

Abschlußbericht

**Laborvergleich zur Überprüfung der Vergleichbarkeit
von Analyseergebnissen im Eluat aus
Säulenversuchen mit PAK-belasteten Proben**

Auftraggeber

Landesanstalt für Umweltschutz Baden-Württemberg

Auftragnehmer

**Lehrstuhl für Angewandte Geologie der Universität
Tübingen**

und das

DVGW-Technologiezentrum Wasser, Karlsruhe

August 1997

Der vorliegende Abschlußbericht wurde erstellt von

Dipl.-Ing. D. Bethmann, DVGW-Technologiezentrum Wasser, Karlsruhe

INHALT

ZUSAMMENFASSUNG	I
1 EINLEITUNG	1
2 BEREITSTELLUNG DER MATERIALIEN UND KURZE VERSUCHSBESCHREIBUNG	2
2.1 PAK-Standard zum laborübergreifenden Vergleich der PAK- Analytik	2
2.2 Bereitstellung der Bodenproben und der Versuchsapparatur	3
3 ERGEBNISSE UND DISKUSSION	4
3.1 Vergleich der PAK-Analytik mit dotiertem Leitungswasser	4
3.2 Auswertung der Eluatanalysen	8
3.2.1 Blindwerte	9
3.2.2 Trübung der Säuleneluat	11
3.2.3 Bodenprobe PAK A	13
3.2.4 Bodenprobe PAK B	16
3.2.5 Probleme beim Aufbau und Betreiben des Säulenversuches	19
4 LITERATUR	20
Anhang A Vorschriften zur Versuchsdurchführung	
Anhang B Graphische Darstellung der statistischen Auswertung des PAK-Analytik- vergleiches	
Anhang C Darstellung der statistischen Auswertung der Eluatgehalte der Probe PAK A	
Anhang D Darstellung der statistischen Auswertung der Eluatgehalte der Probe PAK B	
Anhang E Ergebnisse der teilnehmenden Labore	

Zusammenfassung

Mit der Durchführung des Laborvergleiches sollte im Auftrag der Landesanstalt für Umweltschutz Baden-Württemberg ein Säulenverfahren zur wäßrigen Elution von PAK aus Bodenproben, das am Lehrstuhl für Angewandte Geologie der Universität Tübingen entwickelt wurde, hinsichtlich der Anwendbarkeit in der Praxis geprüft werden. Der Auftraggeber wählte zwölf Labore als Teilnehmer aus, von denen elf die vereinbarten Ergebnisse bereitstellten.

Im Rahmen des Laborvergleiches wurden zwei unterschiedlich hoch PAK-belastete Bodenproben im doppelten Ansatz eluiert, die Trübung und die PAK-Konzentrationen in den Eluaten bestimmt. Parallel dazu wurde eine Säule mit unbelastetem Quarzsand befüllt und als „Blanksäule“ zur Ermittlung eventuell auftretender Blindwerte betrieben und beprobt. Es wurde vereinbart, während der insgesamt achttägigen Elution drei Eluatuntersuchungen pro Säule durchzuführen. Neben den Eluatanalysen wurde darüberhinaus ein Vergleich der PAK-Analytik der teilnehmenden Labore mit dotiertem Leitungswasser im kompletten Dreifachansatz durchgeführt. Sämtliche Ergebnisse wurden nach DIN 38 402 Teil 42 ausgewertet.

Aus der Ergebnisauswertung des Vergleiches der PAK-Analytik der dotierten Wasserproben resultierten zufriedenstellende bis gute Kenndaten. Bei einem vorgegebenen Sollwert von 48 ng/L pro Einzelsubstanz wurden für die 16 EPA-PAK Wiederfindungsraten zwischen 89 und 105 % erzielt. Die Ausreißertests ergaben eine geringe Anzahl von Ausreißerwerten. Die ermittelten Vergleichsvariationskoeffizienten (VR), ein Maß für laborübergreifende Reproduzierbarkeit, bewegten sich für 14 der 16 untersuchten EPA-PAK zwischen 11 und 18 %, lediglich für die Verbindungen Acenaphthen und Fluoren wurden Werte über 20 % ermittelt. Das in der Wasseranalytik genannte Qualitätskriterium von 30 % für den Vergleichsvariationskoeffizienten [1] wurde deutlich unterschritten. Die Wiederholvariationskoeffizienten, ein Maß für die laborinterne Reproduzierbarkeit, bewegten sich für die 16 EPA-PAK zwischen 3 und 12 %. Dies zeigt, daß erwartungsgemäß die Erzielung gleicher Ergebnisse laborintern eher gelang als laborübergreifend. Insgesamt ist den Kenndaten zu entnehmen, daß die teilnehmenden Labore die PAK-Analytik in dotiertem Leitungswasser mit der vorgelegten Einzelstoffkonzentration von 48 ng/L überwiegend beherrschen.

Die PAK-Konzentrationen der beiden Bodeneluatate wurden sowohl summarisch als auch hinsichtlich der Einzelstoffkonzentrationen statistisch ausgewertet.

Die Vergleichsvariationskoeffizienten für die Eluatkonzentrationen der niedrig belasteten Bodenprobe PAK A betragen bei der summarischen Auswertung der EPA-PAK ohne Naphthalin wie auch bei der Einzelstoffauswertung zu allen Probenahmeterminen größtenteils zwischen 90 und 140 %. Die Wiederholvariationskoeffizienten waren mit etwa 30 bis 70 % zwar niedriger, insgesamt ist jedoch sowohl die laborübergreifende als auch die laborinterne Reproduzierbarkeit der PAK-Eluatkonzentrationen als nicht zufriedenstellend zu bezeichnen. Diese hohen Ergebnisabweichungen sind vermutlich nicht allein auf die Anwendung des Säulenelutionsverfahrens zurückzuführen. Hinsichtlich der Reproduzierbarkeit kam bei diesen Eluaten erschwerend hinzu, daß sich die detektierten PAK-Konzentrationen überwiegend im Bereich der Bestimmungsgrenzen bewegten, was erfahrungsgemäß zu größeren Ergebnisunsicherheiten führt. Daneben zeigte die Ergebnisauswertung der parallel betriebenen „Blanksäule“, daß Blindwerte auftraten, die die niedrigen Eluatkonzentrationen der Bodenprobe PAK A verfälscht haben könnten. Da diese Schwierigkeiten auch in der Praxis zu erwarten sind, muß bei dem Einsatz des PAK-Elutionsverfahrens im niederen Konzentrationsbereich von vergleichsweise hohen Ergebnisunsicherheiten ausgegangen werden. Für die Trübung der untersuchten Eluate der Bodenprobe PAK A wurden in den Laboren mit einer Ausnahme Werte kleiner 1 FNU ermittelt. Ein Zusammenhang zwischen Trübung und PAK-Eluatkonzentration wurde nicht festgestellt. Bei einer zweiten summarischen Auswertung der EPA-PAK ohne Naphthalin wurden diejenigen Labore ausgeschlossen, die bei den zur Summe beitragenden Einzelsubstanzen Acenaphthylen bis Benz(a)pyren mehr als einen Ausreißer aufwiesen. Bei dieser Auswertung wurde überwiegend eine bessere laborübergreifende Reproduzierbarkeit festgestellt als bei der ersten summarischen Auswertung. Diese Ergebnisse zeigen, daß einzelne Ausreißer bei der Einzelstoffauswertung, die bei der summarischen Auswertung unerkant blieben, die Kenndaten der summarischen Auswertung erheblich beeinflussen können.

Wie schon zurückliegende Untersuchungen, zeigte auch die Auswertung der PAK-Eluatkonzentrationen der Bodenprobe PAK B, daß in hoch belasteten Eluaten die Konzentrationen der PAK Benzo(a)anthracen bis Indeno(1,2,3-c,d)pyren bei einer summarischen Betrachtung vernachlässigbar sind. Ihr Anteil an der Summe der 16 EPA-PAK ohne Naphthalin betrug zusammen weniger als 1 %. Die Verbindungen Acenaphthylen bis Phenanthren nahmen etwa 90 %, die Verbindungen Anthracen bis Pyren etwa 10 % der Summe ein. Dieses Verteilungsmuster war unabhängig vom Probenahmetermin.

Der Vergleichsvariationskoeffizient der wesentlich zu der Summe beitragenden Einzelsub-

stanzen sowie der summarischen Auswertung betrug bei den ersten beiden Eluatentnahmen etwa 30 % bei der dritten 50 %. Der Wiederholvariationskoeffizient war mit 12 bis 28 % ebenfalls wesentlich niedriger als bei der Probe PAK A. Damit waren die wesentlich höheren Eluatkonzentrationen der Bodenprobe PAK B deutlich besser reproduzierbar als diejenigen der Probe PAK A. Die besseren Kenndaten resultierten höchstwahrscheinlich daher, daß die detektierten Konzentrationen nicht im Bereich der Bestimmungsgrenze lagen und auch durch vergleichsweise niedrige Blindwertkonzentrationen nicht beeinflußt wurden. Unter Berücksichtigung der erweiterten Probenvorbereitung und der in den Eluaten vorliegenden Matrix sind diese Kenndaten als zufriedenstellend zu bezeichnen. Festzuhalten ist jedoch, daß die Kenndaten, die mit der dotierten Wasserprobe erhalten wurden, nicht erreicht wurden.

Den Kenndaten zufolge war die Ergebnisreproduzierbarkeit der Substanzen, die zu der Summe nahezu keinen Beitrag leisteten, deutlich schlechter. In diesem Zusammenhang ist zu vermuten, daß die wäßrige Elution der hochkondensierten PAK aufgrund ihrer physikochemischen Eigenschaften schlechter reproduzierbar ist als die der niedrig kondensierten PAK.

Wie bei Probe PAK A, wurden in den Eluaten der Bodenprobe PAK B mit einer Ausnahme überwiegend niedrige Trübungen von < 2 FNU ermittelt. In einem Labor wurden deutlich erhöhte Trübungen von bis zu 50 FNU ermittelt. Eine detaillierte Betrachtung zeigte, daß in diesem Labor für die Substanzen Benzo(a)anthracen bis Indeno(1,2,3-c,d)pyren häufig deutlich höhere Konzentrationen ermittelt wurden als in den anderen Laboren. Diese höheren Konzentrationen wurden offenbar durch trübstoffsorbierte PAK hervorgerufen. Auf die summarische Betrachtung hatte dieser Umstand aufgrund der niedrigen Gehalte dieser Substanzen allerdings keinen Einfluß.

1 Einleitung

An dem Lehrstuhl für Angewandte Geologie der Universität Tübingen wurde im Auftrag der Landesanstalt für Umweltschutz Baden-Württemberg ein Verfahren zur kontinuierlichen wäßrigen Elution PAK-haltiger Feststoffe entwickelt und erprobt. Anwendungsziel dieses Verfahrens ist es, Grundwassergefährdungspotentiale von PAK-kontaminierten Böden bzw. Feststoffen zu ermitteln.

Nach Abschluß der Verfahrensentwicklung initiierte die Landesanstalt für Umweltschutz Baden-Württemberg eine Prüfung dieses Säulenverfahrens in Form eines Laborvergleiches, um in Erfahrung zu bringen, inwiefern mit diesem Verfahren laborübergreifend vergleichbare Ergebnisse erhalten werden.

Zur Organisation und Durchführung des Laborvergleiches beauftragte die LfU-Baden-Württemberg die Universität Tübingen und das DVGW-Technologiezentrum Wasser. Die Universität Tübingen stellte das notwendige Versuchsmaterial in Form von zwei unterschiedlich hoch PAK-belasteten Bodenproben sowie die zur Durchführung der Versuche erforderlichen Materialien zur Verfügung. Das DVGW-Technologiezentrum Wasser übernahm die Bereitstellung eines PAK-Standards zum Vergleich der PAK-Analytik der teilnehmenden Labore, die Auswertung sämtlicher Ergebnisse sowie die Berichterstellung. Die Auswahl der zwölf teilnehmenden Labore erfolgte durch den Auftraggeber.

Im Rahmen einer Vorbesprechung wurde den teilnehmenden Laborvertretern das Versuchsprinzip und die Versuchsdurchführung ausführlich erläutert. Ferner erhielten sie detaillierte schriftliche Anleitungen zur Durchführung aller vereinbarten Versuche.

2 Bereitstellung der Materialien und kurze Versuchsbeschreibung

2.1 PAK-Standard zum laborübergreifenden Vergleich der PAK- Analytik

Ziel des Laborvergleiches war es, das entwickelte Säulenelutionsverfahren hinsichtlich der Anwendbarkeit in der Praxis zu bewerten. Zur alleinigen Bewertung des Elutionsverfahrens war sicherzustellen, daß die der Elution folgende PAK-Analytik der einzelnen Labore bei der Analyse gleicher Wasserproben vergleichbare Konzentrationen liefert. Zur Überprüfung der PAK-Analytik wurde den Laboren ein Autosamplervial mit etwa 1 mL einer PAK-haltigen methanolischen Lösung ausgehändigt, dem ein definiertes Aliquot entnommen und dem jeweiligen Leitungswasser zugegeben werden sollte. Anschließend war die dotierte Wasserprobe wie eine reale Probe zu extrahieren und die enthaltenen PAK-Konzentrationen zu quantifizieren. Dieser Versuch sollte im Dreifachansatz durchgeführt werden.

Zur Bereitstellung der methanolischen PAK-Lösung wurde ein handelsüblicher PAK-Standard mit den 16 EPA-PAK von Naphthalin bis Indeno(1,2,3-c,d)pyren in Acetonitril mit einer Einzelstoffkonzentration von 10 ng/µL verwendet. Nach Überführung von zwei Millilitern dieser Lösung in einen Meßkolben, Nennvolumen 25 mL, wurde der Meßkolben mit Methanol bis zur Marke aufgefüllt. Die PAK-Einzelstoffkonzentration dieser Lösung betrug 0,8 ng/µL. Nach Homogenisierung der Lösung wurde der Kolbeninhalt auf 20 Autosamplervials verteilt und die Vials mit Aluminiumbördelkappen und eingelegtem teflonisiertem Septum verschlossen. In den Laboren sollte den Vials dreimal 60 µL entnommen und je einem Liter Leitungswasser hinzugefügt werden, woraus eine Sollkonzentration in der Wasserprobe von 48 ng/L pro Einzelsubstanz resultierte. Durch Vorversuche am DVGW-Technologiezentrum Wasser wurde sichergestellt, daß die Herstellung der Lösung fehlerfrei war.

Die detaillierte Vorschrift zur Überprüfung der PAK-Analytik, die den Laboren ausgehändigt wurde, kann im Anhang A nachgelesen werden.

2.2 Bereitstellung der Bodenproben und der Versuchsanlage

Nach Absprache mit dem Auftraggeber wurde vereinbart, im Rahmen des Laborvergleiches zwei unterschiedlich hoch PAK-kontaminierte Bodenproben zu verwenden. Es wurde eine gering und eine sehr hoch belastete Bodenprobe ausgewählt. Die beiden Bodenproben wurden jeweils maschinell homogenisiert und anschließend mit einem Riffelteiler in die erforderliche Anzahl von Teilmengen aliquotiert.

In den Laboren sollte jede Bodenprobe parallel im doppelten Ansatz mit entgastem Leitungswasser über einen Zeitraum von acht Tagen kontinuierlich mit einer Durchflußrate von 0,8 mL/h eluiert werden. Darüberhinaus war eine fünfte Säule mit Quarzsand zu befüllen, der gleichzeitig mit den Bodenproben eluiert werden sollte und somit zur Bestimmung von Blindwerten diente. Während der achttägigen Versuchsdauer wurden je Säule drei Analysen des anfallenden Eluates vereinbart. Die Säuleneluate wurden hierzu 24 h, 48 h und 7 Tage nach Versuchsbeginn jeweils 16 h lang in Braunglasflaschen aufgefangen und anschließend analysiert.

Dieses Versuchskonzept forderte von den teilnehmenden Laboren den Aufbau und gleichzeitigen Betrieb von fünf Säulen. Da die hierzu notwendigen Materialien wie insbesondere die Säulen sowie die Peripherie wie Zu- und Ableitungen i.d.R. in den Laboren nicht verfügbar war, wurden die genannten Materialien mit Ausnahme der erforderlichen Pumpen von dem Institut für Angewandte Geologie der Universität Tübingen bereitgestellt. Neben den Bodenproben und den genannten Materialien wurde den Laboren eine detaillierte Beschreibung zum Versuchsaufbau und -durchführung ausgehändigt, die im Anhang A einzusehen ist.

3 Ergebnisse und Diskussion

Elf der zwölf teilnehmenden Labore stellten Ergebnisse zur Auswertung zur Verfügung. Einem Labor war es nach eigenen Angaben aufgrund von Termenschwierigkeiten nicht möglich, die vereinbarten Versuche termingerecht durchzuführen. Sämtliche Ergebnisse wurden nach DIN 38 402 Teil 42 ausgewertet.

3.1 Vergleich der PAK-Analytik mit dotiertem Leitungswasser

Die Kenndaten des Analytikvergleiches sind in den Tabellen 1 und 2 dargestellt. Die graphische Darstellung der Auswertung findet sich im Anhang B auf den Seiten B1 bis B8.

Den Tabellen ist zu entnehmen, daß nur bei drei der 16 untersuchten PAK Ausreißer zu kennzeichnen waren, wobei für Naphthalin zwei Labore, für Benzo(b)- und Benzo(k)fluoranthen nur ein Labor von der Auswertung auszuschließen waren.

Die Wiederfindungsrate, der Quotient des Mittelwertes aller ausreißerfreien Einzelwerte und dem Sollwert, bewegte sich zwischen 89 und 105 %. Bei einer Betrachtung der einzelnen Gesamtmittelwerte wird deutlich, daß die in den Laboren gemessenen Konzentrationen tendenziell niedriger waren als der Sollwert von 48 ng/L.

Die Vergleichsvariationskoeffizienten (VR), die Quotienten aus Standardabweichung aller ausreißerfreien Einzelwerte und dem Gesamtmittelwert und somit ein Maß für die laborübergreifende Reproduzierbarkeit, betrugen bei 14 der 16 PAK zwischen 11 und 18 %, lediglich für Acenaphthen und Fluoranthen wurden Werte über 20 % ermittelt. Nach Funk et al. sind in der Wasseranalytik VR-Werte < 30 % zu fordern [1]. Dieser Richtwert wurde folglich deutlich unterschritten.

Die Wiederholvariationskoeffizienten (VI), die Quotienten aus Wiederholstandardabweichung und Gesamtmittelwert und somit ein Maß für die laborinterne Reproduzierbarkeit, nahmen Werte zwischen 3 und 12 % an.

Ein Vergleich der beiden Variationskoeffizienten zeigt, daß es den Laboren eher gelungen ist, die Dreifachbestimmung mit geringen internen Abweichungen durchzuführen, als daß laborübergreifend gleiche Konzentrationen zu erzielen waren.

Insgesamt sind diese Ergebnisse zufriedenstellend bis gut und sie zeigen, daß die teilnehmenden Labore die PAK-Analytik zumindest bei der Sollkonzentration von etwa 50 ng/L weitgehend beherrschen.

Tabelle 1: Kenndaten des PAK-Analytikvergleiches; Naphthalin bis Pyren, Sollkonzentration: 48 ng/L

Verbindung	m	Naphthalin	Acenaphthylen	Acenaphthen	Fluoren	Phenanthren	Anthracen	Fluoranthen	Pyren
Anzahl der ausreißerfreien Analysenwerte	N	27	27	33	33	33	33	33	33
Anzahl der Laboratorien	L	9	9*	11	11	11	11	11	11
Anzahl der Ausreißerwerte	NA	6	0	0	0	0	0	0	0
Gesamtmittelwert		50,4 ng/L	46,0 ng/l	45,3 ng/L	44,2 ng/L	49,0 ng/L	42,9 ng/L	49,2 ng/L	44,8 ng/L
Wiederfindungsrate	WFR	105,0 %	95,8 %	94,4 %	92,1 %	102,1 %	89,4 %	102,5 %	93,3 %
Vergleichsstandardabweichung	SR	7,31 ng/L	5,82 ng/L	11,06 ng/L	8,22 ng/L	8,63 ng/L	7,03 ng/L	10,89 ng/L	7,19 ng/L
Vergleichsvariationskoeffizient	VR	14,5 %	12,7 %	24,4 %	18,6 %	17,6 %	16,4 %	22,1 %	16,0 %
Wiederholstandardabweichung	SI	5,68 ng/L	5,41 ng/L	4,40 ng/L	3,43 ng/L	3,58 ng/L	4,19 ng/L	1,87 ng/L	2,29 ng/L
Wiederholvariationskoeffizient	VI	11,3 %	11,8 %	9,7 %	7,8 %	7,3 %	9,8 %	3,8 %	5,1 %
Ausreißerlaboratorien		7, 8 Typ 2	-	-	-	-	-	-	-

*Acenaphthylen: 2 Labore wurden bei der Auswertung nicht berücksichtigt.

Labor 8: < 50 ng/L

Labor 10: n.n. ohne Angabe der Bestimmungsgrenze

Tabelle 2: Kenndaten des PAK-Analytikvergleiches; Benzo(a)anthracen bis Indeno(1,2,3-c,d)pyren, Sollkonzentration: 48 ng/L

Verbindung	m	Benzo(a)anthracen	Chrysen	Benzo(b)fluoranthen*	Benzo(k)fluoranthen*	Benzo(a)pyren	Dibenzo(a,h)anthracen	Benzo(g,h,i)perylen	Indeno(1,2,3-c,d)pyren
Anzahl der ausreißerfreien Analysenwerte	N	33	33	27	27	33	33	33	33
Anzahl der Laboratorien	L	11	11	9	9	11	11	11	11
Anzahl der Ausreißerwerte	NA	0	0	3	3	0	0	0	0
Gesamtmittelwert		46,3 ng/L	47,7 ng/L	44,4 ng/L	43,8 ng/L	43,8 ng/L	44,2 ng/L	45,9 ng/L	45,6 ng/L
Wiederfindungsrate	WFR	96,5 %	99,4 %	92,5 %	91,3 %	91,3 %	92,1 %	95,6 %	95,0 %
Vergleichsstandardabweichung	SR	6,53 ng/L	7,03 ng/L	5,60 ng/L	5,07 ng/L	6,97 ng/L	8,01 ng/L	7,72 ng/L	7,16 ng/L
Vergleichsvariationskoeffizient	VR	14,1 %	14,7 %	12,6 %	11,6 %	15,9 %	18,1 %	16,8 %	15,7 %
Wiederholstandardabweichung	SI	2,60 ng/L	3,50 ng/L	3,22 ng/L	2,84 ng/L	4,98 ng/L	5,35 ng/L	4,86 ng/L	5,00 ng/L
Wiederholvariationskoeffizient	VI	5,6 %	7,3 %	7,3 %	6,5 %	11,4 %	12,1 %	10,6 %	11,0 %
Ausreißerlaboratorien		-	-	3 Typ 2	3 Typ 2	-	-	-	-

*Benzo(b)fluoranthen, Benzo(k)fluoranthen: Labor 12 lieferte nur die Summe der beiden Verbindungen und wurde daher bei der Auswertung nicht berücksichtigt

Ein Vergleich mit Ergebnissen, die bei einem PAK-Ringversuch der Thüringer Landesanstalt für Umwelt mit matrixbehafteten Wasser erhalten wurden, zeigt, daß bei den hier diskutierten Vergleichsuntersuchungen mit dotiertem Leitungswasser deutlich bessere Kenndaten erzielt wurden. Bei dem angesprochenen Ringversuch wurden schwebstoffhaltige Wasserproben mit einer Sollkonzentration von etwa 100 ng/L pro PAK eingesetzt. Die Wiederfindungsrate bewegte sich hier zwischen 45 und 130 %, der Vergleichsvariationskoeffizient nahm Werte von 20 bis 60 % an. Lediglich die erzielten Wiederholvariationskoeffizienten waren mit 3 bis 15 % den oben dargestellten Ergebnissen vergleichbar. Diese Daten zeigen, daß es den Laboren auch in dem angesprochenen Ringversuch gelang, intern reproduzierbar zu messen, daß jedoch laborübergreifend vergleichsweise große Differenzen auftraten.

Zurückkommend auf den hier interessierenden Laborvergleich wurde mit den in den Tabellen aufgeführten Kenndaten sichergestellt, daß die teilnehmenden Labore grundsätzlich in der Lage sind, die EPA-PAK in Leitungswasser vergleichsweise übereinstimmend zu quantifizieren. Somit war kein Labor von der Auswertung der Eluatanalysen auszuschließen.

