevanten Konzentrationen enthalten sind. Bedeutsam ist diese Aussage nur für PCB und Dioxine.
- Bei EOX-Werten zwischen 3 und 10 mg/kg könnten PCB und PCN in abfalltechnisch relevanten Konzentrationen in der Probe enthalten sein. PCB und PCN sind in diesem Fall quantitativ zu bestimmen.
- Bei EOX-Werten über 10 mg/kg ist der mineralische Abfall schon aufgrund der Z2-Wert-Überschreitung als gefährlich einzustufen. Zur Festlegung des Entsorgungsweges ist zu prüfen, ob und in welchen Konzentrationen POP-Verbindungen in der Probe enthalten sind.

**Vielen Dank
für Ihre Aufmerksamkeit**