3.2 Auswertung der Eluatanalysen

Wie in der Einleitung beschrieben, wurden in dem Laborvergleich zwei unterschiedlich hoch PAK-belastete Bodenproben, im folgenden mit PAK A und PAK B bezeichnet, im doppelten Ansatz per Säulenversuch eluiert. Dabei wurden je Säule drei Probenahmeterminen mit anschließender Eluatanalyse vereinbart. Die Ergebnisse wurden folgendermaßen gekennzeichnet:

PAK A1: Bodenprobe A; 1. Probenahme 24 h nach Versuchsbeginn

PAK A2: Bodenprobe A; 2. Probenahme 48 h nach Versuchsbeginn

PAK A3: Bodenprobe A; 3. Probenahme 7 Tage nach Versuchsbeginn

PAK B1: Bodenprobe B; 1. Probenahme 24 h nach Versuchsbeginn

PAK B2: Bodenprobe B; 2. Probenahme 48 h nach Versuchsbeginn

PAK B3: Bodenprobe B; 3. Probenahme 7 Tage nach Versuchsbeginn

Der Versuchsanleitung entsprechend sollten in die Säulen etwa 500 g der feuchten Bodenprobe eingebaut werden. Bei den Probenahmen wurden etwa 700 bis 800 mL Säuleneluat aufgefangen und analysiert. Zur Gewährleistung einer fachgerechten Auswertung wurden die

ermittelten PAK-Konzentrationen auf eine Basis von einem Liter Eluat und einem kg trockene Bodenprobe umgerechnet.

Die Auswertung der Vielzahl der anfallenden Einzelwerte erfolgte getrennt nach Bodenprobe und Probenahmetermin. Dabei wurde zum einen die Summe der 16 EPA-PAK ohne Naphthalin wie ein Einzelwert betrachtet und ausgewertet, zum anderen erfolgte eine Auswertung separat für jede Einzelsubstanz.

3.2.1 Blindwerte

Zur Bestimmung eventuell auftretender Blindwerte wurde eine Säule nur mit Quarzsand befüllt und parallel zu den vier Säulen mit den Bodenproben betrieben und beprobt. Den Ergebnissen auf Seite E2 in Anhang E ist zu entnehmen, daß in einem Labor keinerlei Blindwerte auftraten, während in anderen Laboren unabhängig von der Laufzeit der Versuche Blindwerte verzeichnet wurden. Aber auch in diesen Laboren waren einzelne Beprobungen der Blanksäule mit Ausnahme von Naphthalin blindwertfrei. Ein Zusammenhang zwischen Blindwerten und Versuchsdauer wurde nicht festgestellt. Diese Ergebnisse deuten darauf hin, daß die aufgetretenden Blindwerte mit hoher Wahrscheinlichkeit nicht von dem verwendeten Quarzsand oder der durchströmten Apparatur verursacht, sondern vermutlich von Verschleppungen in der Laborluft hervorgerufen wurden. Da die Blindwerte somit nicht eindeutig als verfahrensimmanent anzusehen waren, wurden sie bei der Auswertung der realen Bodeneluatkonzentrationen nicht berücksichtigt.

Die erhaltenen Blindwerte in Form von der Summe der 16 EPA-PAK ohne Naphthalin sind in Abbildung 1 dargestellt. Da zwischen Blindwerten und Versuchsdauer kein Zusammenhang herzustellen war, wurden aus den drei je Labor anfallenden Blindwertkonzentrationen der Mittelwert und die entsprechende Standardabweichung $\sigma(n-1)$ errechnet und aufgetragen.

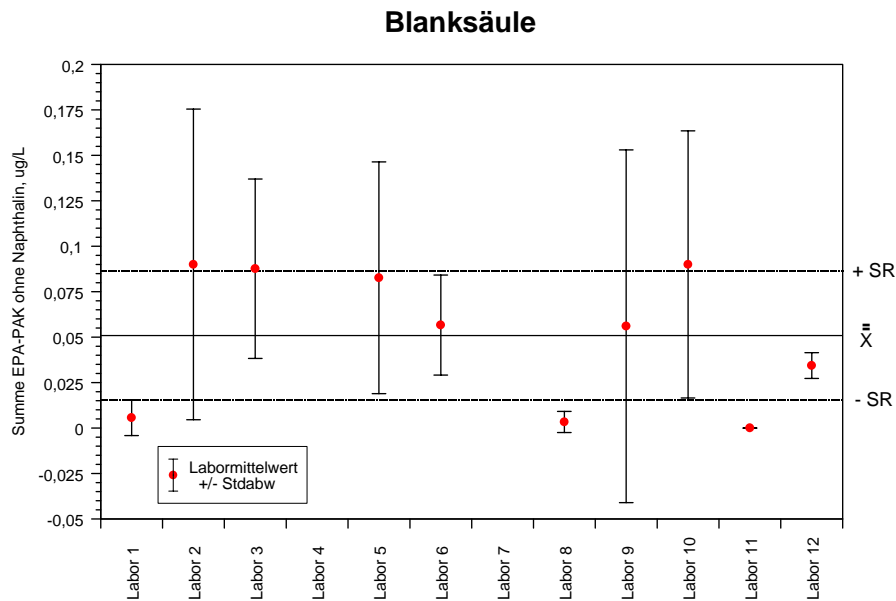


Abbildung 1: Graphische Darstellung der Blindwertwertauswertung

Der Abbildung ist zu entnehmen, daß der Gesamtmittelwert etwa 0,05 µg/L betrug und daß laborintern als auch laborübergreifend insgesamt hohe Blindwertschwankungen zu verzeichnen waren. Die Blindwertsumme setzte sich im wesentlichen aus den niedrig kondensierten PAK zusammen. Die Verbindungen Acenaphthen und Phenanthren trugen etwa zu je 25 %, die Verbindungen Acenaphthylen und Fluoren zu je 15 % zu dem Gesamtmittelwert bei. Der verbleibende Anteil von etwa 20 % des Gesamtmittelwertes wurde durch vereinzelte Blindwerte von Fluoranthen, und Pyren hergerufen. Die verbleibenden PAK hatten an dem Gesamtmittelwert nahezu keinen Anteil.

Labor 7 wurde bei dieser Auswertung nicht berücksichtigt, da in diesem Labor außergewöhnlich hohe Blindwerte verzeichnet wurden, was vermutlich darauf zurückzuführen ist, daß in Labor 7 die Blanksäule nicht wie vereinbart ausschließlich mit Quarzsand sondern mit wesentlichen Anteilen an herkömmlichem Sand befüllt wurden. Dieser Sand war offensichtlich mit PAK verunreinigt. Bei dem Einbau der realen Bodenproben wurde in diesem Labor jedoch vereinbarungsgemäß unter- und oberhalb der Bodenprobe unkontaminierter Quarzsand eingesetzt.

Eine Betrachtung der Naphthalinblindwerte (s. Anhang E, Seite E2), die bei der summarischen Auswertung nicht berücksichtigt wurden, verdeutlicht, daß mit Ausnahme von Labor 11 in allen Laboren vergleichsweise hohe Naphthalinblindwerte auftraten. Der Gesamtmittelwert der Naphthalinblindwerte betrug 0,126 µg/L. Damit war er um den Faktor 2,5 größer als die Summe der Blindwerte der restlichen 15 PAK. Da eine mögliche konstante

Naphthalinkontamination des zur Elution verwendeten Leitungswassers i.d.R. mit der Kalibrierung berücksichtigt werden kann, liegen Verschleppungen durch die Laborluft als Ursache für diese hohen Blindwerte nahe. Aufgrund dieser Ergebnisse ist eine Bewertung von Naphthalinkonzentrationen in Säuleneluaten gering belasteter Bodenproben als sehr problematisch einzustufen.

3.2.2 Trübung der Säuleneluate

Im Auftrag der Landesanstalt für Umweltschutz Baden-Württemberg wurden in den vergangenen zwei Jahren am DVGW-Technologiezentrum Wasser Karlsruhe umfangreiche Untersuchungen zum Einfluß von Trübstoffgehalten auf die gemessenen Konzentrationen von lipophilen, in Wasser schwer löslichen Substanzen durchgeführt. Die Ergebnisse zeigten, daß die Konzentrationen der PAK der EPA-Liste von Anthracen bis Indeno(1,2,3-c,d)pyren in wäßrigen Lösungen vom Trübstoffgehalt der Lösung beeinflußt werden. Steigende Konzentrationen mit zunehmender Trübe wurden für diese Verbindungen auch bei vergleichsweise geringen Trübungen zwischen 2 und 20 FNU festgestellt.

Um einen Einfluß von trübstoffsorbierten PAK auf die Laborvergleichsergebnisse berücksichtigen zu können, wurde daher im Rahmen der Vorbesprechung vereinbart, zu den Zeiten der Probenahme die Trübung der wäßrigen Eluate zu bestimmen. Die resultierenden Werte sind in Tabelle 3 dargestellt.

Tabelle 3: Trübungen der Säuleneluate zur Zeit der Probenahme, Angaben in FNU

	PAK A1	PAK A2	PAK A3	PAK B1	PAK B2	PAK B3
Labor 1	0,19 / 0,25	0,22 / 0,33	0,52 / 0,51	0,91 / 0,66	0,54 / 0,51	0,47 / 0,5
Labor 2	6,29 / 5,68	6,92 / 5,85	14,3 / 19,3	51,1 / 53,1	32,4 / 31	13,7 / 11
Labor 3	0,37 / 0,51	0,28 / 0,39	0,33 / 0,33	1,66 / 1,62	1,39 / 1,03	0,73 / 0,66
Labor 5	0,68 / 0,42	0,45 / 0,37	0,36 / 0,43	3,1 / 5,4	1,61 / 1,81	0,59 / 0,67
Labor 6	n.g.	n.g.	n.g.	n.g.	n.g.	n.g.
Labor 7	n.g. optisch klar	n.g. optisch klar	n.g. optisch klar	n.g. optisch klar	n.g. optisch klar	n.g. optisch klar
Labor 8	0,31 / 0,29	0,17 / 0,18	0,44 / 0,17	1,0 / 0,87	0,61 / 0,67	0,43 / 0,13
Labor 9	n.g. optisch klar	n.g. optisch klar	n.g. optisch klar	n.g. optisch klar	n.g. optisch klar	n.g. optisch klar
Labor 10	n.g.	n.g.	n.g.	n.g.	n.g.	n.g.
Labor 11	0,2 / 0,16	0,19 / 0,18	3,4 / 0,24	3,3 / 3,3	2,5 / 2,3	0,53 / 0,41
Labor 12	0,64 / 0,65	0,15 / 0,26	0,64 / 0,16	4,20 / 3,43	3,60 / 3,66	2,01 / 1,65

n.g.: nicht gemessen

Die Trübungswerte in den Eluaten der niedrig belasteten Bodenprobe PAK A lagen mit einer Ausnahme in allen Laboren deutlich unter 1 FNU. Nur in Labor 2 wurden Trübungen zwischen 5 und 20 FNU bestimmt. Dabei ist vor allem der Anstieg der Eluattrübung von der zweiten zur dritten Probenahme auffällig und unplausibel. Nach Ergebnissen der Universität Tübingen treten beim Säulenversuch Trübungsspitzen insbesondere zum Versuchsanfang, d.h. nach Einbau und somit nach „Störung“ der Bodenprobe auf. Im weiteren Elutionsverlauf sind die Trübungen erfahrungsgemäß rückläufig. Die Betrachtung der graphischen Ergebnisdarstellung auf den Seiten C9 bis C29 des Anhangs C zeigt, daß die erhöhten Trübungswerte in Labor 2 die dort ermittelten PAK-Konzentrationen offenbar nicht beeinflussten.

Für die Eluate der hoch belasteten Bodenprobe PAK B weist Tabelle 3 überwiegend Trübungswerte kleiner 2 FNU aus. In diesem Fall ist die sukzessive Abnahme der Eluattrübung mit zunehmender Elutionsdauer deutlich zu erkennen. Wie schon bei der Probe PAK A traten lediglich in Labor 2 stark erhöhte Trübungen auf. Hier nahm die Trübung von anfänglich

50 FNU lediglich auf 11 FNU ab. Die Einzelstoffauswertung der Eluatkonzentrationen der Probe PAK B, die im Anhang D auf den Seiten D9 bis D29 graphisch dargestellt ist, deutet daraufhin, daß diese deutlich erhöhte Trübung in Labor 2 zu erhöhten PAK-Konzentrationen bei den Verbindungen Benzo(a)anthracen bis Indeno(1,2,3-c,d)pyren geführt hat. Der Einfluß der Trübung auf die Eluatkonzentrationen der Probe PAK B wird in Abschnitt 3.2.4 erneut aufgegriffen.

Insgesamt ist hinsichtlich der Eluattrübung und ihrem Einfluß auf die gemessenen Eluatkonzentrationen festzuhalten, daß in den Laboren überwiegend Trübungswerte < 2 FNU ermittelt wurden bzw. die Eluate als optisch klar bezeichnet wurden. Diese vergleichsweise niedrigen Trübungen hatten erwartungsgemäß keinen Einfluß auf die Eluatkonzentrationen der PAK. Die allein in Labor 2 festgestellten deutlich erhöhten Eluattrübungen führten bei der Elution der hochbelasteten Probe mit hoher Wahrscheinlichkeit zu höheren Eluatkonzentrationen der Verbindungen Benzo(a)anthracen bis Indeno(1,2,3-c,d)pyren. Die Frage, warum allein in Labor 2 erhöhte Trübungen auftraten, bleibt offen.

3.2.3 Bodenprobe PAK A

In Tabelle 4 sind die Kenndaten zur summarischen Auswertung der Eluatanalysen der Bodenprobe PAK A dargestellt.

Tabelle 4: Kenndaten der Eluatanalysen der Bodenprobe PAK A; Summe EPA-PAK ohne Naphthalin

Probenahme nach	m	24 h (PAK A1)	48 h (PAK A2)	7 d (PAK A3)
Anzahl der ausreißerfreien Analysenwerte	N	20	22	22
Anzahl der Laboratorien	L	10	11	11
Anzahl der Ausreißerwerte	NA	2	0	0
Gesamtmittelwert, µg/L*kg		0,600	0,454	0,818
Vergleichsstandardabweichung, µg/L*kg	SR	0,544	0,520	1,155
Vergleichsvariationskoeffizient, %	VR	90,7	114,5	141,2
Wiederholstandardabweichung, µg/L*kg	SI	0,081	0,165	0,619
Wiederholvariationskoeffizient, %	VI	13,5	36,3	75,7
Ausreißerlaboratorien		7, Typ 2	-	-

Bei der summarischen Auswertung wurde lediglich ein Labor zu einem Probenahmetermin als Ausreißer gekennzeichnet, die verbleibenden zwei Beprobungen waren ausreißerfrei. Die Betrachtung der erzielten Vergleichsvariationskoeffizienten von 90 bis 140 % zeigt, daß die Werte laborübergreifend vergleichsweise starke Abweichungen aufwiesen. Dies ist u.a. darauf zurückzuführen, daß sich die angegebenen Einzelstoffkonzentrationen häufig in der Nähe der Bestimmungsgrenzen bewegten. Ferner ist, wie die folgende Betrachtung belegt, davon auszugehen, daß Blindwerte die gemessenen PAK-Konzentrationen teilweise verfälschten. Unter Berücksichtigung der Tatsache, daß die Bodeneluatkonzentrationen im Gegensatz zu den Blindwerten zur Umrechnung auf eine Basis von 1 kg Bodenprobe etwa mit dem Faktor 2 belegt wurden, zeigt ein Vergleich der Gesamtmittelwerte der Blanksäule mit denjenigen der Probe PAK A, daß die Blindwerte im Mittel einen Anteil von 15 % an den Gesamtmittelwerten der Probe PAK A aufwiesen.

Bei der Summierung der Einzelstoffkonzentrationen wurden 15 PAK berücksichtigt, wobei die Konzentrationen der PAK Dibenz(a,h)anthracen, Benzo(g,h,i)perylen und Indeno(1,2,3-c,d)pyren überwiegend unterhalb der Bestimmungsgrenzen der einzelnen Labore lagen (BG: 0,001 bis 0,01 µg/L). Der Gesamtmittelwert der Proben PAK A1, A2 und PAK A3 wurde im wesentlichen von den Konzentrationen der Verbindungen Phenanthren, Fluoranthren und Pyren bestimmt. Der Anteil dieser drei Verbindungen am Gesamtmittelwert betrug - bezogen auf die Probenahme - 63 %, 61 % und 72 %, wobei jeweils die Hälfte, also etwa 30 % des Gesamtmittelwertes auf Fluoranthren entfiel. Der Anteil der Verbindungen Acenaphthylen, Acenaphthen, Fluoren und Anthracen betrug 25 %, 27 % und 22 % des Gesamtmittelwertes. Der jeweils verbleibende Anteil entfiel auf die Verbindungen Benzo(a)anthracen, Chrysen, Benzo(b)-, Benzo(k)fluoranthren und Benzo(a)pyren. Diese Betrachtung zeigt, daß die Konzentrationsverteilungen der einzelnen PAK in den Eluaten zu den verschiedenen Probenahmen relativ konstant war.

Im Anschluß an die erste summarische Auswertung wurde eine Einzelstoffauswertung durchgeführt. Die resultierenden Ergebnisse sind in den Tabellen C1 bis C6 im Anhang C angegeben.

Die Vergleichsvariationskoeffizienten (VR) nahmen nach Eliminierung der Ausreißer auch bei der Einzelsubstanzauswertung überwiegend Werte deutlich oberhalb von 100 % an. Die Daten des Wiederholvariationskoeffizienten (SI) schwankten z.T. stark zwischen 15 und 140 %. Hohe SI-Werte sind auf deutlich unterschiedliche Konzentrationen bei der

Doppelbestimmung innerhalb der Labore zurückzuführen, die vermutlich entweder durch Blindwerte oder nicht völlig auszuschließende Bodeninhomogenitäten begründet sind.

Ein Vergleich dieser Einzelstoffkenndaten mit den Ergebnissen des dotierten Standards (Kap. 3.1) zeigt, daß sowohl die laborinterne als auch die laborübergreifende Ergebnisübereinstimmung bei den Eluatanalysen der Probe PAK A wesentlich schlechter war. Dieses Ergebnis ist jedoch plausibel, wenn man neben der Blindwertproblematik den Umstand berücksichtigt, daß die Eluatkonzentrationen größtenteils sehr viel niedriger als in der dotierten Wasserprobe und somit näher der Bestimmungsgrenze waren, an der definitionsgemäß die prozentuale Ergebnisunsicherheit am höchsten ist.

Den Tabellen C1 bis C6 bis ist zu entnehmen, daß bei der Einzelstoffauswertung vergleichsweise viele Ausreißer eliminiert werden mußten. Dies deutete daraufhin, daß einige auffällige Werte bei der zuvor diskutierten summarischen Auswertung nicht als solche erkannt und berücksichtigt werden konnten. Daher wurde im Anschluß an die Einzelstoffauswertung die summarische Auswertung wiederholt, wobei hierzu die Werte der Labore, die bei der Einzelstoffauswertung bei den Verbindungen Acenaphthylen bis Benzo(a)pyren mehr als einen Ausreißer aufwiesen, nicht berücksichtigt wurden. Tabelle 5 zeigt die resultierenden Ergebnisse neben den bereits erwähnten Ergebnissen der ersten summarischen Auswertung in Klammern. Vor der weiteren Diskussion ist festzuhalten, daß diese erneute Auswertung nicht mathematisch begründet war und daher nur zusätzliche bzw. erklärende Informationen liefern kann. Je nach Fragestellung ist als Endergebnis des Laborvergleiches allein die erste summarische Auswertung bzw. die Einzelstoffauswertung heranzuziehen.

Tabelle 5 : Kenndaten der Eluatanalysen der Bodenprobe PAK A; Summe EPA-PAK ohne Naphthalin; Werte in Klammern: Auswertung unter Ausschluß der Labore, die bei der Einzelstoffauswertung bei den Substanzen Acenaphthylen bis Benzo(a)pyren mehr als einen Ausreißer aufwiesen

Probe	m	PAK A1	PAK A2	PAK A3
Anzahl der ausreißerfreien Analysenwerte	N	20 (16)	22 (18)	22 (16)
Anzahl der Laboratorien	L	10 (8)	11 (9)	11 (8)
Anzahl der Ausreißerwerte	NA	2 (6)	0 (4)	0 (6)
Gesamtmittelwert, µg/L*kg		0,600 (0,350)	0,454 (0,232)	0,818 (0,393)
Vergleichsstandardabweichung, µg/L*kg	SR	0,544 (0,195)	0,520 (0,119)	1,155 (0,967)
Vergleichsvariationskoeffizient, %	VR	90,7 (55,7)	114,5 (51,3)	141,2 (246)
Wiederholstandardabweichung, µg/L*kg	SI	0,081(0,082)	0,165 (0,159)	0,619 (0,706)

Wiederholvariationskoeffizient, %	VI	13,5 (42,1)	36,3 (68,5)	75,7 (180)
Ausreißerlaboratorien		7, Typ 2 (5, 7, 9)	- (3, 5)	- (1, 5, 9)

Eine Betrachtung der VR-Werte zeigt, daß sie bei der zweiten Auswertung für die Probenahmen nach 24 und 48 h von etwa 100 % auf 50 % abnahmen. Diese Abnahme bekräftigt die Annahme, daß die vergleichsweise hohen Werte von 100 % von Konzentrationen einzelner Verbindungen verursacht wurden, die bei der Einzelsubstanzauswertung als Ausreißer eliminiert wurden. Der Anstieg des VR-Wertes von 140 auf etwa 250 % bei PAK A3 ist auf einen einzelnen sehr hohen Fluoranthenwert aus Labor 6 zurückzuführen. Labor 6 wurde jedoch bei der zweiten summarischen Auswertung nach der gewählten Konvention nicht eliminiert, da der hohe Fluoranthenwert bei den Verbindungen von Acenaphthylen bis Benzo(a)pyren für Labor 6 der einzige Ausreißer war.

Insgesamt ist für die Säulenversuche mit der niedrig belasteten Bodenprobe PAK A festzuhalten, daß die laborinterne und laborübergreifende Reproduzierbarkeit der PAK-Eluatkonzentrationen nicht zufriedenstellend war. Eine detaillierte Ergebnisbetrachtung zeigt, daß die offensichtlich aufgetretenden Schwierigkeiten vermutlich nicht allein auf die Anwendung des Elutionsverfahrens zurückzuführen waren. Zusätzlich sind als mögliche Ursachen, abgesehen von nicht völlig auszuschließenden Bodeninhomogenitäten, die Blindwertproblematik und erhöhte analytische Unsicherheiten im Bereich der Bestimmungsgrenze anzusehen.

3.2.4 Bodenprobe PAK B

Die Eluatkonzentrationen der hoch belasteten Bodenprobe PAK B wurden wiederum zunächst summarisch ausgewertet. Tabelle 6 zeigt die erhaltenen Kenndaten für die Auswertung der Summe der EPA-PAK ohne Naphthalin.

Tabelle 6: Kenndaten der Eluatanalysen der Bodenprobe PAK B; Summe EPA-PAK ohne Naphthalin

Probe	m	PAK B1	PAK B2	PAK B3
Anzahl der ausreißerfreien Analysenwerte	N	21	20	21
Anzahl der Laboratorien	L	11	10	11
Anzahl der Ausreißerwerte	NA	0	0	0
Gesamtmittelwert, µg/L*kg		2616	2243	1803
Vergleichsstandardabweichung, µg/L*kg	SR	852,9	650,2	874,9
Vergleichsvariationskoeffizient, %	VR	32,6	29,0	48,5
Wiederholstandardabweichung, µg/L*kg	SI	327,0	331,3	495,4
Wiederholvariationskoeffizient, %	VI	12,5	14,8	27,5
Ausreißerlaboratorien		-	-	-

Den Kenndaten ist zu entnehmen, daß bei dieser Auswertung kein Ausreißer von der Auswertung ausgeschlossen werden mußte. Die Gesamtmittelwerte nahmen mit zunehmender Versuchsdauer ab. Sie betragen etwa 2000 µg/L*kg. Wie schon bei Probe PAK A war das Verteilungsmuster, d.h. der Anteil der Einzelverbindungen an der Summe, über die drei Säulenbeprobungen konstant. Die Verbindungen Acenaphthylen, Acenaphthen, Fluoren und Phenanthren bildeten zusammen etwa 90 % der Summe, wobei Acenaphthylen mit etwa 35 % den höchsten Anteil einnahm. Auf die Verbindungen Anthracen, Fluoranthren und Pyren entfielen zusammen etwa 10 %. Die verbleibenden Substanzen von Benzo(a)anthracen bis Indeno(1,2,3-c,d)pyren waren bei der summarischen Auswertung mit einem Anteil von zusammen < 1 % zu vernachlässigen.

Die VR-Werte mit zweimal 30 % und einmal 50 % sind im Vergleich zu den mit der niedrig belasteten Probe PAK A erzielten Werten deutlich besser. Für den Wiederholvariationskoeffizienten resultierten mit 12 bis 28 % ebenfalls deutlich niedrigere Werte. Daraus folgt, daß die Eluatkonzentrationen der Probe PAK B laborübergreifend und laborintern wesentlich besser reproduzierbar waren als die Eluatgehalte der Probe PAK A. Da die gemessenen PAK-Konzentrationen bei den wesentlich zu der Summe beitragenden Verbindungen deutlich oberhalb der Bestimmungsgrenze lagen und bei den vorliegenden Konzentrationen Blindwerte nur einen sehr geringen Einfluß auf die Ergebnisse hatten, wird die im vorangegangenen Abschnitt getroffene Annahme, daß für die vergleichsweise mangelhafte Reproduzierbarkeit

der detektierten Eluatkonzentrationen der Bodenprobe PAK A nicht nur das Elutionsverfahren, sondern vermutlich auch erhöhte Meßunsicherheiten an der Bestimmungsgrenze sowie Blindwerte verantwortlich waren, indirekt bestätigt.

Im Anschluß an die vorgestellte summarische Auswertung wurde eine Einzelstoffauswertung vorgenommen. Die resultierenden Ergebnisse sind in den Tabellen D1 bis D6 im Anhang D einzusehen.

Die Daten in den genannten Tabellen zeigen, daß bei der Einzelstoffauswertung zum Teil Ausreißer auftraten und von der Auswertung ausgeschlossen werden mußten. Hinsichtlich der Ausreißer ist auffällig, daß bei den höher kondensierten PAK von Benzo(a)anthracen bis Indeno(1,2,3-c,d)pyren das Labor 2 bei der Probe PAK B1 zweimal, bei der Probe PAK B3 aufgrund zu hoher Labormittelwerte viermal als Ausreißerlabor gekennzeichnet wurde. Labor 2 ermittelte häufig auch in den Fällen, in denen es für die genannten Verbindungen nicht als Ausreißer gekennzeichnet wurde, die höchsten Eluatkonzentrationen. Dieses Ergebnis ist mit hoher Wahrscheinlichkeit auf die vergleichsweisen hohen Eluatrübungen in Labor 2 zurückzuführen (s. auch Abschnitt 3.2.2). Bei der Auswertung der Eluatkonzentrationen der verbleibenden acht PAK wurden im Vergleich zu der Probe PAK A wenig Ausreißer ermittelt. Die Betrachtung der Vergleichskoeffizienten zeigt, daß für die Verbindungen Acenaphthylen bis Pyren, die nahezu 100 % der PAK-Summe ohne Naphthalin ausmachten, Werte um 30 % erzielt wurden. Nur bei Probe PAK B3 stiegen die Werte auf etwa 50 % an. Die entsprechenden Werte für die höher kondensierten PAK von Benzo(a)anthracen bis Indeno(1,2,3-c,d)pyren fielen mit 50 bis 120 % wesentlich höher aus. Dabei ist die Tendenz zu erkennen, daß die laborübergreifende Reproduzierbarkeit mit zunehmender Molekülgröße der PAK abnimmt. In diesem Zusammenhang ist es denkbar, daß die hochkondensierten PAK aufgrund ihrer physiko-chemischen Eigenschaften weniger reproduzierbar mit Wasser aus Feststoffen zu eluieren sind als die niedriger kondensierten PAK.

Die Wiederholkoeffizienten zeigen die gleiche Tendenz, wobei die Werte im Vergleich zum VR-Wert niedriger waren. Daher gilt auch für die Vergleichsuntersuchungen mit der Probe PAK B, daß die laborinterne Reproduzierbarkeit signifikant besser gelingt als die laborübergreifende Ermittlung gleicher Ergebnisse.

Da die Einzelstoffauswertung für die im wesentlichen zur Summe beitragenden Verbindungen eine vergleichsweise geringe Ausreißerzahl ergab, wurde im Gegensatz zu der Probe PAK A auf eine erneute summarische Auswertung verzichtet.

Zusammenfassend ist für die Säulenversuche mit der Bodenprobe PAK B festzuhalten, daß die Konzentrationen der Verbindungen Acenaphthylen bis Pyren, die an der Summe der EPA-PAK ohne Naphthalin einen Anteil von nahezu 100 % hatten, laborübergreifend und laborintern zufriedenstellend reproduzierbar waren. Daß die Reproduzierbarkeit im Vergleich zu den Werten beim dotierten Leitungswasser weniger gut ausfiel, ist auf die durch die Elution bedingte umfangreichere Probenvorbereitung und die in den Eluaten vorliegende Matrix zurückzuführen. Die Konzentrationen der Verbindungen Benzo(a)anthracen bis Indeno(1,2,3-c,d)pyren waren mangelhaft reproduzierbar. Dieser Umstand ist allerdings bei einer summarischen Konzentrationsbetrachtung bei dieser hoch belasteten Bodenprobe bedeutungslos, da der Anteil der genannten Verbindungen an der Summe ohne Naphthalin zusammen kleiner als 1 % war.

3.2.5 Probleme beim Aufbau und Betreiben des Säulenversuches

Da die kontinuierliche Elution von Bodenproben per Säulenversuch in der Mehrzahl der teilnehmenden Labore vor diesem Laborvergleich noch nicht praktiziert wurde, waren Probleme bei der Durchführung nicht auszuschließen. Zur Minimierung möglicher Schwierigkeiten wurde im Rahmen der Vorbesprechung am Lehrstuhl für Angewandte Geologie der Universität Tübingen der Aufbau und das Befüllen einer Säule an einem praktischen Beispiel demonstriert.

Im folgenden werden Probleme genannt, die in den teilnehmenden Laboren aufgetreten sind. Bei dem Einbau der Bodenproben in die Säulen war es teilweise nicht möglich, die Säulen luftblasenfrei zu befüllen. Das hatte zur Folge, daß auch während der Elution am Säulenkopf eine Luftblase verblieb, was jedoch die ermittelten Eluatkonzentrationen höchstwahrscheinlich nicht beeinflusste. Ein weiteres Problem trat während der Durchführung der mehrtägigen Elution auf. Es zeigte sich, daß in mehreren Laboren die Schliffverbindung zwischen Säulenfuß und Säulenkopf undicht wurde. In den meisten Fällen konnten diese zwischenzeitlich auftretenden Undichtigkeiten behoben werden. In Labor 6 führten die Undichtigkeiten allerdings zu erheblichen Eluatverlusten, so daß für die Eluate der Bodenprobe PAK B nur unvollständige Ergebnisse angegeben werden konnten. Weitere

Undichtigkeiten traten vereinzelt bei der Ableitung des Eluates bei dem Übergang zwischen Edelstahlleitung und Teflonschlauch auf. In einem Labor führte das Entgasen des zur Elution verwendeten Leitungswassers zur Ausfällung von Calciumcarbonat in den Säulenzuleitungsschläuchen. Um ein Verstopfen der Leitung und somit den Abbruch des Versuches zu verhindern, wurde der pH-Wert des entgasten Leitungswassers auf den vor dem Entgasen vorliegenden Wert eingestellt. Dadurch wurde einem weiteren Ausfall von Calciumcarbonat entgegengewirkt.

Insgesamt verliefen die Säulenversuche in den Laboren angesichts der fehlenden Routine relativ problemlos. Nach Aussagen von Mitarbeitern der Universität Tübingen ist zu erwarten, daß die genannten Schwierigkeiten mit zunehmender Versuchspraxis zurückgehen und die Säulenversuche schließlich reibungslos durchgeführt werden können.

4 Literatur

[1]: W. Funk, V. Dammann, G. Donnevert: Qualitätssicherung in der Analytischen Chemie,

VCH Verlagsgesellschaft mbH Weinheim, 1992

Anhang A bis E

des Abschlußberichtes

**Laborvergleich zur Überprüfung der Vergleichbarkeit
von Analyseergebnissen im Eluat aus
Säulenversuchen mit PAK-belasteten Proben**

August 1997

Anhang A

Anleitung zur Überprüfung der PAK-Analytik und zur Ergebnisangabe; erstellt am DVGW-Technologiezentrum Wasser Karlsruhe

1. Vorgehensweise zur Überprüfung der PAK-Analytik

Die Ihnen vorliegende methanolische PAK-Stammlösung enthält die 16 EPA-PAK jeweils in gleicher Konzentration. Zum laborübergreifenden Vergleich der PAK-Analytik ist folgende Vorgehensweise vorgesehen:

In drei 1 L-Steilbrustbraunglasflaschen werden jeweils 1 L Trinkwasser vorgelegt. Anschließend werden mittels Mikroliterspritze jeweils 60 µL der PAK-Stammlösung dotiert. Nach gründlicher Durchmischung der Wasserproben sollen diese wie „reale“ Proben analysiert werden. Der Sollwert der PAK-Einzelstoffkonzentration liegt zwischen 40 und 60 ng/L.

Die Analysen der Modellösungen sollten in dem Zeitraum durchgeführt werden, in dem die Säulenuate analysiert werden. Bis zu diesem Zeitpunkt ist die PAK-Stammlösung im Kühlschrank bei 4 °C aufzubewahren.

Ergebnisangabe:

Wir bitten darum, die Einzelergebnisse dieser Dreifachbestimmung mit zwei signifikanten Stellen in **ng/L** anzugeben.

2. Säulenversuche

Im Rahmen des Laborvergleiches sollen zwei unterschiedlich PAK-belastete Bodenproben jeweils im Doppelansatz untersucht werden. Eine fünfte Säule wird mit unbelastetem Filtersand befüllt und dient zur Blindwertkontrolle. Je Säule sind drei Probeentnahmen nach unterschiedlich langer Laufzeit vorgesehen.

Bevor die entnommenen Proben einer PAK-Analyse unterzogen werden, ist die Trübung nach DIN 38404 C2 zu bestimmen und zu dokumentieren.

PAK-Analytik:

Die PAK-Analytik sollte für alle 16 EPA-PAK nach dem DIN-Vorschlag 38407 F8, d.h. mittels HPLC/FLD-DAD erfolgen. Alternativ zu der HPLC-Analytik kann auch ein geeignetes gaschromatographisches Verfahren angewandt werden.

Bei Anwendung der HPLC-Analytik müssen die in Methanol aufzunehmenden Extrakte im Kühlschrank aufbewahrt werden, um eine wiederholte Einspritzung verschiedener Verdünnungen zu ermöglichen. Die Notwendigkeit von Mehrfacheinspritzungen ergibt sich dadurch, daß die EPA-PAK aufgrund sehr unterschiedlicher Eluatkonzentrationen möglicherweise nicht in einem Lauf quantifiziert werden können.

Ergebnisangabe:

Wir bitten darum, die Ergebnisse der Säulenversuche folgendermaßen anzugeben:

Trübungswerte mit zwei signifikanten Stellen in FNU

PAK-Einzelstoffkonzentrationen mit drei signifikanten Stellen in $\mu\text{g/L}$ - z.B. 12,5 $\mu\text{g/L}$
(bei Konzentrationen $< 0,1 \mu\text{g/L}$ zwei signifikante Stellen in $\mu\text{g/L}$ - z.B. 0,034 $\mu\text{g/L}$)

Grundsätzlich bitten wir, uns die Ergebnisse der Punkte 1. und 2. in schriftlicher Form und auf Diskette zukommen zu lassen. Eine entsprechend vorbereitete Diskette (Excel 5.0) ist Ihnen ausgehändigt worden. Die Ergebnisse senden Sie bitte an das

DVGW-Technologiezentrum Wasser
z.Hd. Hr. D. Bethmann
Karlsruher Str. 84

76139 Karlsruhe

Für Rückfragen in bezug auf die Überprüfung der PAK-Analytik bzw. die Ergebnisangabe steht Ihnen der rechts Unterzeichnende (Tel. 0721/9678-155; Fax 0721/9678-104) gerne zur Verfügung.

Mit freundlichem Gruß

i.V.

i.A.

Dr. H.-J. Brauch

Dipl.-Ing. D. Bethmann

Anleitung zum Aufbau und Betreiben der Säulenversuche; erstellt am Lehrstuhl für Angewandte Geologie der Universität Tübingen

Im Labor sollten folgende Materialien vorhanden sein (werden nicht mitgeliefert):

- **Wasservorratsgefäß** mit 25 l - 30 l Fassungsvermögen
- Zur Ableitung des kontaminierten Wassers, wenn keine Probenahme erfolgt:
Ableitung direkt in ein **Auffanggefäß** (mind. 25 l; Entsorgung später über Aktivkohle)
oder: Ableitung direkt über **Aktivkohle** in **Abguß**
- **Teflonband**
- **1 l-Braunglasflaschen, Enghals mit Schraubverschluß DIN 28**
- **5 Schlauchklemmen**
- **bei Beprobung über SPE → Druckaufbau**

Geliefert werden:

- **PVC-Schlauch (Vorratsgefäß - Pumpe) 10 m**
- **PVC-Schlauch (Pumpe - Säule) 10 m**
- **PVC-Schlauch (Ableitung) 10 m**
- **10 Schlauchverbinder für Verbindung Peristaltikschlauch - Silikonschläuche**
- **5 Säulen**
- **10 Schraubverschlußkappen**
- **5 Schrauboliven**
- **15 teflonbeschichtete Butylgummisepten**
- **Glaswolle (bereits gereinigt mit H₂O₂)**
- **1,5 kg Filtersand (gewaschen mit Trinkwasser)**
- **belastetes Bodenmaterial, 2 Proben A und B zu jeweils ca. 1100 g**
- **5 Edelstahl-Leitungen, zu jeweils ca. 30 cm (müssen noch mit Aceton gereinigt werden)**
- **5 Deckel DIN 28 mit Bohrung für 1 l Braunglasflaschen (Enghals) mit teflonbeschichtetem Septum**
- **5 Entlüftungskanülen**
- **5 Peristaltikschläuche (Leihgabe - falls im Labor nicht vorhanden)**
- **5 Stativklemmen (Leihgabe - falls im Labor nicht vorhanden)**

Anleitung für den Aufbau der Säulenversuche und die Befüllung der Säulen

siehe auch Abbildung: Versuchskomponenten beim Säulenversuch, → runde Klammern ()

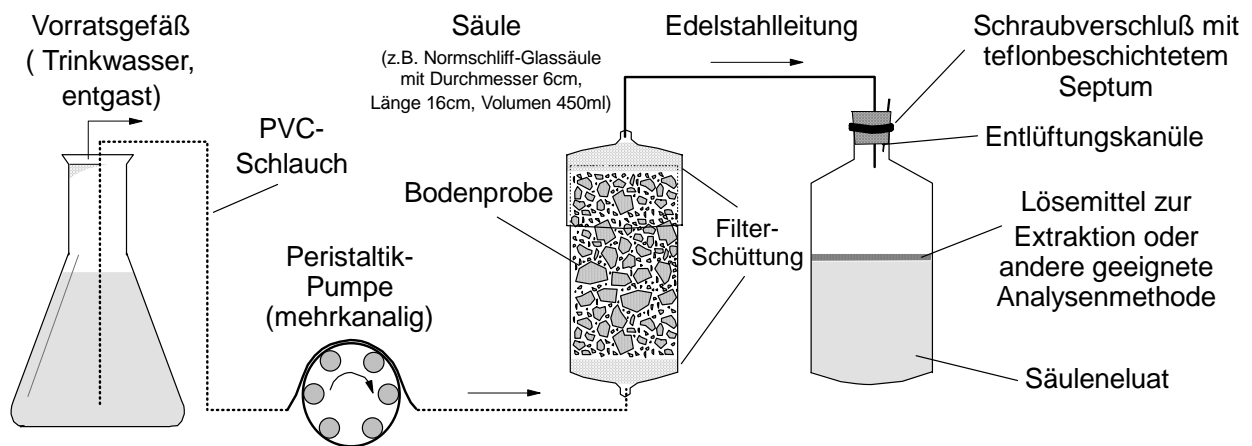


Abb. 1: Schematischer Aufbau der Säulenversuche

Vorbereitungen - Versuchsaufbau

- Aufbau Vorratsgefäß mit entlüftetem Trinkwasser (Minimierung von Bioabbau), Entlüftungsmöglichkeiten: Strippen (z.B. mit Stickstoff), Vakuum + Magnetrührer; Aufbau Peristaltikpumpe, Stativstangen bzw. geeignete Vorrichtung für das Anbringen von 5 Stativklammern.
- Anbringen der 5 Stativklammern in geeignetem Abstand.
- Verlegen der Schläuche vom Vorratsgefäß über die Peristaltikpumpe bis zum Säulenanschluß mit entsprechenden Schlauchverbindern (4) (Schlauch muß bis an Boden des Vorratsgefäßes reichen ! → Gewicht am Schlauchende anbringen); Schlauchklemme (13) kurz vor dem Säulenanschluß platzieren.
- Einstellen der Pumpleistung auf 0,8 ml/min
- Geeignete Ableitung über Aktivkohle bzw. Auffanggefäß für kontaminiertes Wasser, wenn keine Probenahme erfolgt, einrichten.

- Edelstahlleitungen vor Gebrauch mit Aceton reinigen
- Säulen vor Gebrauch reinigen

Vorbereitung und Füllen der Säule:

- Kleines Stück (3-4 cm) Teflonband um die beiden Schraubgewinde der Säule (in Richtung des Zuschraubens) wickeln. Schraubverschlußkappen (2) mit eingesetztem Septum (8) (teflonbeschichtete Seite in Richtung Säuleninneres) aufschrauben (nicht zu stark - sonst bricht das Gewinde!).
- Untere Säulenhälfte in die Stativklemme einhängen.
- Ca. 2 ml Wasser (Trinkwasser) in die Säule geben, so daß der Säulenzulauf mit Wasser gefüllt ist, um Lufteinschlüsse beim Einbau der Glaswolle (11) zu vermeiden.
- Säulenzulauf mit Glaswolle (11) füllen (wurde mit H₂O₂ gereinigt), leicht stopfen.
- 100 g Filtersand (wurde in einem Sieb mehrmals mit Trinkwasser gewaschen) für die untere Filterschicht vorbereiten.
- Filtersand in Lagen unter Wassersättigung einfüllen, Wasserstand immer einige mm über dem Filtersand.
- Einbau der Bodenprobe (unterm Abzug):
 1. Zur Bestimmung der Masse der eingebauten Bodenprobe Dose mit Bodenprobe vor und nach dem Befüllen der Säule wiegen.
 2. Untere Säulehälfte in geeignete Halterung einhängen.
 3. Boden unter Wassersättigung in die Säule in mehreren Lagen einbauen, Wasserstand immer einige mm über dem einzubauenden Material um Lufteinschlüsse zu vermeiden; nicht zu viel Wasser überstehen lassen wegen Korngrößenseparierung.
 4. Einbauhöhe bis knapp über den Anfang des Kernschliffs (siehe Abb. Versuchsaufbau). Überschüssiges trübes Wasser mit einer Pasteurpipette abnehmen, so daß die Trübe nicht schon vor Versuchsbeginn in der oberen Filterschicht vorliegt, bei der Elution ausgetragen wird und die Edelstahlleitung verstopft.
- Filtersand in mehreren Lagen unter Wassersättigung einbauen bis die Filtersandfläche knapp mit dem Schliff eben ist; Masse des eingebauten Filtersandes gravimetrisch bestimmen.

- Kernschliff (muß sauber sein) am unteren Ende mit 3-5 Lagen Teflonband (10) umwickeln, Deckel mit Hülsenschliff aufsetzen und in Wickelrichtung des Teflonbandes leicht andrehen, dazu die Schraubverschlußkappe abnehmen (Druckaufbau !). Säule vollständig mit Wasser füllen und mit der Schraubverschlußkappe (mit Septum) verschließen.
- Gefüllte Säule in die Stativklemme des Versuchsaufbaus einhängen.
- Zuleitungsschlauch vollständig mit Wasser füllen.
- Untere Verschlußkappe abnehmen. Säule kann nicht leerlaufen, da sie oben dicht durch Verschlußkappe mit Septum verschlossen ist. Septum aus unterer Verschlußkappe herausnehmen, Schraubolive (12) einsetzen und Schraubverschlußkappe zudrehen.
- Vollständig wassergefüllten Zuleitungsschlauch auf die Schraubolive schieben.
- Zuleitungsschlauch mit der Schlauchklemme verschließen.
- Edelstahlleitung (6) durch das Septum der Probenahmeflasche (8) stechen, Schraubverschlußkappe samt Edelstahlleitung abnehmen und eventuelle Reste des Septums im Inneren der Leitung mit einer Nadel vollständig entfernen; Schraubverschlußkappe wieder aufschrauben.
- Ableitungsschlauch auf die Edelstahlleitung schieben und dem Ablauf bzw. dem Auffanggefäß zuführen
- Pumpe starten, Schlauchklemme öffnen, Startzeit notieren.

Probenahme:

- Probenahme : Bei einer Porosität von ca. 0,4 und einem Säulenvolumen von 430 ml ergibt sich ein Porenvolumen pro Säule von ca. 170 ml. Mit $Q_{\text{säule}}$ von 0,8 ml/min ist ein Porenvolumen nach ca. 3,6 h ausgetauscht.
 1. Probenahme erfolgt nach 24 h (ca. 7 PV), Probenahmedauer 16 h (ca. 770 ml)
 2. Probenahme erfolgt nach 48 h (ca. 14 PV), Probenahmedauer 16 h (ca. 770 ml)
 3. Probenahme erfolgt nach 168 h (7 Tage), Probenahmedauer 16 h (ca. 770 ml)
- 1l Braunglasflaschen (Enghals) vorbereiten. Es empfiehlt sich das Extraktionsmittel vor der Probenahme direkt in die Flaschen zu geben, so daß das Eluat beim Eintropfen in die

Probenahmeflasche extrahiert wird (leichtflüchtige PAK gehen nicht über die Gasphase verloren).

- Für die Probenahme das andere Ende der Edelstahlleitung durch das Septum des perforierten Deckels der Probenahmeflasche stechen und überprüfen, daß auch hier keine Reste des Septums die Leitung verstopfen.
- Zur Entlüftung der Probenahmeflasche die Einmalkanüle ebenfalls durch das Septum der Probenahmeflasche stechen.
- Deckel der Probenahmeflasche abnehmen und perforierten Deckel mit eingestochener Edelstahlleitung und Entlüftungskanüle aufsetzen. Höhe der Probenahmeflasche gemäß Abb. 2 positionieren.
- Durchflußrate $Q_{\text{Säule}}$ kann mit dem Eluatvolumen V_{Probe} und dem Probenahmedauer Δt jeder Probenahme überprüft werden ($Q_{\text{Säule}} = V_{\text{probe}} / \Delta t$). Mit der Bestimmung des Durchflusses kann die Qualität der Pumpschläuche und der Pumpleistung überprüft werden, sowie der Wasserverbrauch berechnet werden.

keine Probenahme:

- Ableitungsschlauch auf die Edelstahlleitung schieben und dem Ablauf bzw. dem Auffanggefäß zuführen. Das kontaminierte Wasser muß fachgerecht entsorgt bzw. über Aktivkohle gereinigt werden.

Mögliche auftretende Störungen beim Betrieb der Säule, ihre möglichen Ursachen und Behebung:

1. Säule leckt am Schliff (Abb. 2 (4)) bzw. Hülsenschliff sitzt nur noch locker auf dem Kernschliff auf.

Es herrscht ein hydrostatischer **Überdruck** in der Säule (+h)

a) Edelstahlleitung ist verstopft

b) Entlüftungskanüle an der Probenahmeflasche wurden vergessen bzw. ist verstopft.

c) Auslauf der Edelstahlleitung bzw. des Ableitungsschlauchs liegt weit über dem Leitungseinlauf innerhalb der Säule (Abb. 2, Position (1)).

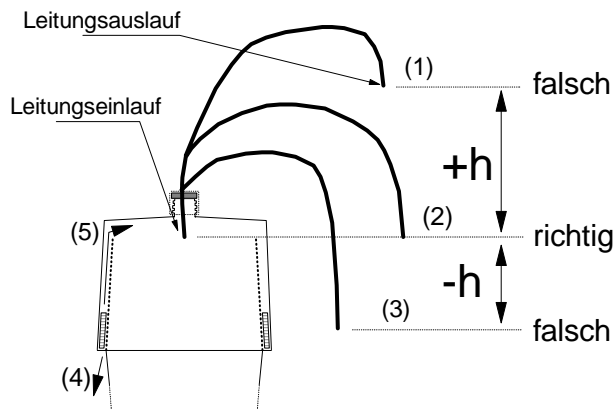


Abb. 2: Auslauf der Edelstahlleitung bzw. des Ableitungsschlauchs in verschiedenen Positionen (1), (2) und (3), die am Glasschliff ein mögliches Lecken der Säule (4)

durch hydrostatischen Überdruck (+h) oder Lufteintritt (5) durch hydrostatischen Unterdruck (-h) verursachen können.

Behebung:

- a)** Wasserzuleitung mit der Schlauchklemme unterbrechen; Peristaltikpumpen-Schlauch von der Pumpe nehmen (Pumpe muß nicht abgeschaltet werden); oberen Schraubverschluß samt Edelstahlleitung abnehmen und mit Wasserstrahl (am Wasserhahn oder mit Einwegspritze) freispülen und wieder an der Säule anbringen. Dichtigkeit des Schliffes überprüfen, gegebenenfalls leicht in Wickelrichtung des Teflonbandes andrehen.

Ist durch den Überdruck Quarzsand in den Schliff gelangt, Säulendeckel abnehmen, Körner entfernen, Deckel wieder aufsetzen und festdrehen.

- b)** Entlüftungskanüle einsetzen, bzw. wenn diese verstopft ist, reinigen oder eine neue verwenden.

- c)** Auslauf der Edelstahlleitung bzw. des Ableitungsschlauchs etwa auf gleiche Höhe mit dem Leitungseinlauf innerhalb der Säule bringen (Abb. 2, Position (2)), beim Beprobieren nötigenfalls die Probenahmeflasche tiefer stellen (siehe auch Punkt 2), so daß der hydrostatische Druck in der Säule und außerhalb gleich ist.

1. Säule zieht Luft im Bereich des Schliffes (5).

Es herrscht ein hydrostatischer **Unterdruck** in der Säule (-h)

Der Auslauf der Stahlleitung bzw. des Ableitungsschlauchs liegt unterhalb des Leitungseinlaufs innerhalb der Säule (Abb. 2, Position (3)).

Behebung:

Leitungsauslauf auf das gleiche Niveau wie Leitungseinlauf bringen, beim Beprobieren
nötigenfalls die Probenahme flasche erhöht stellen.

2. Undichtigkeiten im Bereich vom Säulenzulauf.

Schraubolive sitzt nicht richtig oder Teflonband dichtet nicht richtig ab.

Behebung:

Wasserzuleitung mit der Schlauchklemme stoppen, Peristaltikschlauch von der Pumpe
nehmen, obere Schraubverschlußkappe mit der Edelstahlleitung abnehmen,
druchstochenes Septum durch ein neues Septum ersetzen, Säule vollständig mit
Wasser füllen und Kappe wieder aufschrauben. Erst dann untere
Schraubverschlußkappe abnehmen, Schraubolive richtig einsetzen oder Gewinde
neu mit Teflonband umwickeln.

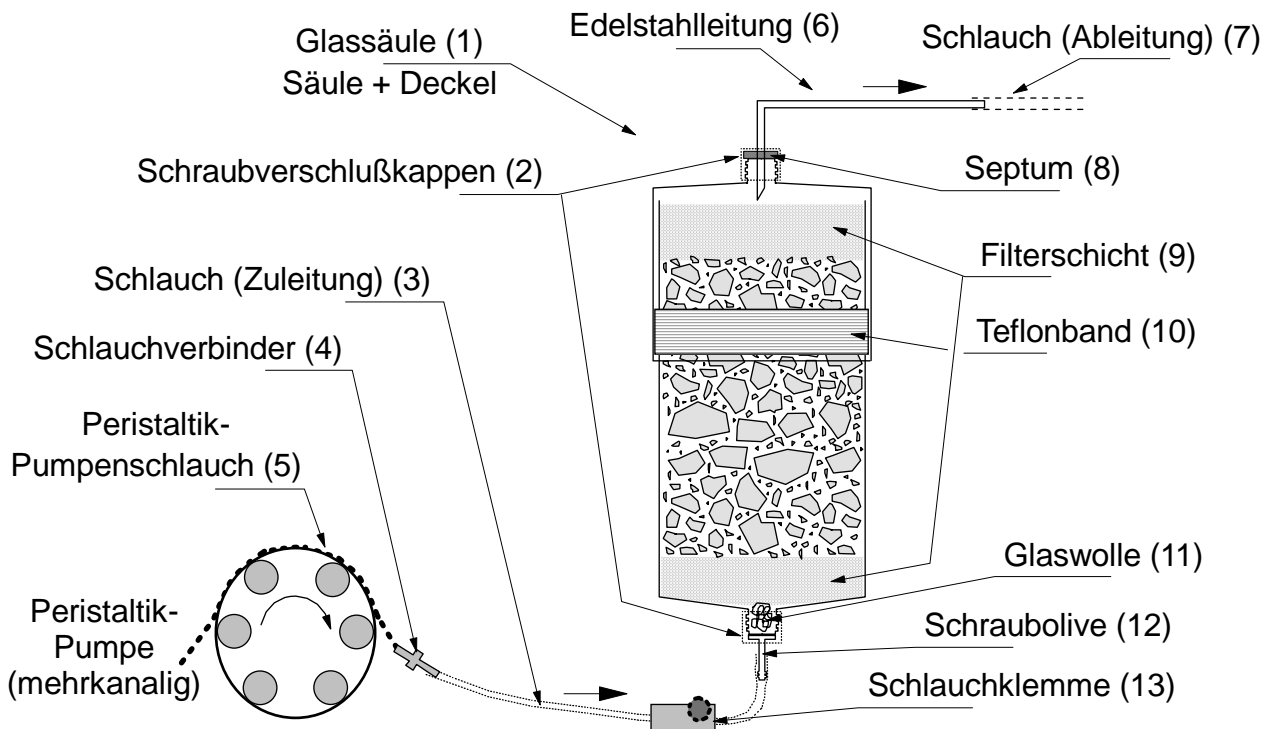
3. Verminderung der Durchflußrate oder Luftblasen treten nach der Peristaltikpumpe im Schlauch auf.

Materialermüdung beim Peristaltikschlauch (v.a. nach sehr langem Gebrauch) oder
der Peristaltikschlauch ist gerissen.

Behebung:

Peristaltikschlauch auswechseln.

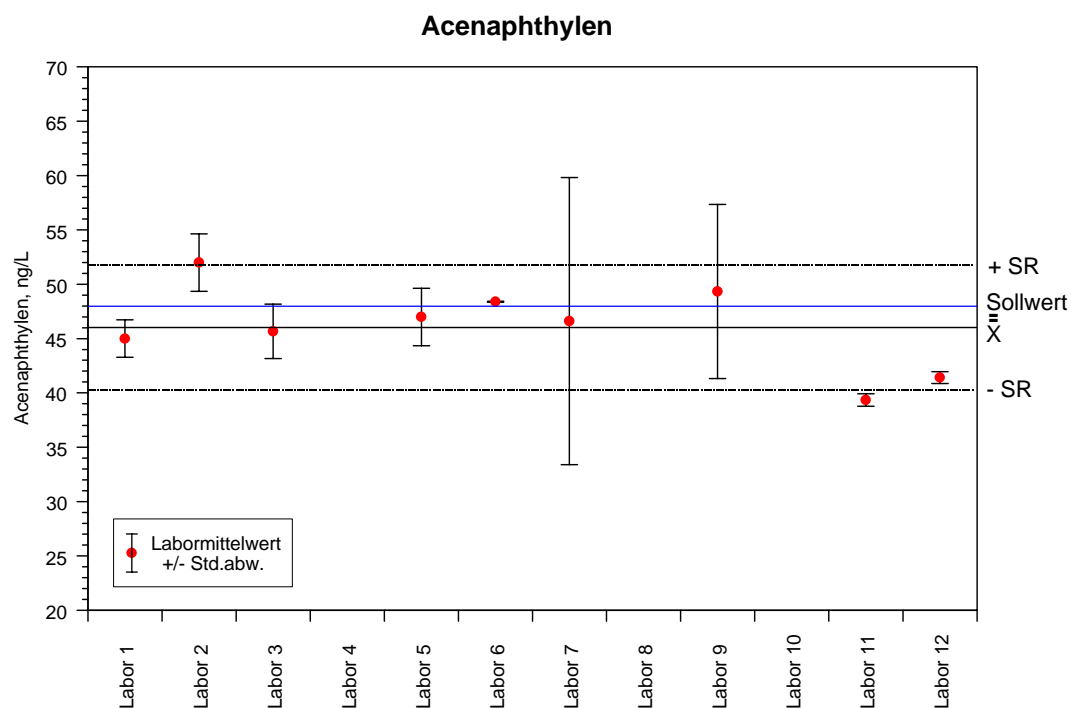
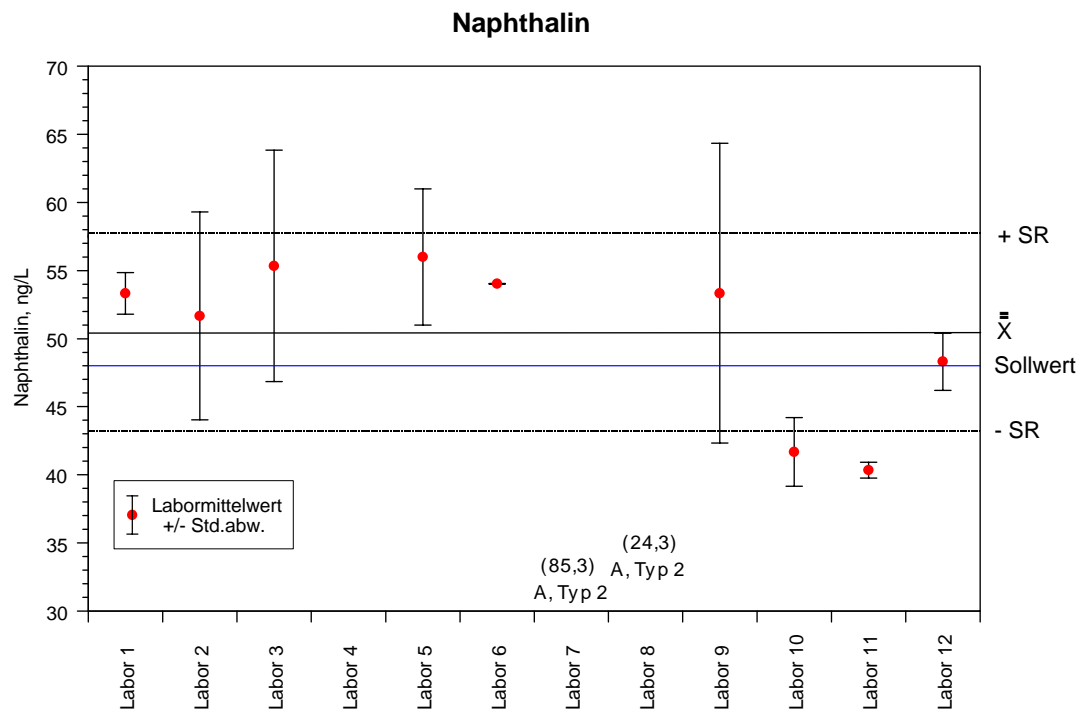
Versuchskomponenten beim Säulenversuch



Pos.	Versuchskomponenten
(1)	Glassäule (Säule+Deckel)
(2)	Schraubverschlußkappe
(3)	Schlauch (Zuleitung)
(4)	Schlauchverbinder
(5)	Peristaltik-Pumpenschlauch
(6)	Edelstahlleitung
(7)	Schlauch (Ableitung)
(8)	Septum (Schraubverschlußkappe)
(9)	Filterschicht
(10)	Teflonband
(11)	Glaswolle
(12)	Schraubolive
(13)	Schlauchklemme

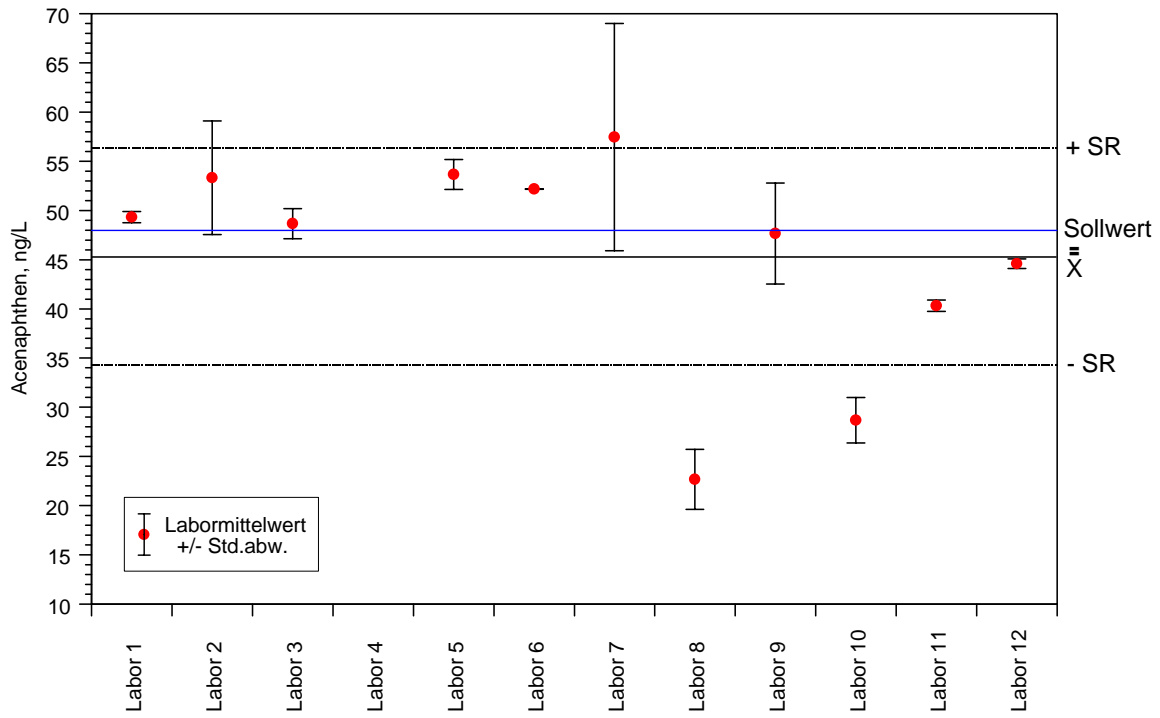
Anhang B

Die 16 folgenden Abbildungen zeigen die Auswertung des PAK-Analytikvergleiches. Die Sollkonzentration für jede Einzelverbindungen betrug 48 ng/L. Labor 12 wurde bei der Auswertung der Substanzen Benzo(b)- und Benzo(k)fluoranthen nicht berücksichtigt, da es jeweils nur die Summe der beiden Verbindungen angab. Die Auswertung erfolgte nach DIN 38 402 Teil 42.

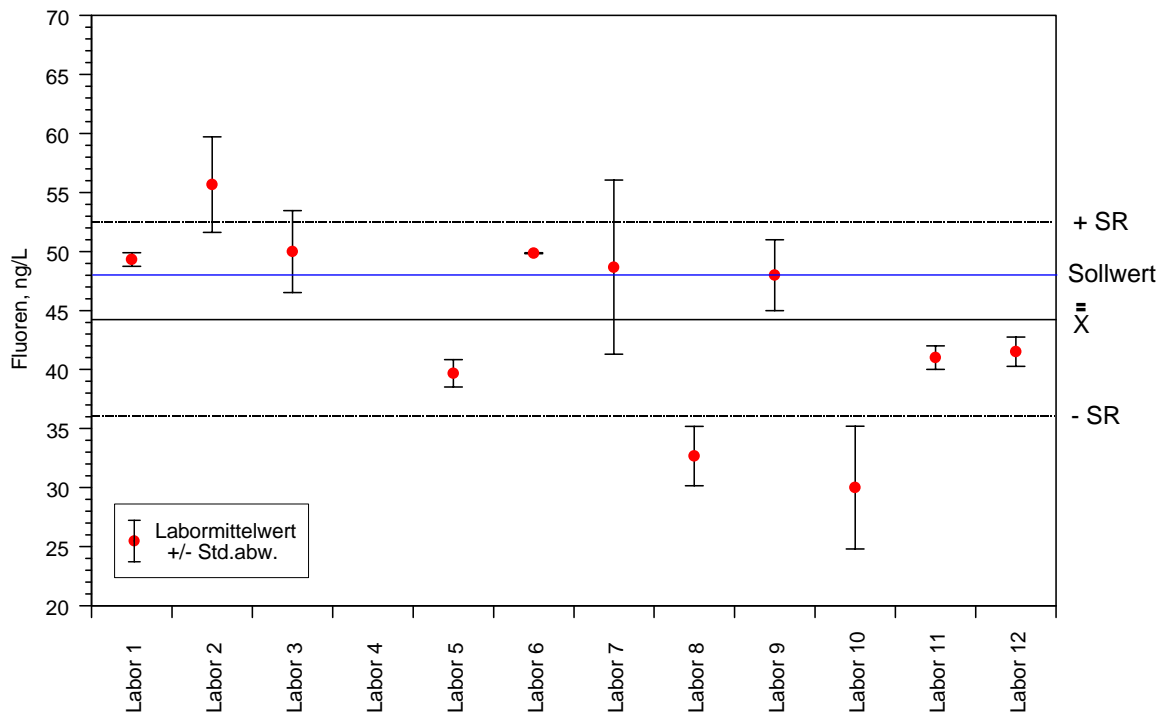


Labor 8: < 50 ng/L; Labor 10: n.n. (keine Angabe zur Bestimmungsgrenze)

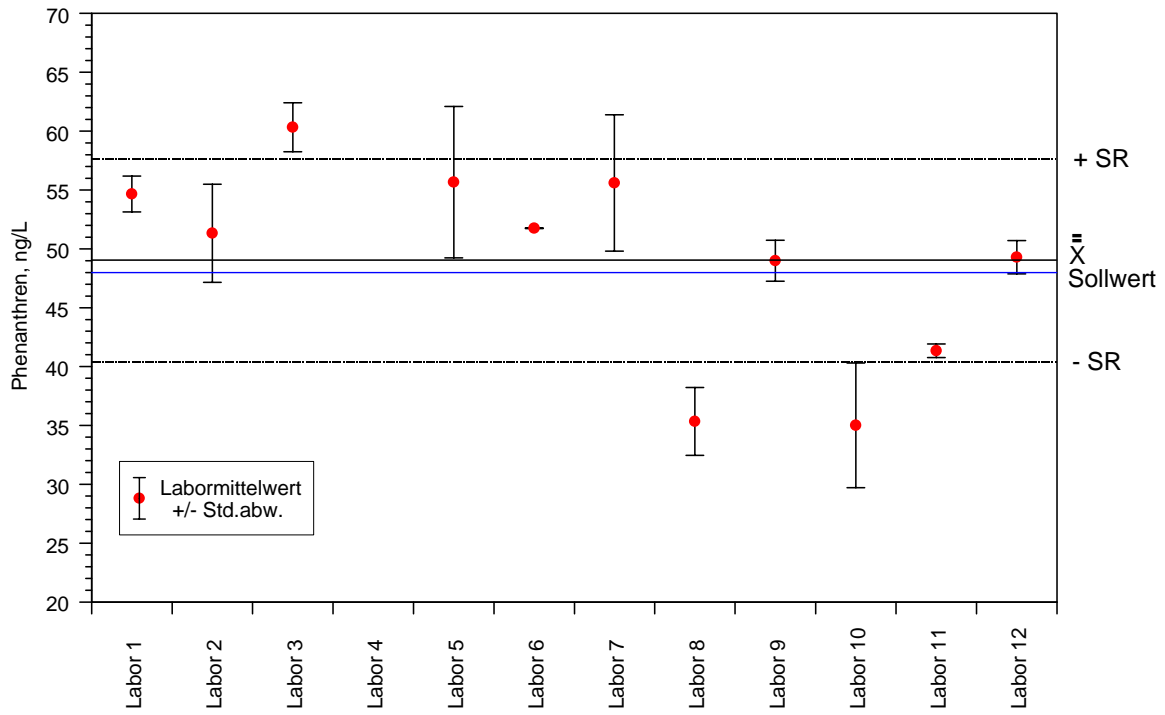
Acenaphthen



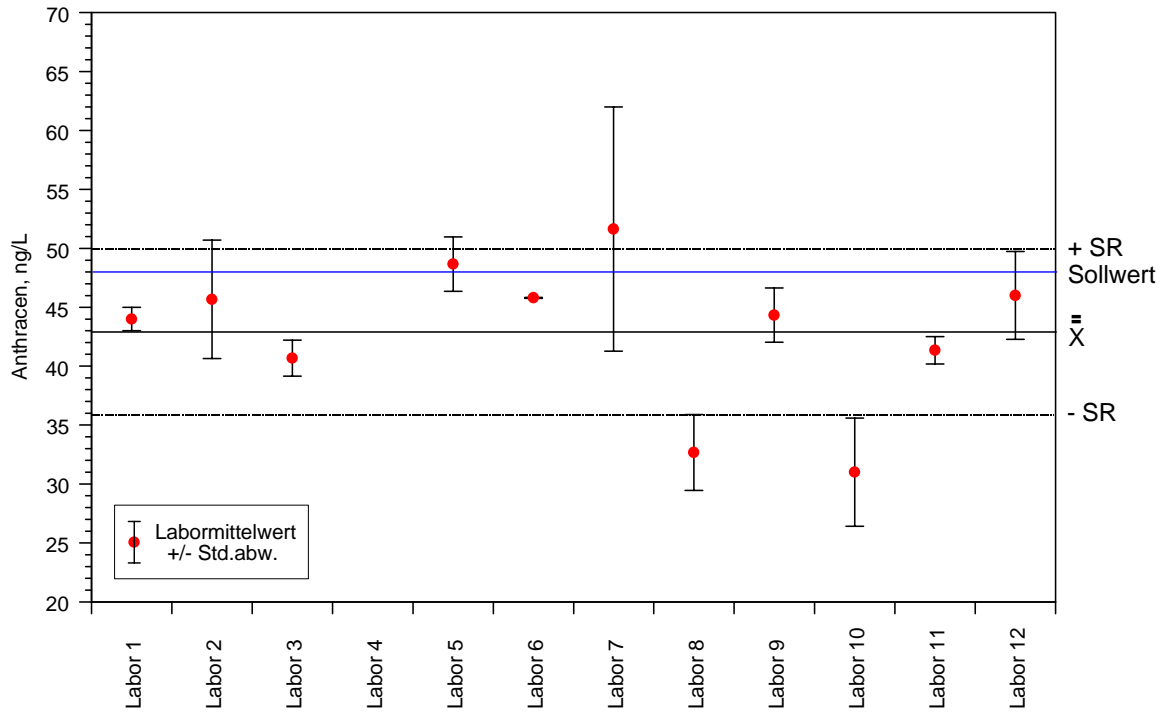
Fluoren



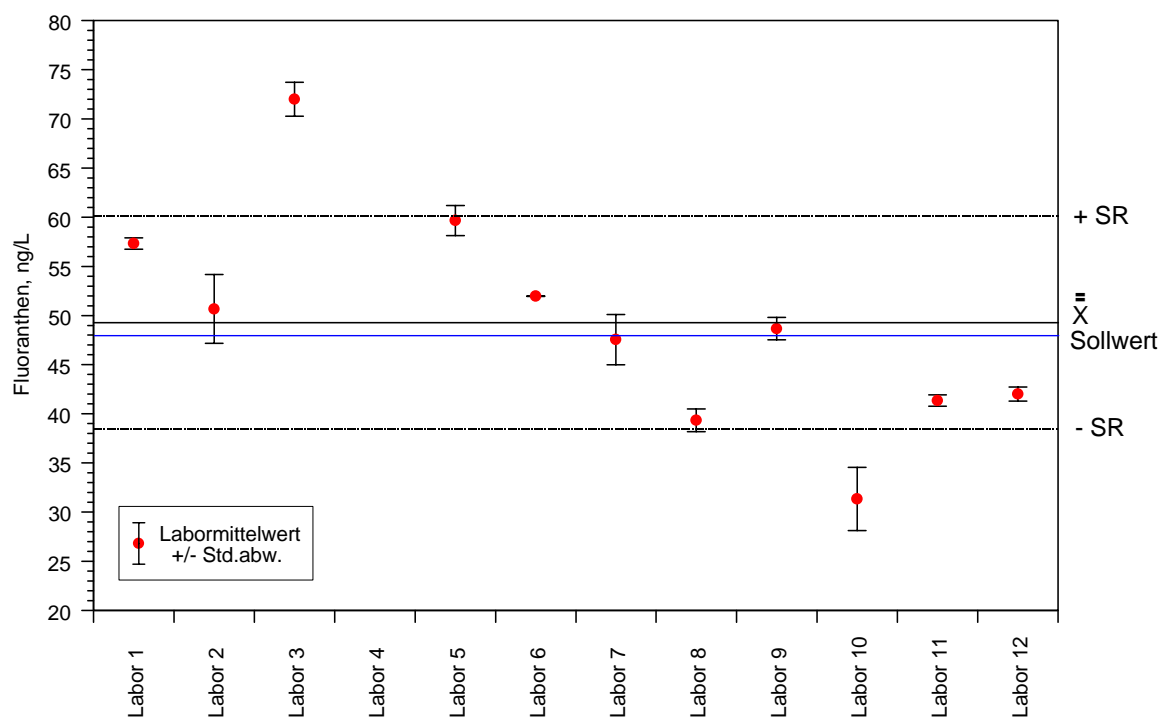
Phenanthren



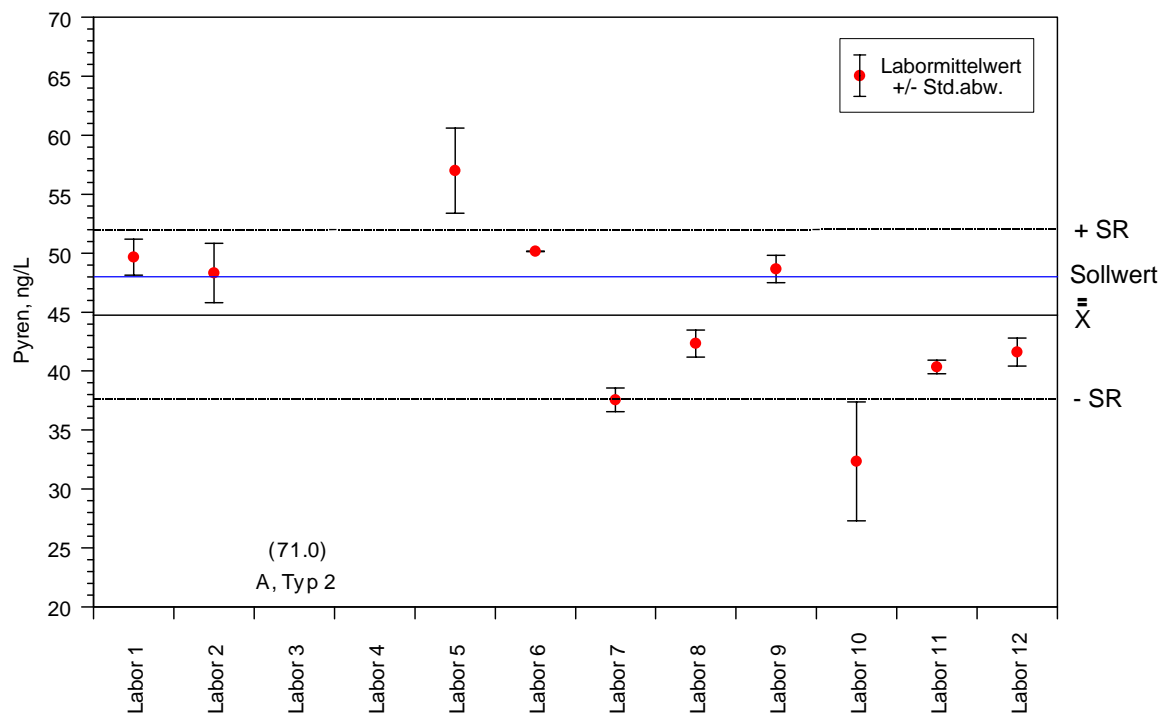
Anthracen



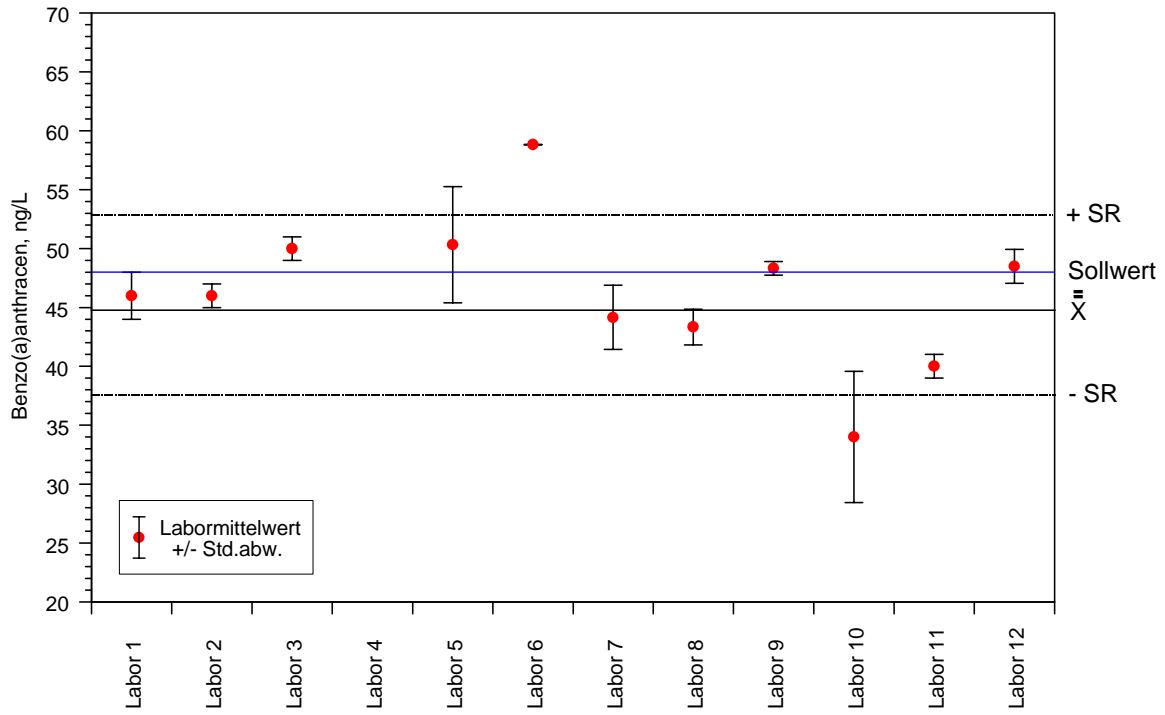
Fluoranthen



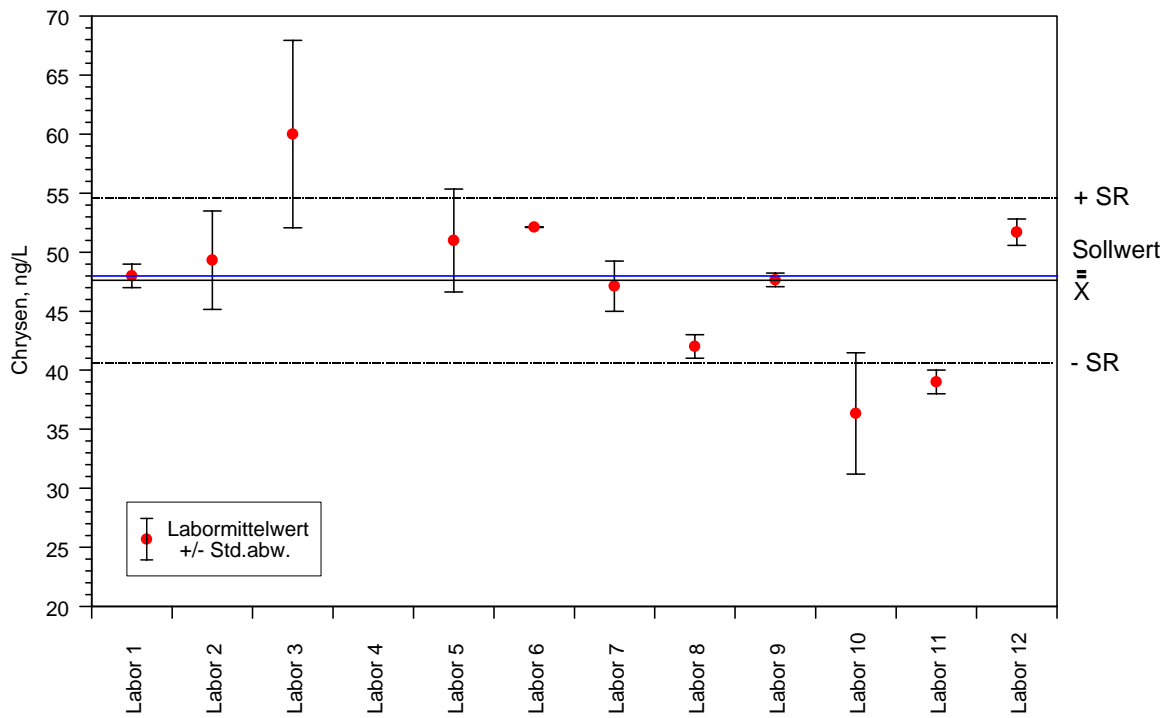
Pyren



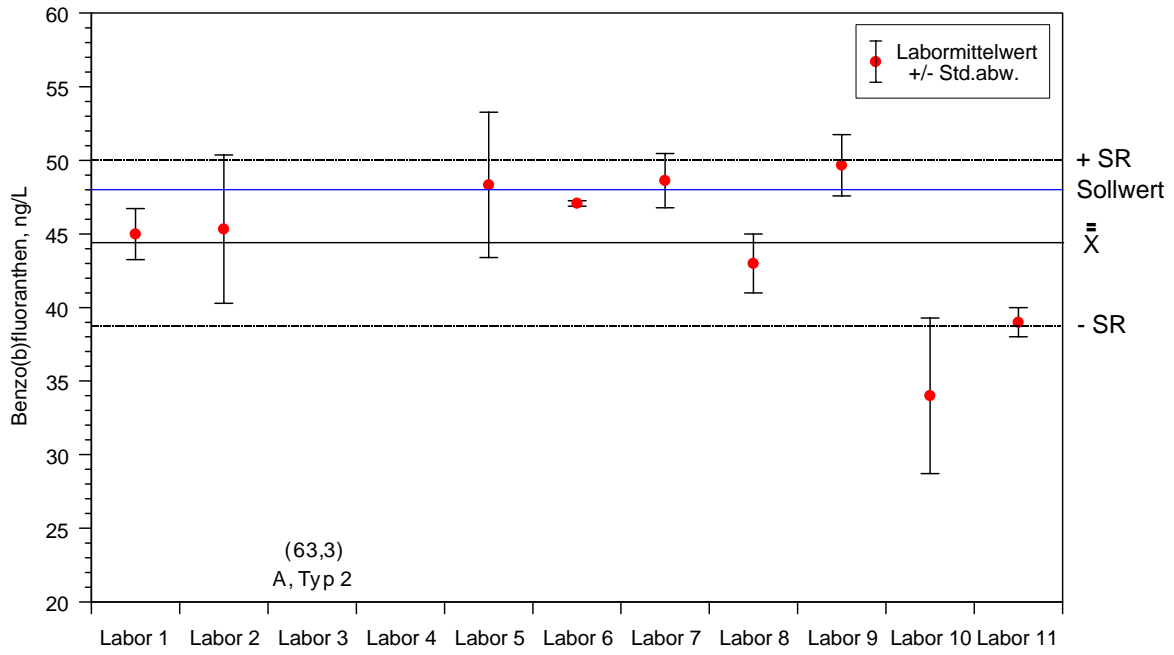
Benzo(a)anthracen



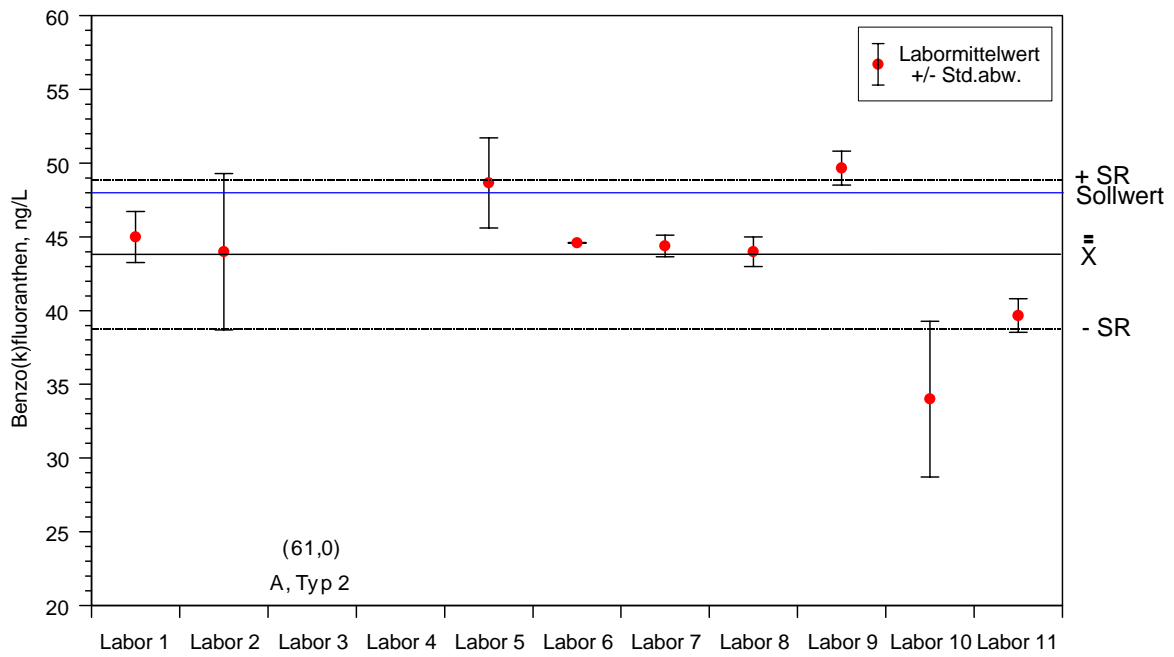
Chrysen



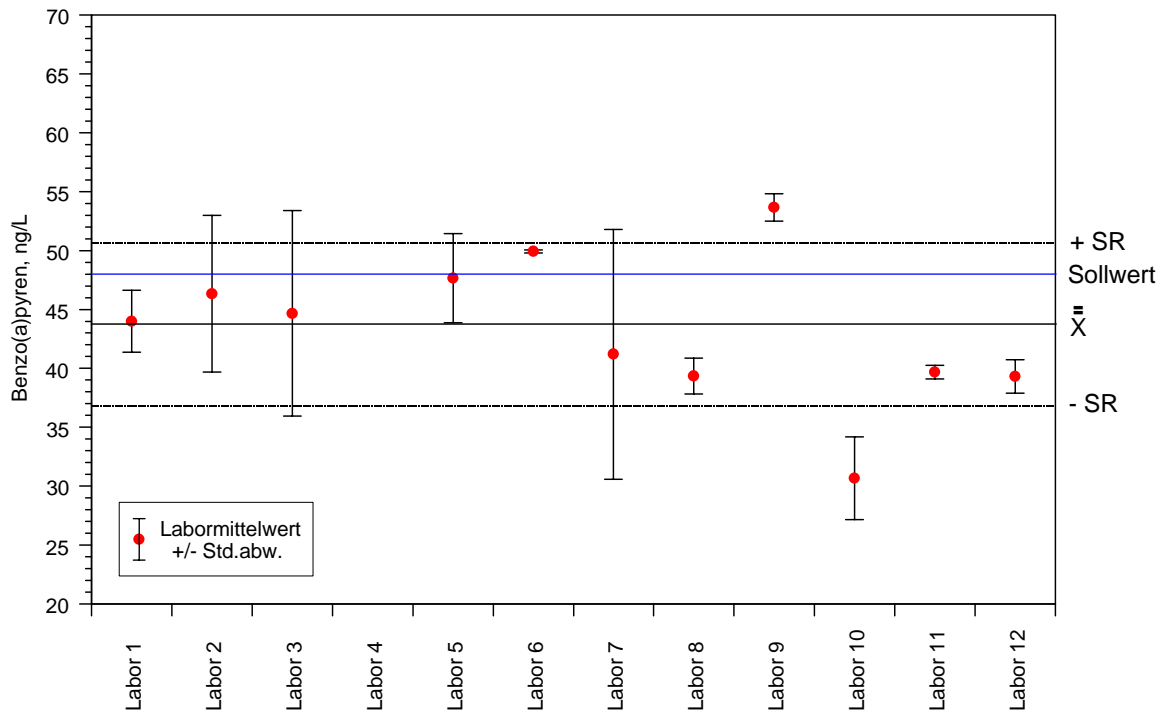
Benzo(b)fluoranthen



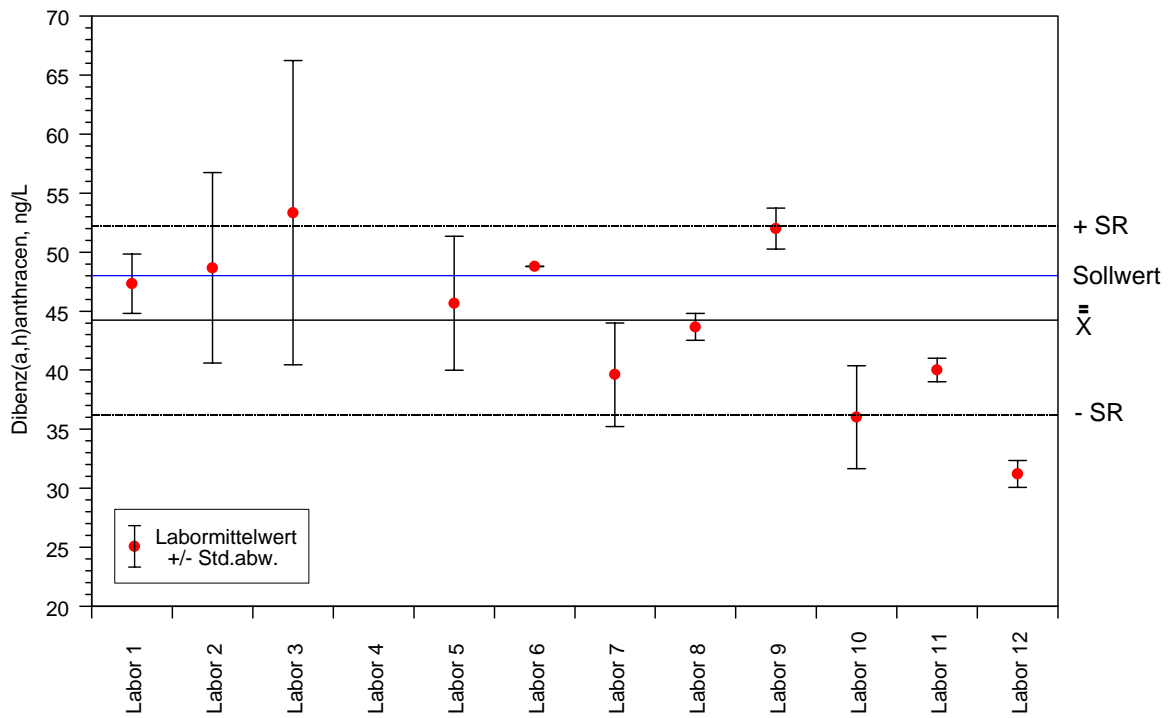
Benzo(k)fluoranthen



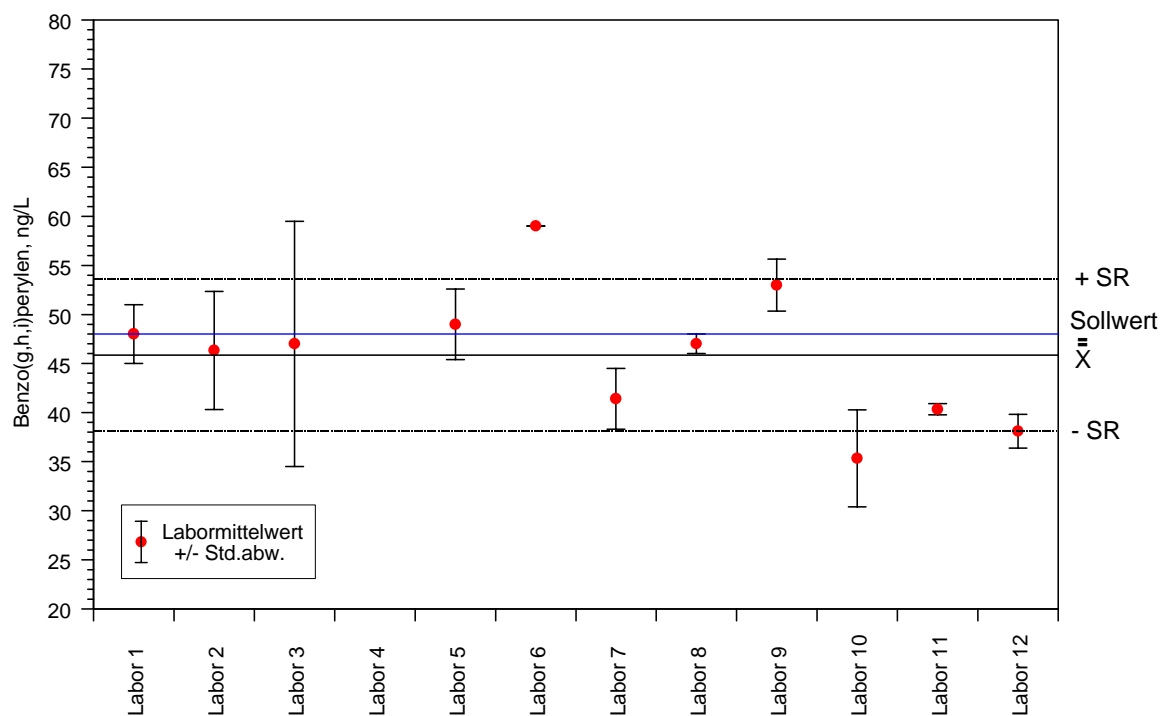
Benzo(a)pyren



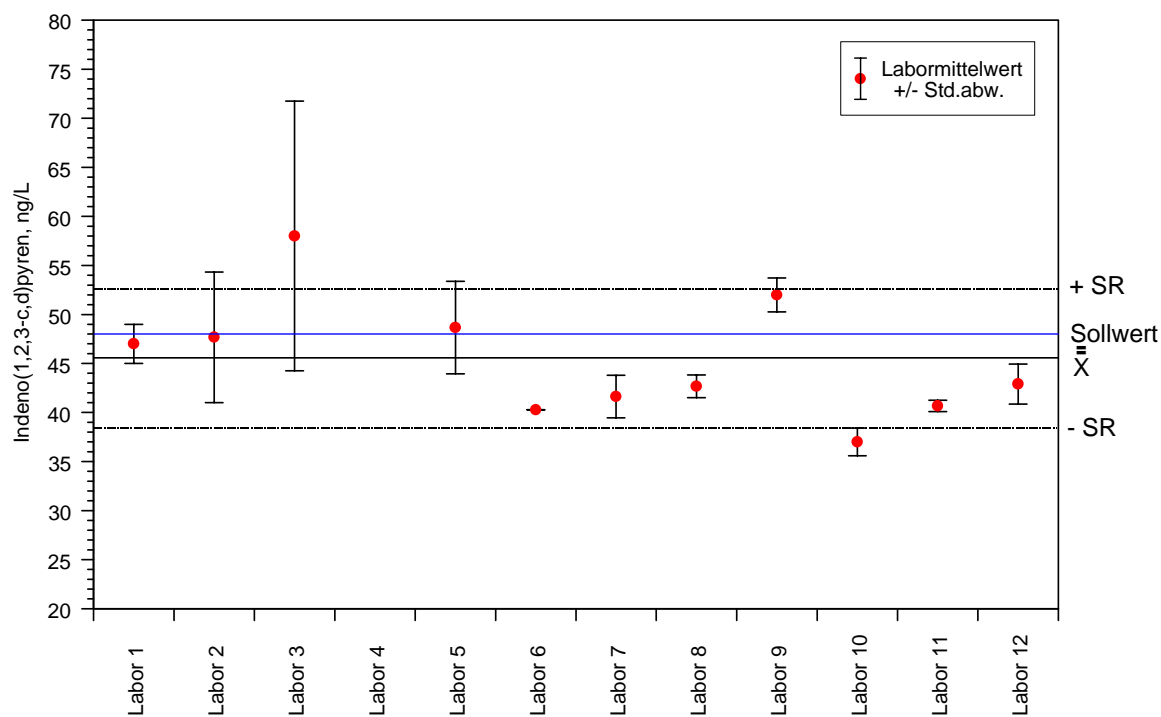
Dibenzo(a,h)anthracen



Benzo(g,h,i)perylene

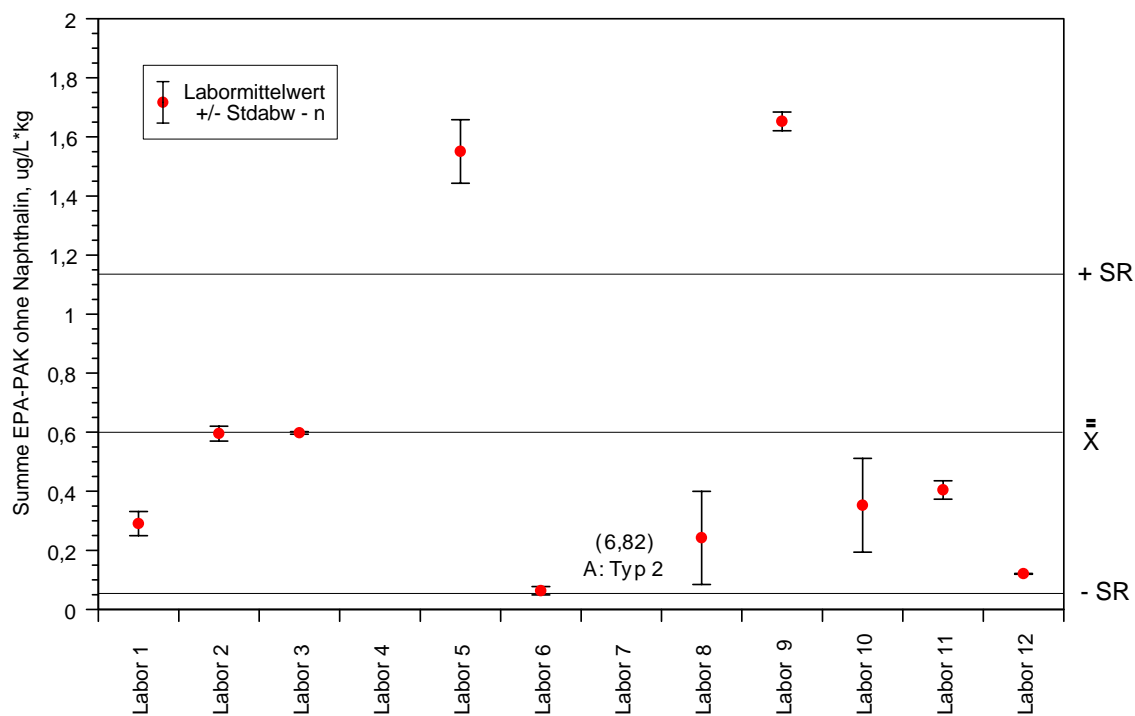


Indeno(1,2,3-c,d)pyren

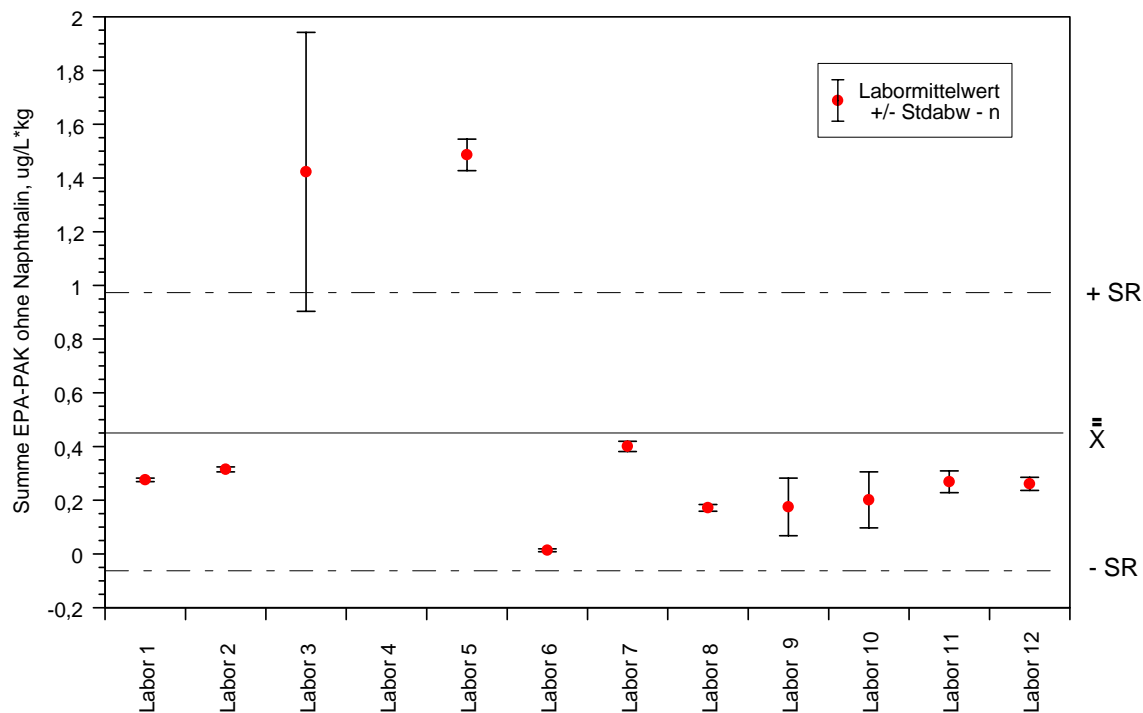


Anhang C

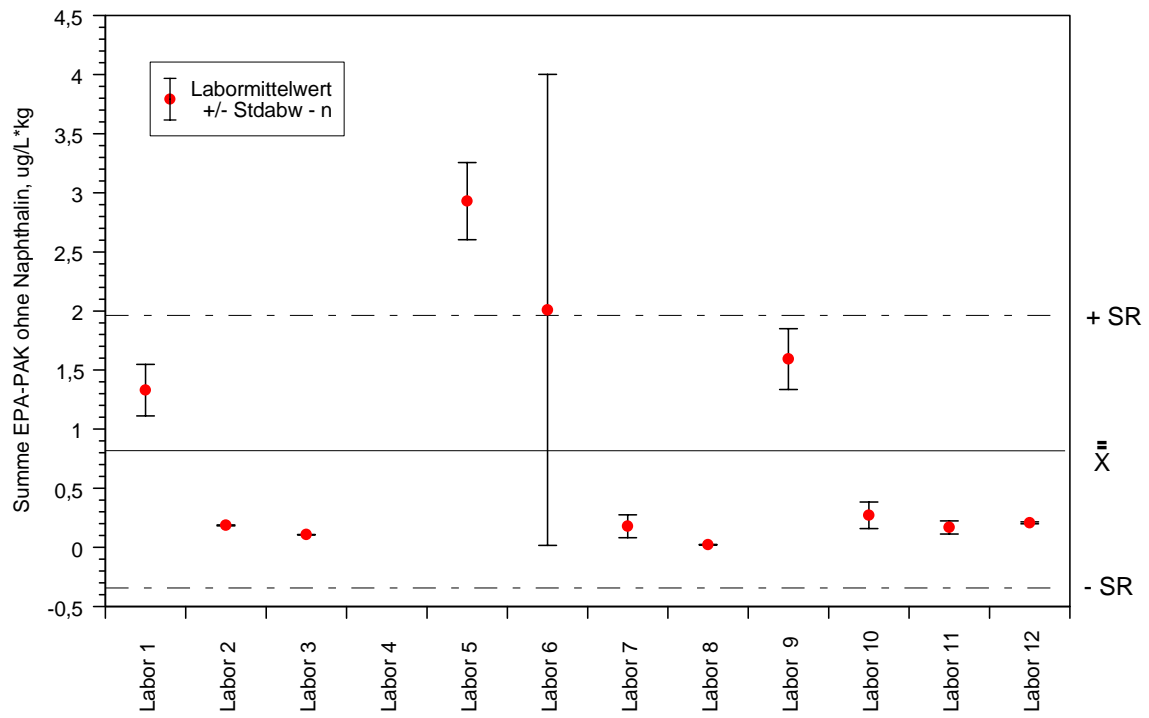
PAK A: Probenahme nach 24 h; Summe EPA-PAK ohne Naphthalin



PAK A: Probenahme nach 48 h; Summe EPA-PAK ohne Naphthalin



PAK A: Probenahme nach 7 Tagen; Summe EPA-PAK ohne Naphthalin



PAK-A: Probenahme, 24 h nach Versuchsbeginn

Tabelle C1: Statistisch ermittelte Enddaten

Verbindung	m	Naphthalin	Acenaphthylen	Acenaphthen	Fluoren	Phenanthren	Anthracen	Fluoranthren	Pyren
Anzahl der ausreißerfreien Analysenwerte	N	22	18	18	18	22	16	22	22
Anzahl der Laboratorien	L	11	9	9	9	11	8	11	11
Anzahl der Ausreißerwerte	NA	0	2	4	4	0	6	0	0
Gesamtmittelwert, µg/L*kg TS		0,3097	0,0251	0,0258	0,0265	0,1705	0,0119	0,1767	0,1081
Vergleichsstandardabweichung, µg/L*kg TS	SR	0,4765	0,0343	0,0282	0,0329	0,3124	0,0147	0,1925	0,0948
Vergleichsvariationskoeffizient, %	VR	154	137	109	124	183	124	109	87,7
Wiederholstandardabweichung, µg/L*kg TS	SI	0,3021	0,0169	0,0175	0,0181	0,2049	0,0039	0,1177	0,0544
Wiederholvariationskoeffizient %	VI	97,5	67,3	67,8	68,33	120	32,8	66,6	50,3
Ausreißerlaboratorien		-	7 Typ 2	7,5 Typ 2	7,9 Typ 2	-	7,9, 5 Typ 2	-	-

Acenaphthylen: Labor 10 lieferte keine Werte

PAK-A: Probenahme, 24 h nach Versuchsbeginn

Tabelle C2: Statistisch ermittelte Enddaten

Verbindung	m	Benzo(a)anthracen	Chrysen	Benzo(b)fluoranthen	Benzo(k)fluoranthen	Benzo(a)pyren	Dibenzo(a,h)anthracen	Benzo(g,h,i)perylen	Indeno(1,2,3-c,d)pyren
Anzahl der ausreißerfreien Analysenwerte	N	22	20	18	20	22	20	18	20
Anzahl der Laboratorien	L	11	10	9	10	11	10	9	10
Anzahl der Ausreißerwerte	NA	0	2	2	0	0	2	4	2
Gesamtmittelwert, µg/L*kg TS		0,0261	0,0225	0,0124	0,0056	0,0117	0	0	0
Vergleichsstandardabweichung, µg/L*kg TS	SR	0,0261	0,0109	0,0129	0,0080	0,0184	-	-	-
Vergleichsvariationskoeffizient, %	VR	100	48,4	104	143	157	-	-	-
Wiederholstandardabweichung, µg/L*kg TS	SI	0,0130	0,0012	0,0062	0,0045	0,0118	-	-	-
Wiederholvariationskoeffizient %	VI	49,8	53,3	50,0	80,4	101	-	-	-
Ausreißerlaboratorien		-	7 Typ 2	7 Typ 2	-	-	3 Typ 2	5, 12 Typ 2	3 Typ 2

Benzo(b)fluoranthen, Benzo(k)fluoranthen: Labor 12 lieferte nur die Konzentrationssumme der beiden Verbindungen

PAK-A: Probenahme, 48 h nach Versuchsbeginn

Tabelle C3: Statistisch ermittelte Endkennndaten

Verbindung	m	Naphthalin	Acenaphthylen	Acenaphthen	Fluoren	Phenanthren	Anthracen	Fluoranthen	Pyren
Anzahl der ausreißerfreien Analysenwerte	N	22	18	20	22	18	22	18	18
Anzahl der Laboratorien	L	11	9	10	11	9	11	9	9
Anzahl der Ausreißerwerte	NA	0	2	2	0	4	0	4	4
Gesamtmittelwert, µg/L*kg TS		0,1602	0,0199	0,0168	0,0255	0,0197	0,0244	0,0708	0,0441
Vergleichsstandardabweichung, µg/L*kg TS	SR	0,1899	0,0288	0,0208	0,0306	0,0169	0,0338	0,0531	0,0322
Vergleichsvariationskoeffizient, %	VR	119	145	124	120	85,8	139	75,0	73,0
Wiederholstandardabweichung, µg/L*kg TS	SI	0,0848	0,0048	0,0104	0,0103	0,0105	0,0039	0,0187	0,0136
Wiederholvariationskoeffizient %	VI	52,9	24,1	61,9	40,3	53,3	16,0	26,4	30,8
Ausreißerlaboratorien		-	5 Typ 2	5 Typ 2	-	5, 3 Typ 2	-	3, 5 Typ 2	3, 5 Typ 2

Acenaphthylen: Labor 10 lieferte keine Werte

PAK-A: Probenahme, 48 h nach Versuchsbeginn

Tabelle C4: Statistisch ermittelte Endkennndaten

Verbindung	m	Benzo(a)anthracen	Chrysen	Benzo(b)fluoranthen	Benzo(k)fluoranthen	Benzo(a)pyren	Dibenzo(a,h)anthracen	Benzo(g,h,i)perylen	Indeno(1,2,3-c,d)pyren
Anzahl der ausreißerfreien Analysenwerte	N	18	22	18	20	22	20	20	22
Anzahl der Laboratorien	L	9	11	9	10	11	10	10	11
Anzahl der Ausreißerwerte	NA	4	0	2	0	0	2	2	0
Gesamtmittelwert, µg/L*kg TS		0,0054	0,0161	0,0088	0,0029	0,0107	0	0	0
Vergleichsstandardabweichung, µg/L*kg TS	SR	0,0067	0,0175	0,0096	0,0044	0,0123	-	-	-
Vergleichsvariationskoeffizient, %	VR	124	109	109	152	115	-	-	-
Wiederholstandardabweichung, µg/L*kg TS	SI	0,0055	0,0058	0,0040	0,0021	0,0029	-	-	-
Wiederholvariationskoeffizient %	VI	102	36	45,5	72,4	27,1	-	-	-
Ausreißerlaboratorien		3, 5 Typ 2	-	7 Typ 2	-	-	3 Typ 2	12 Typ 2	-

Benzo(b)fluoranthen, Benzo(k)fluoranthen: Labor 12 lieferte nur die Konzentrationssumme der beiden Verbindungen

PAK-A: Probenahme, 7 Tage nach Versuchsbeginn

Tabelle C5: Statistisch ermittelte Endkennndaten

Verbindung	m	Naphthalin	Acenaphthylen	Acenaphthen	Fluoren	Phenanthren	Anthracen	Fluoranthen	Pyren
Anzahl der ausreißerfreien Analysenwerte	N	22	16	20	22	16	14	18	22
Anzahl der Laboratorien	L	11	8	10	11	8	7	9	11
Anzahl der Ausreißerwerte	NA	0	4	2	0	6	8	4	0
Gesamtmittelwert, µg/L*kg TS		0,1660	0,0104	0,0127	0,0490	0,0170	0,0050	0,0943	0,1222
Vergleichsstandardabweichung, µg/L*kg TS	SR	0,2552	0,0129	0,0213	0,0692	0,0217	0,0070	0,1305	0,1393
Vergleichsvariationskoeffizient, %	VR	154	124	168	141	128	140	138	114
Wiederholstandardabweichung, µg/L*kg TS	SI	0,0255	0,0024	0,0137	0,0183	0,0128	0,0044	0,0780	0,0369
Wiederholvariationskoeffizient %	VI	15,4	23,1	108	37,3	75,3	88,0	82,7	30,2
Ausreißerlaboratorien		-	5, 1 Typ 2	5 Typ 2	-	5, 9, 1 Typ 2	5, 9, 7, 1 Typ 2	6, 5 Typ 2	-

Acenaphthylen: Labor 10 lieferte keine Werte

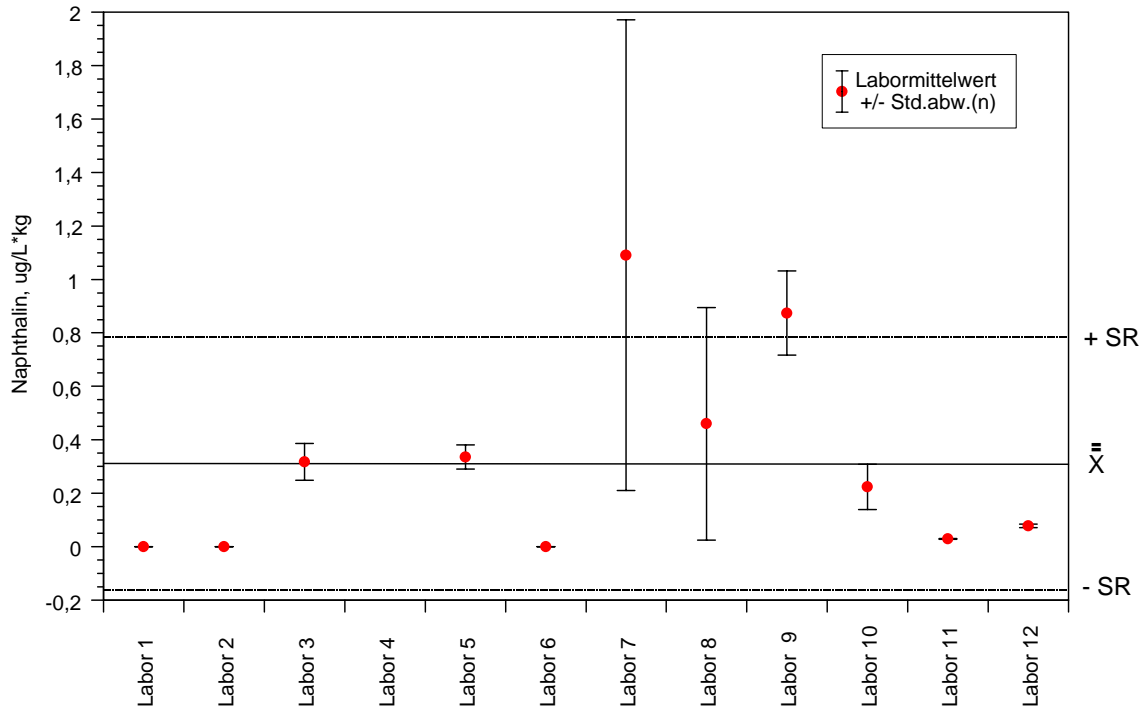
PAK-A: Probenahme, 7 Tage nach Versuchsbeginn

Tabelle C6: Statistisch ermittelte Endkennndaten

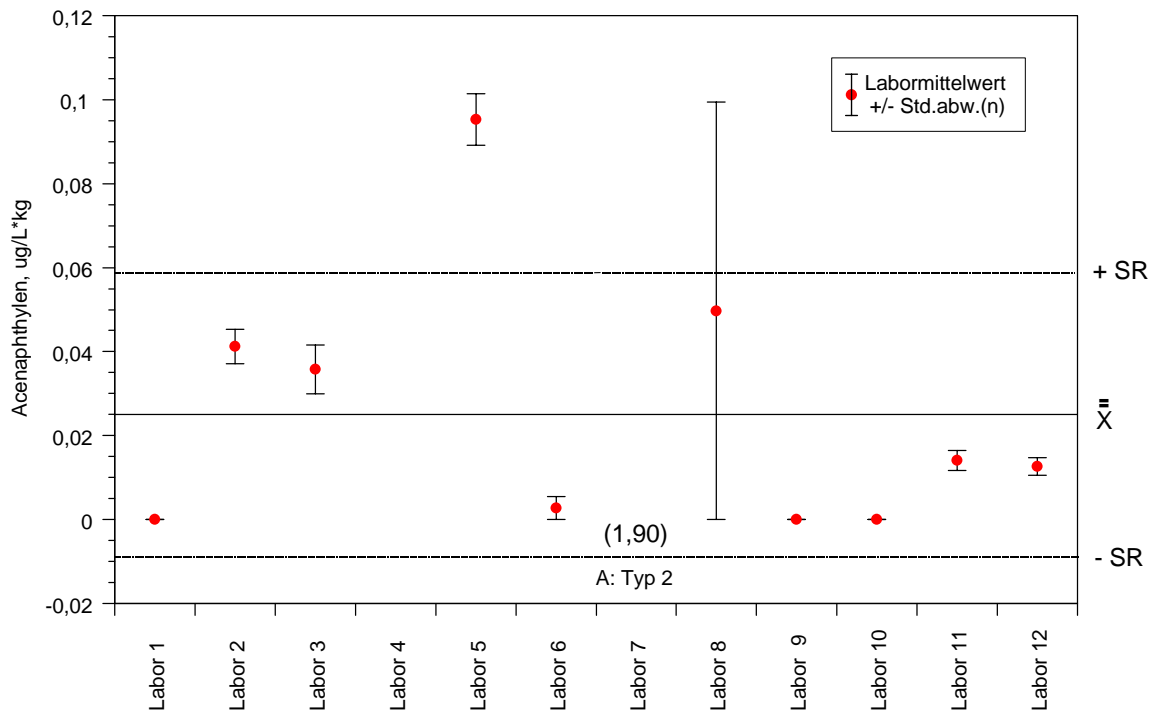
Verbindung	m	Benzo(a)anthracen	Chrysen	Benzo(b)fluoranthen	Benzo(k)fluoranthen	Benzo(a)pyren	Dibenzo(a,h)anthracen	Benzo(g,h,i)perylen	Indeno(1,2,3-c,d)pyren
Anzahl der ausreißerfreien Analysenwerte	N	18	22	16	20	22	20	16	22
Anzahl der Laboratorien	L	9	11	8	10	11	10	8	11
Anzahl der Ausreißerwerte	NA	4	0	4	0	0	2	6	0
Gesamtmittelwert, µg/L*kg TS		0,0078	0,0138	0,0018	0,0031	0,0074	0	0	0
Vergleichsstandardabweichung, µg/L*kg TS	SR	0,0112	0,0154	0,0036	0,0045	0,0113	-	-	-
Vergleichsvariationskoeffizient, %	VR	144	112	200	145	153	-	-	-
Wiederholstandardabweichung, µg/L*kg TS	SI	0,0084	0,0049	0,0025	0,0019	0,0031	-	-	-
Wiederholvariationskoeffizient %	VI	108	35,5	139	61,3	41,9	-	-	-
Ausreißerlaboratorien		5, 1 Typ 2	-	5, 1 Typ 2	-	-	3 Typ 2	5, 6, 12 Typ 2	-

Benzo(b)fluoranthen, Benzo(k)fluoranthen: Labor 12 lieferte nur die Konzentrationssumme der beiden Verbindungen

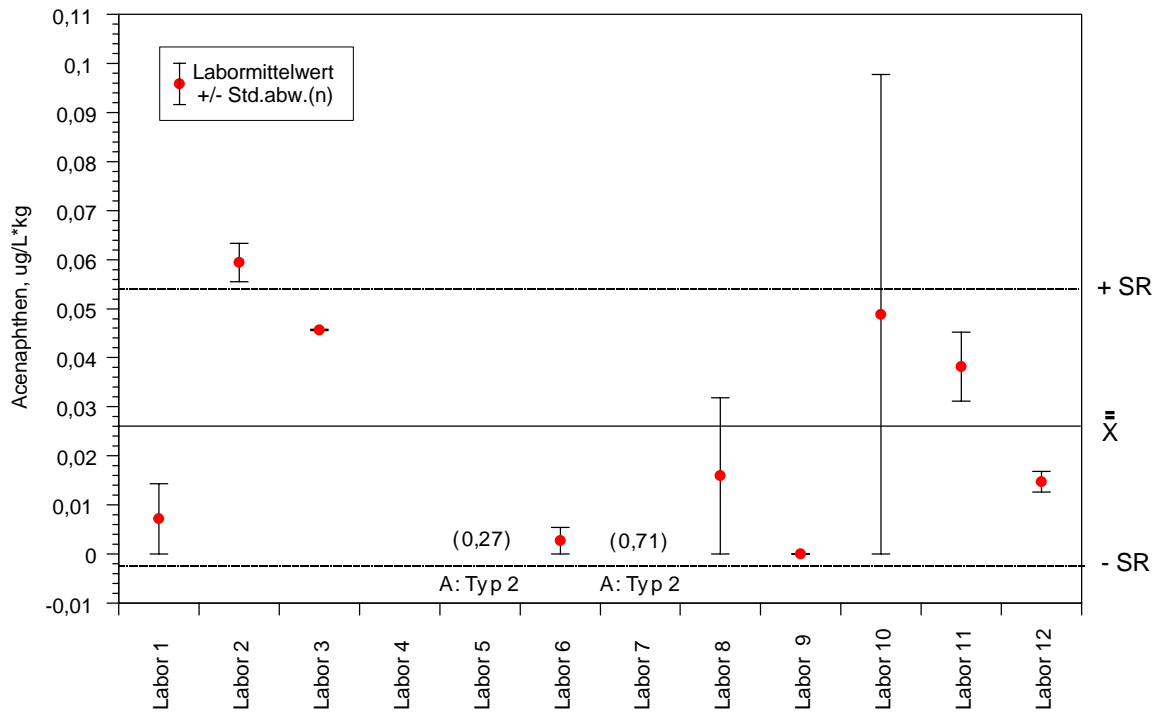
PAK A: Probenahme nach 24 h; Naphthalin



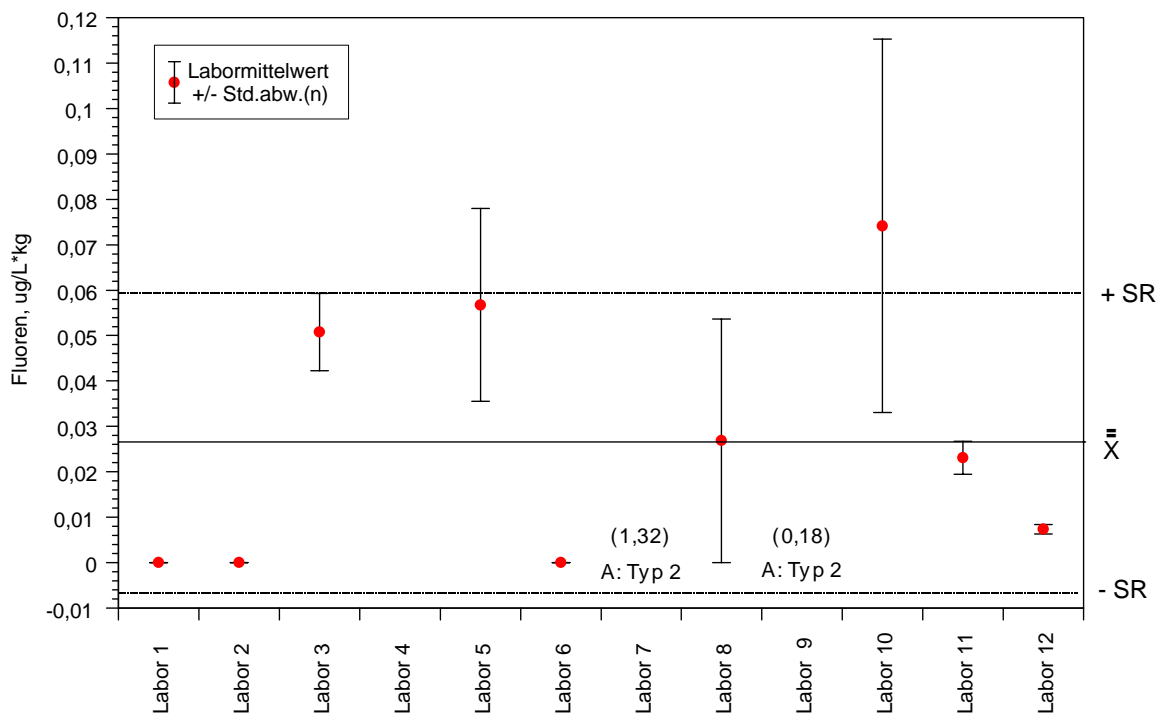
PAK A: Probenahme nach 24 h; Acenaphthylen



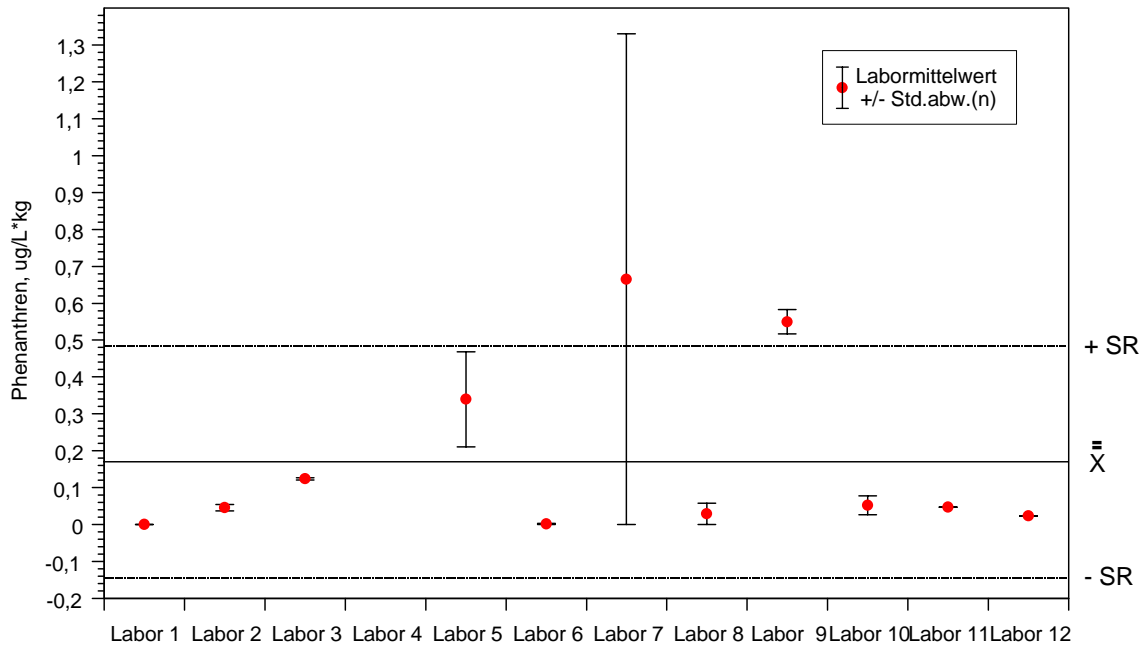
PAK A: Probenahme nach 24 h; Acenaphthen



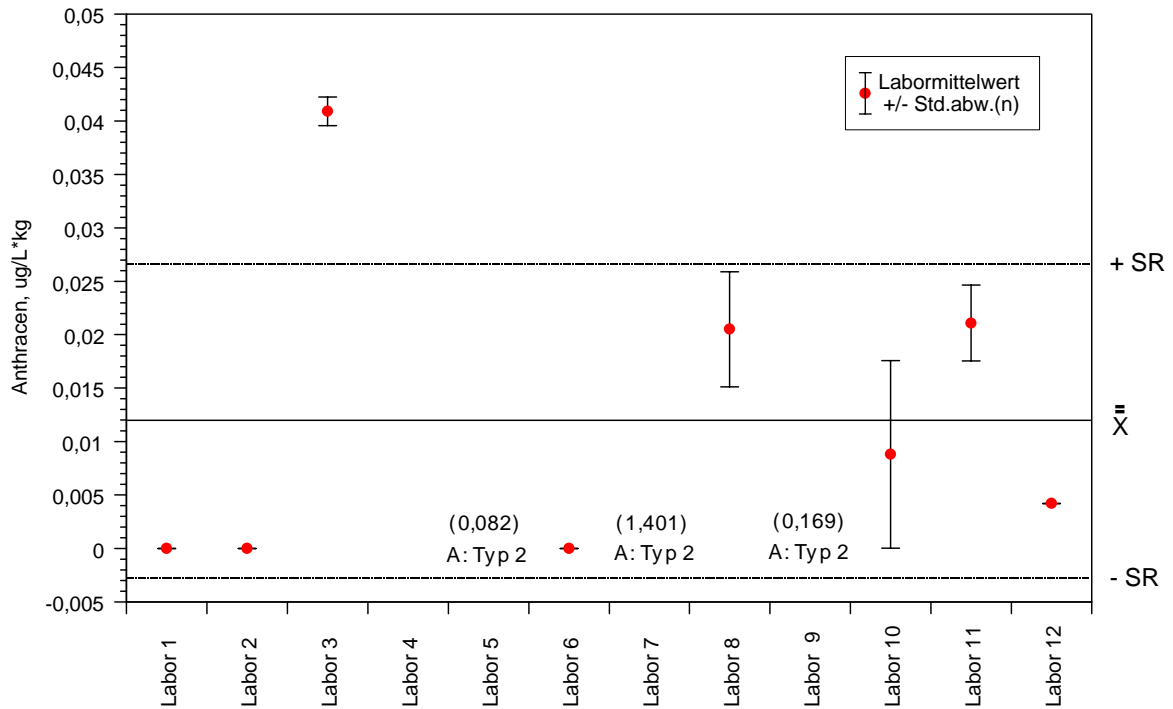
PAK A: Probenahme nach 24 h; Fluoren



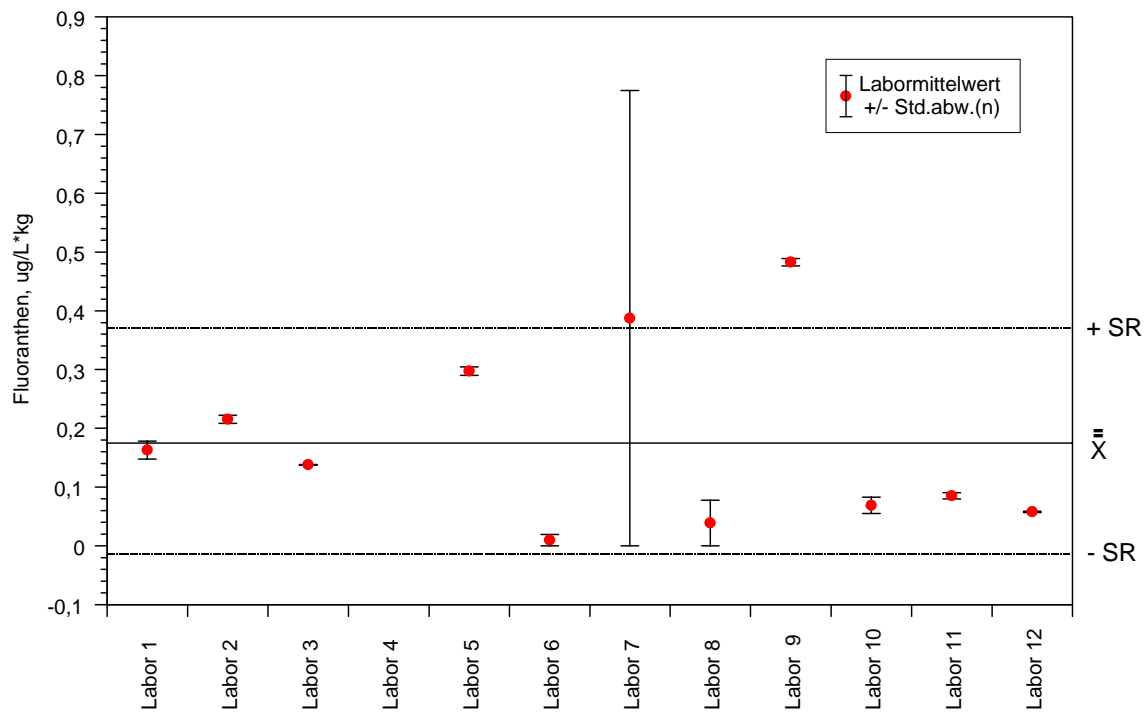
PAK A: Probenahme nach 24 h; Phenanthren



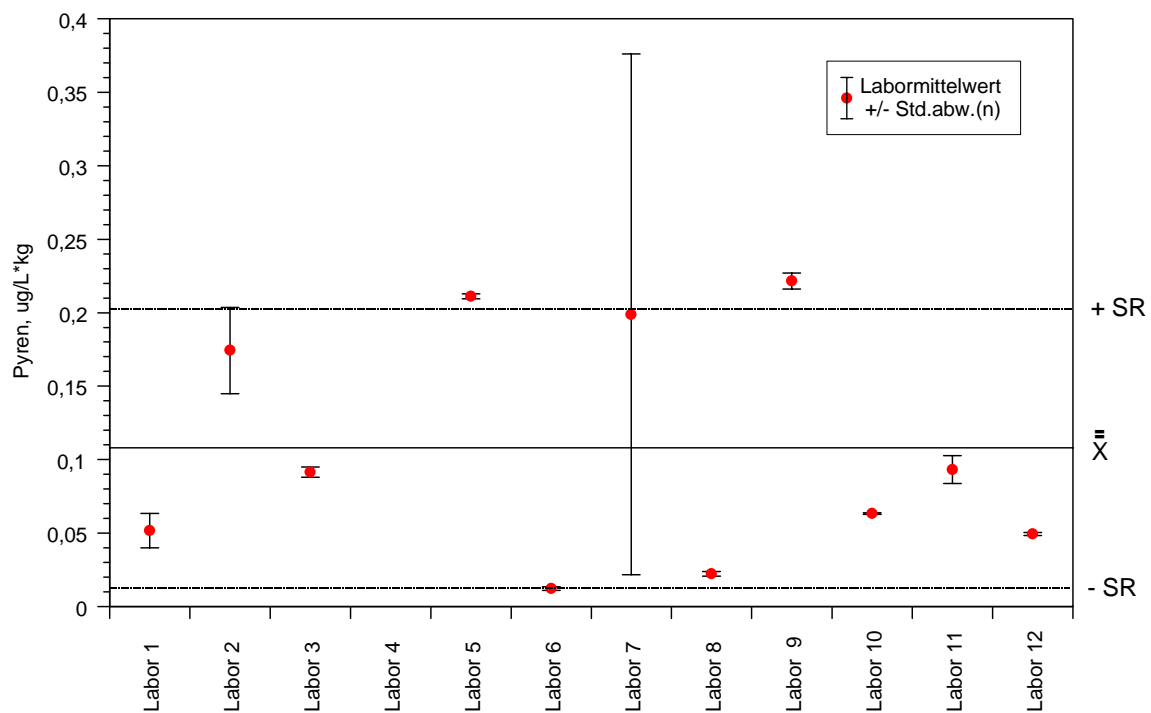
PAK A: Probenahme nach 24 h; Anthracen



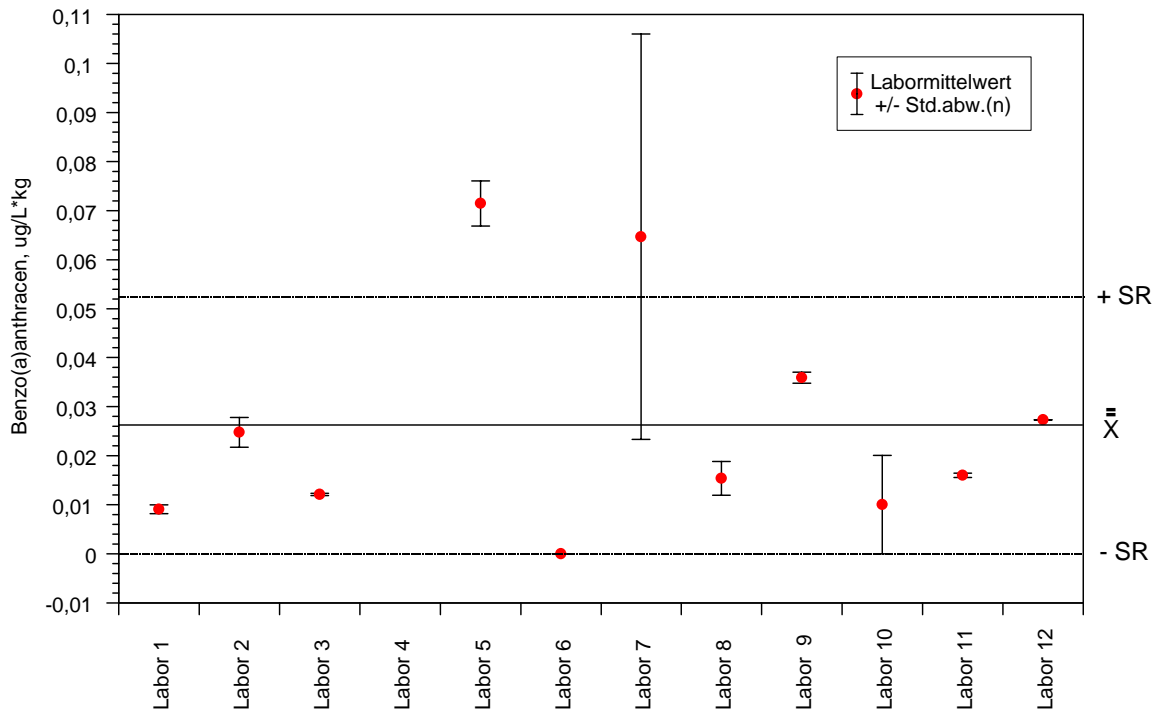
PAK A: Probenahme nach 24 h; Fluoranthen



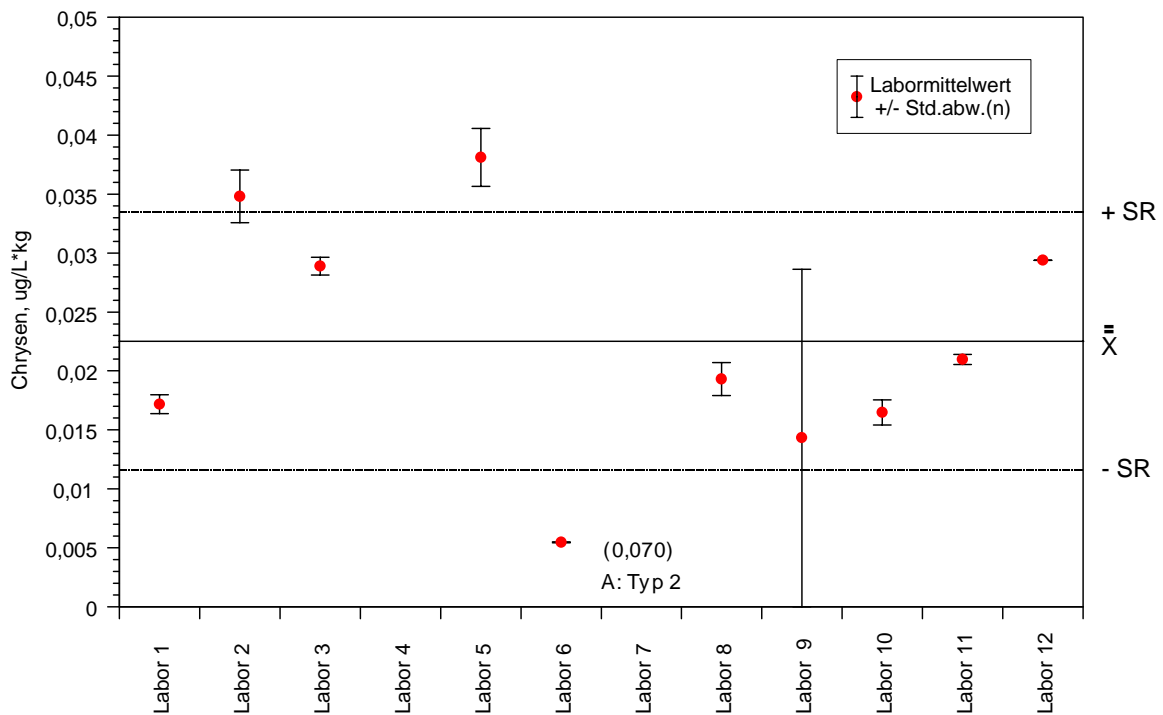
PAK A: Probenahme nach 24 h; Pyren



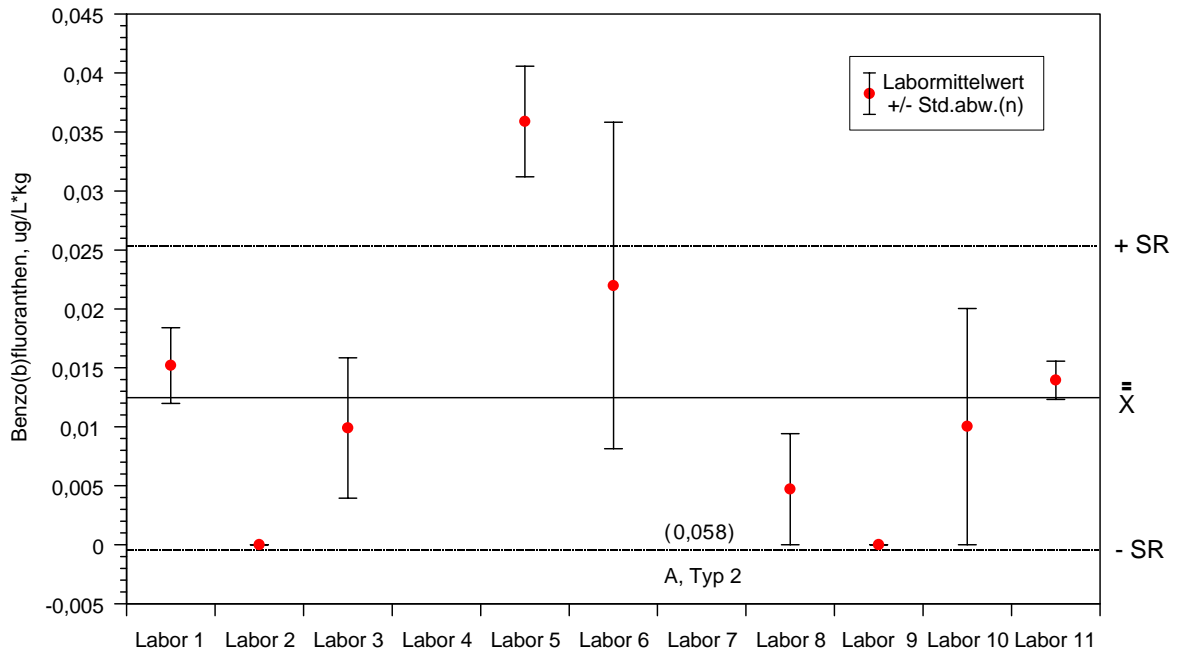
PAK A: Probenahme nach 24 h; Benzo(a)anthracen



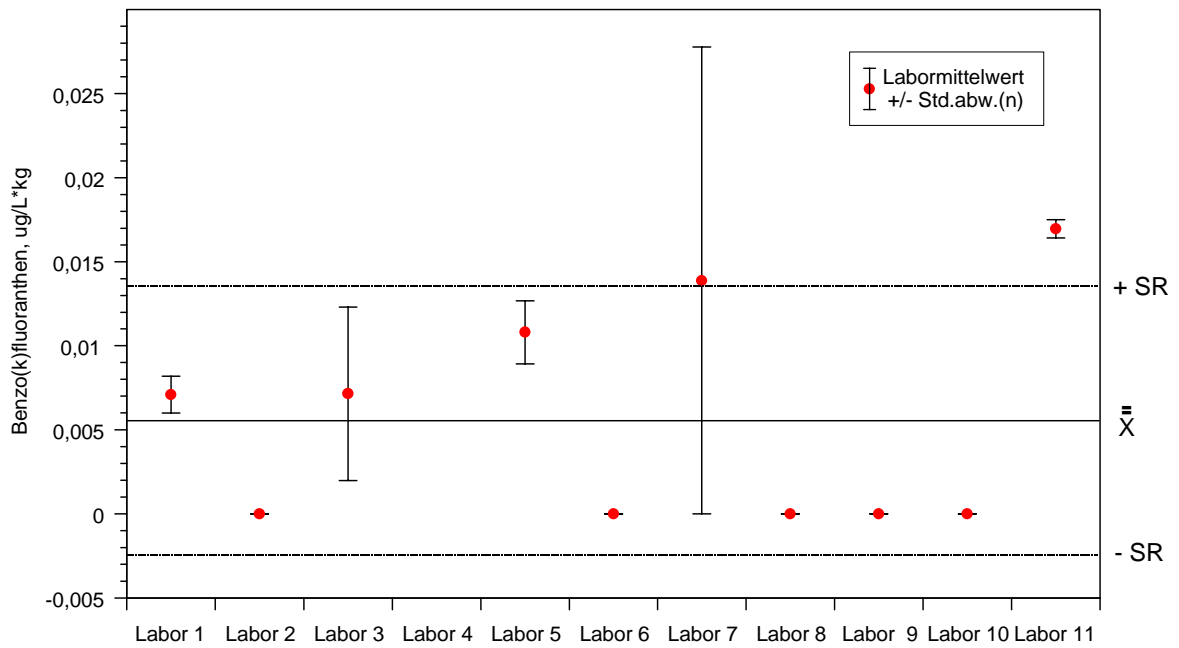
PAK A: Probenahme nach 24 h; Chrysen



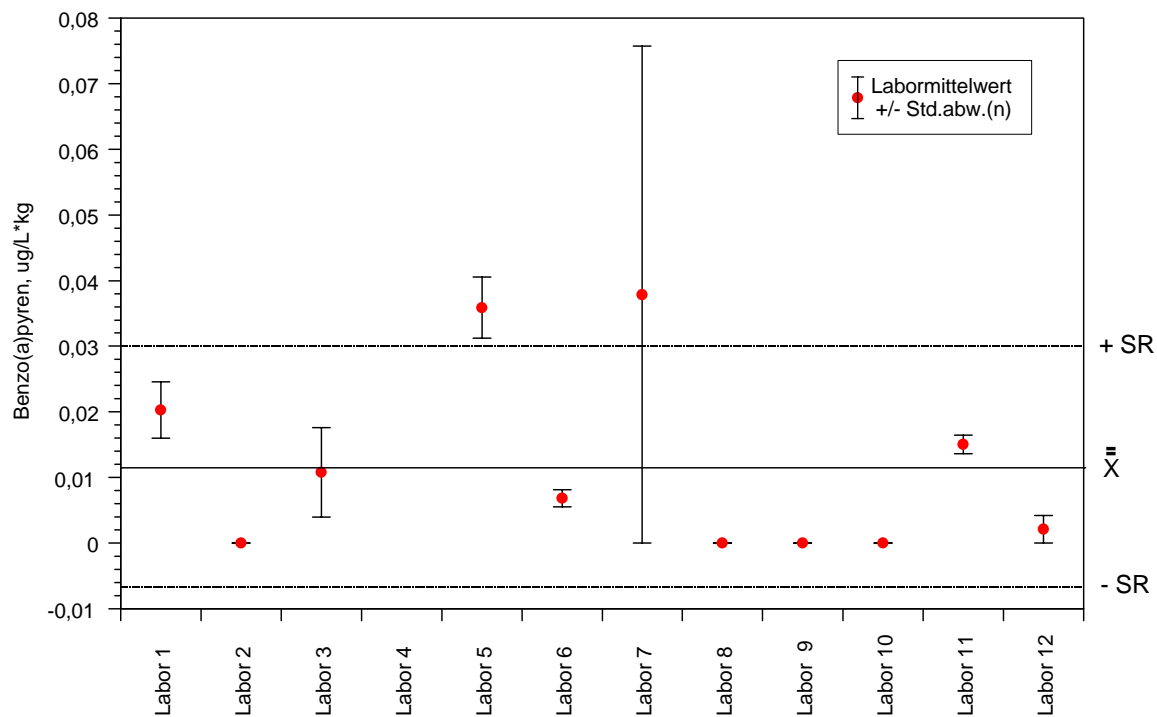
PAK A: Probenahme nach 24 h; Benzo(b)fluoranthen



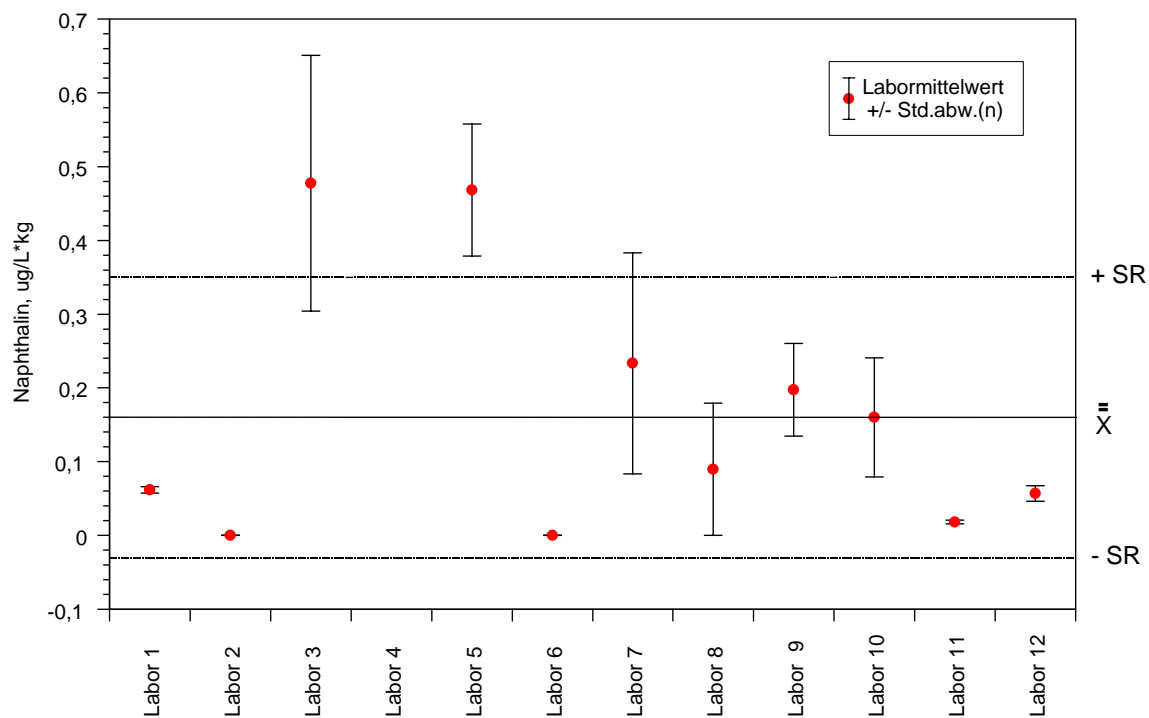
PAK A: Probenahme nach 24 h; Benzo(k)fluoranthen



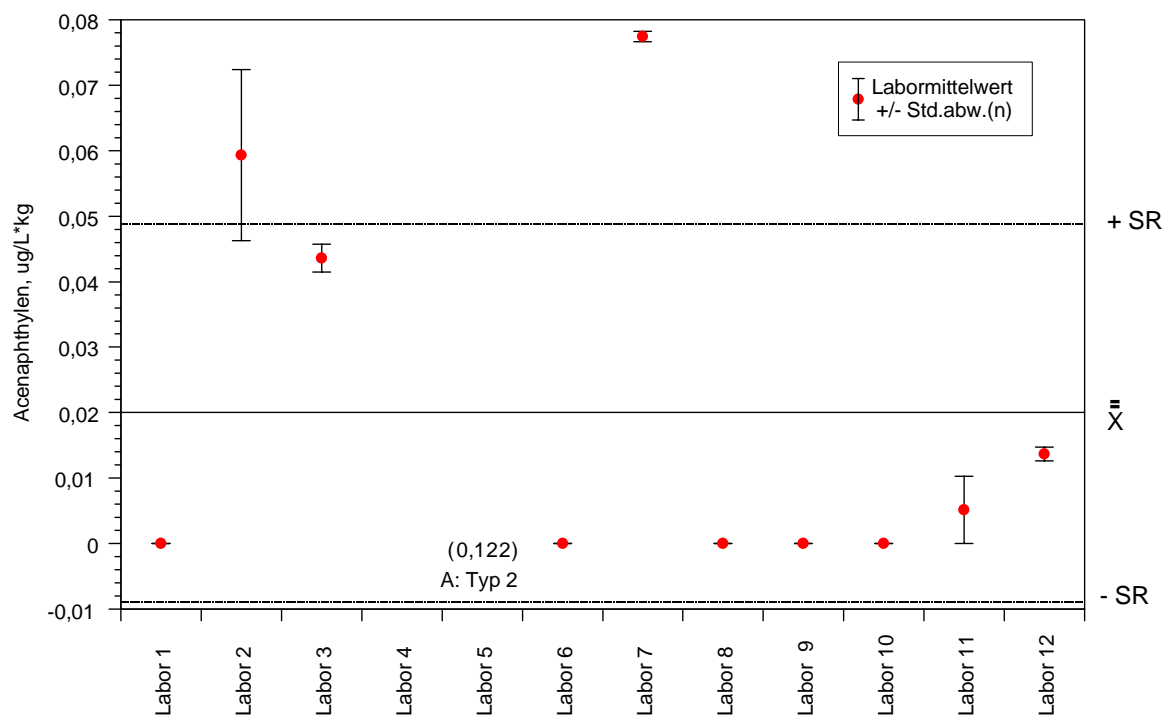
PAK A: Probenahme nach 24 h; Benzo(a)pyren



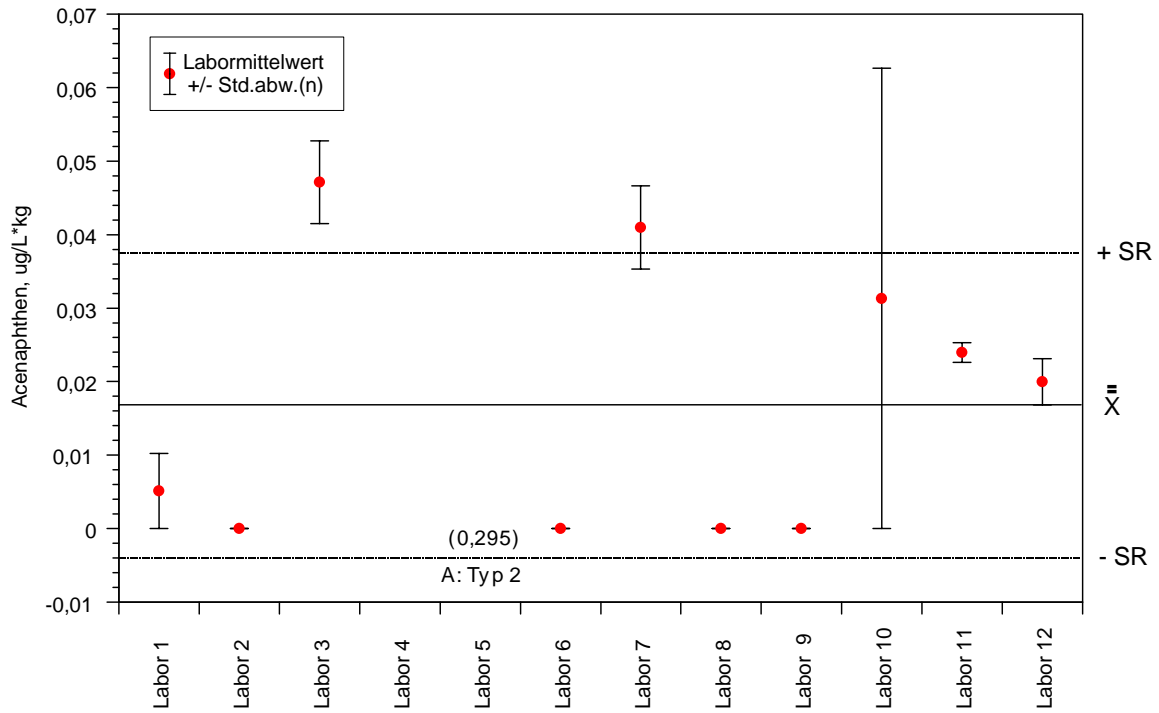
PAK A: Probenahme nach 48 h; Naphthalin



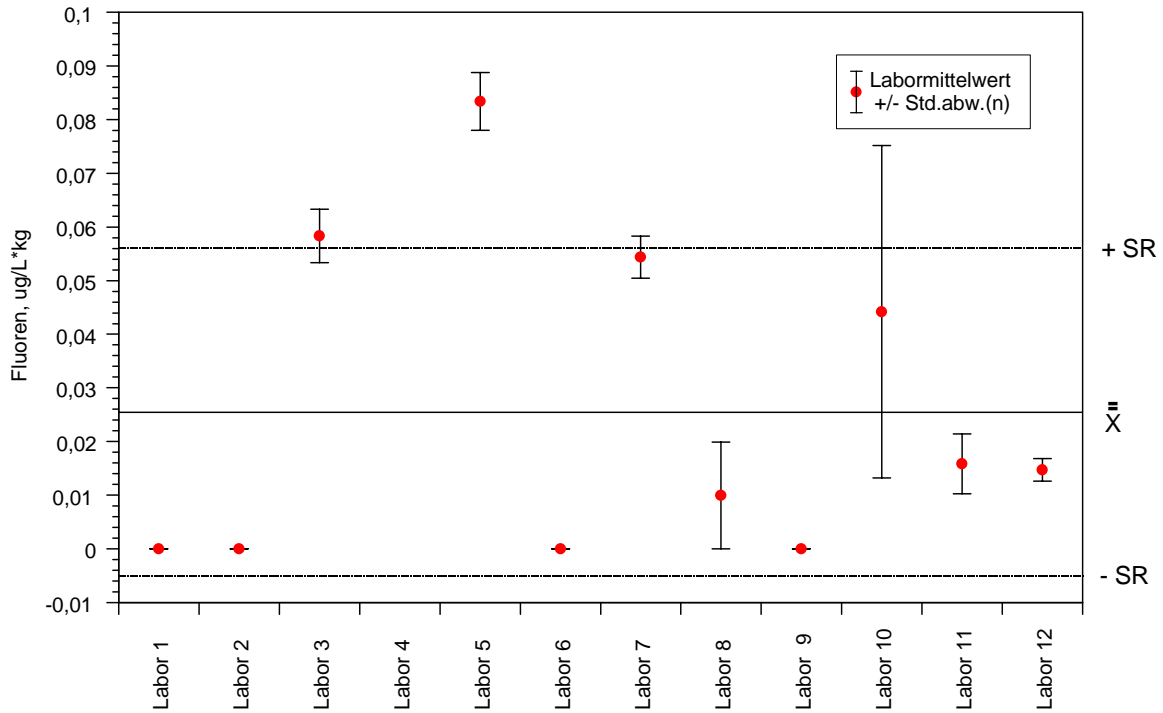
PAK A: Probenahme nach 48 h; Acenaphthylen



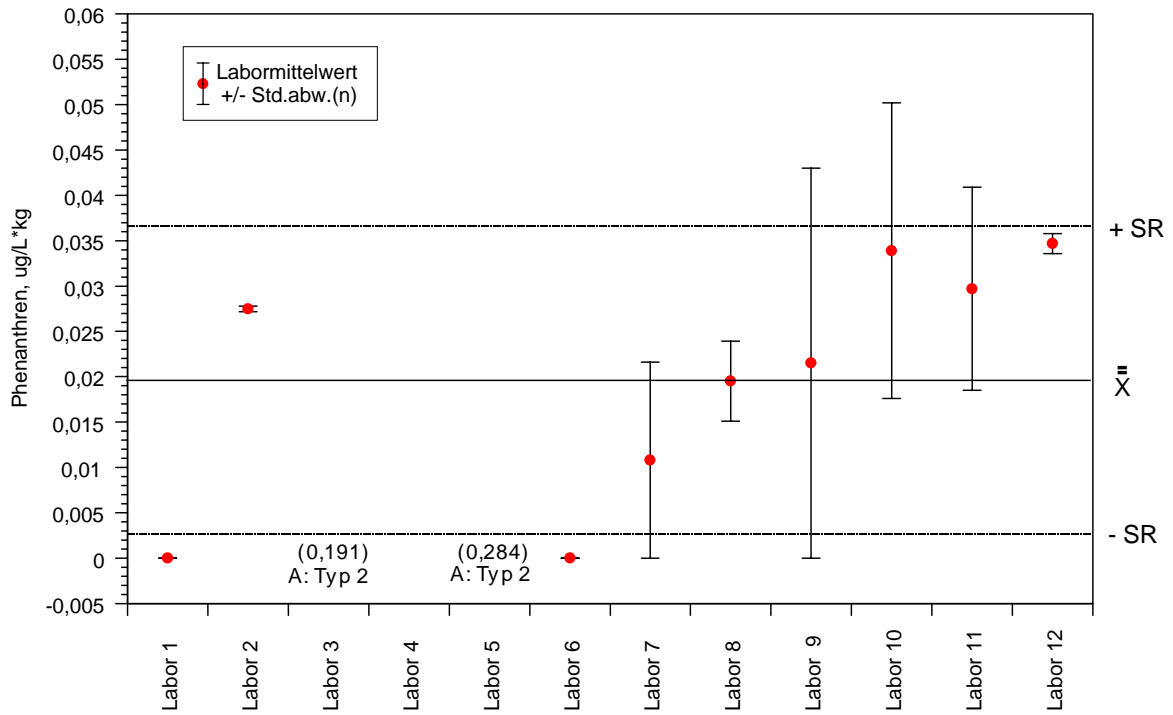
PAK A: Probenahme nach 48 h; Acenaphthen



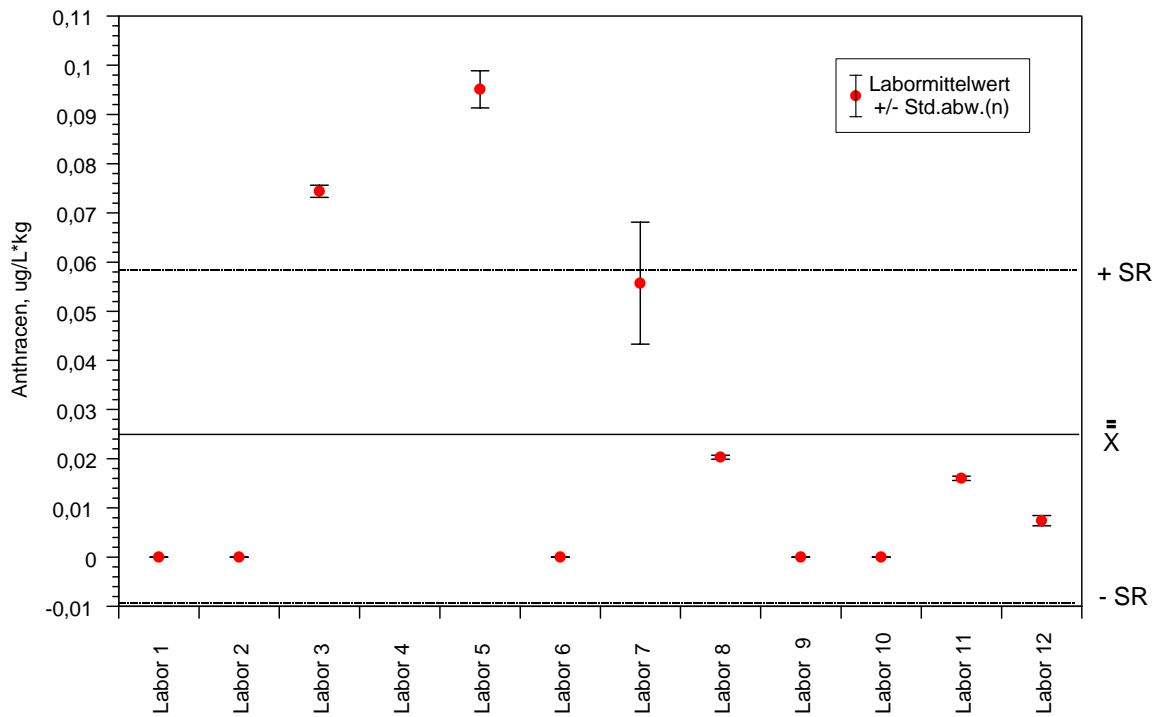
PAK A: Probenahme nach 48 h; Fluoren



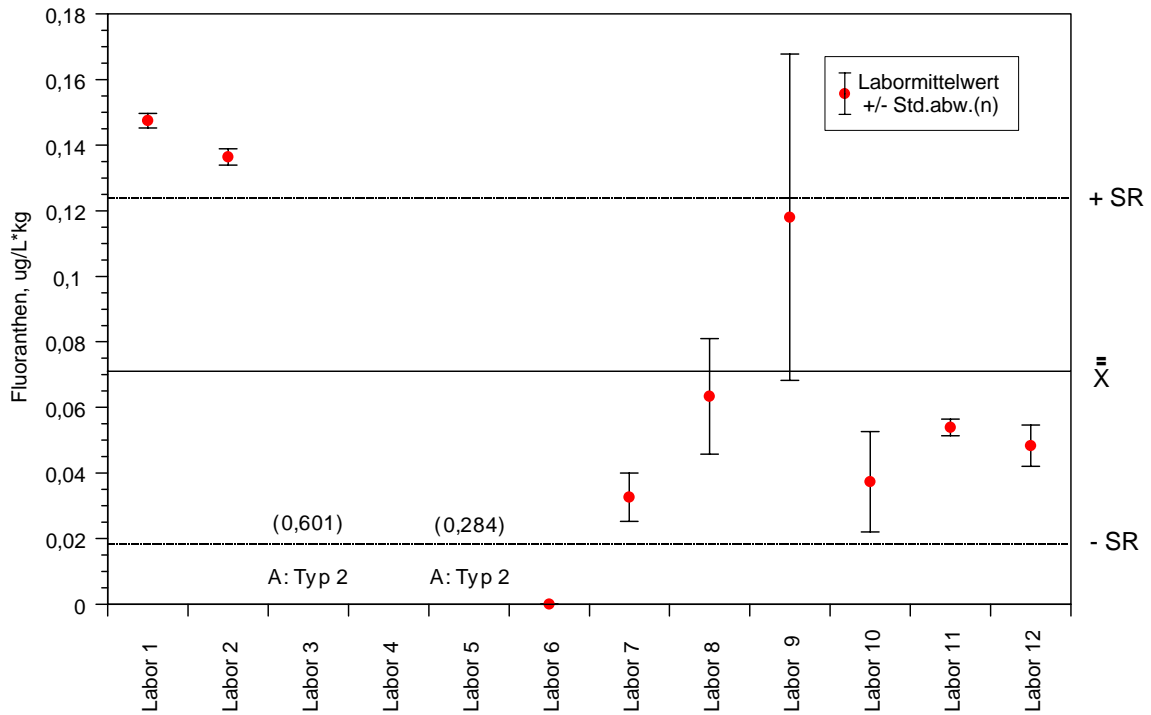
PAK A: Probenahme nach 48 h; Phenanthren



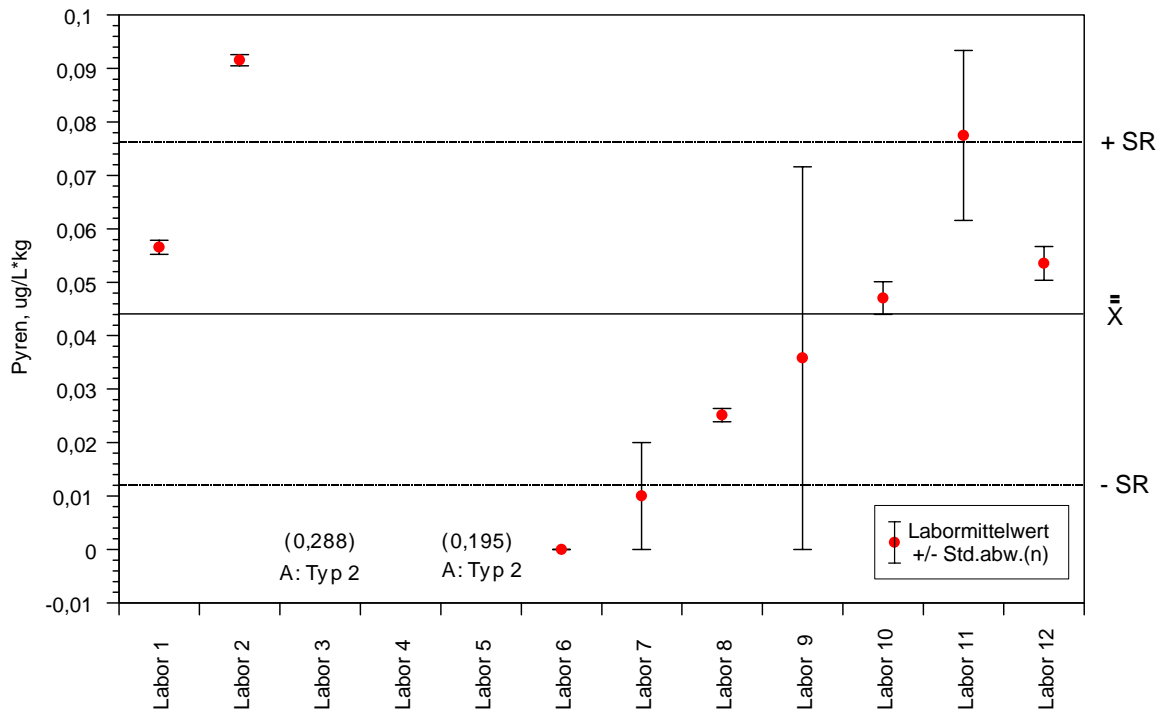
PAK A: Probenahme nach 48 h; Anthracen



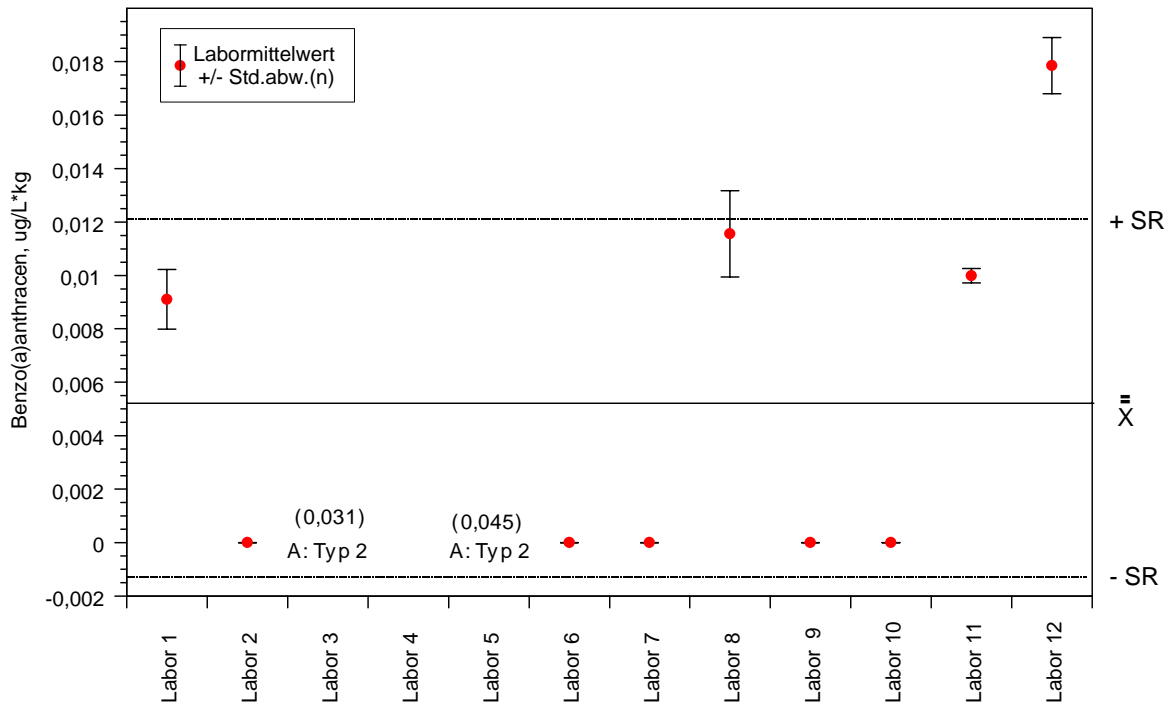
PAK A: Probenahme nach 48 h; Fluoranthen



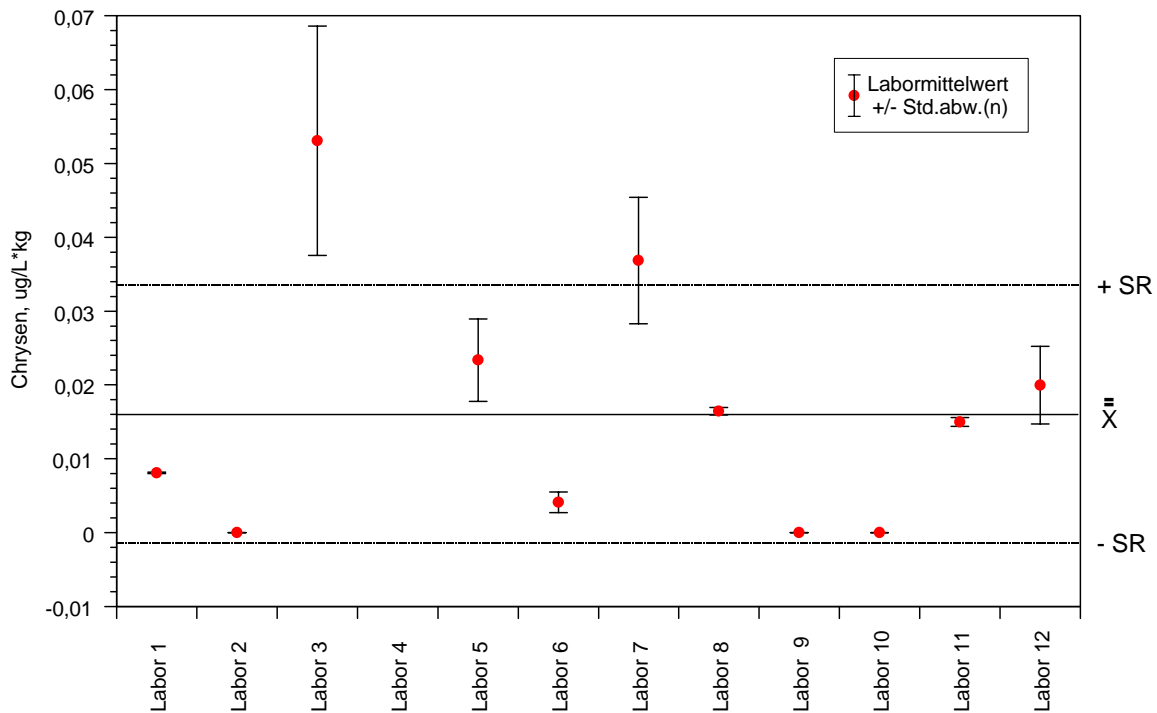
PAK A: Probenahme nach 48 h; Pyren



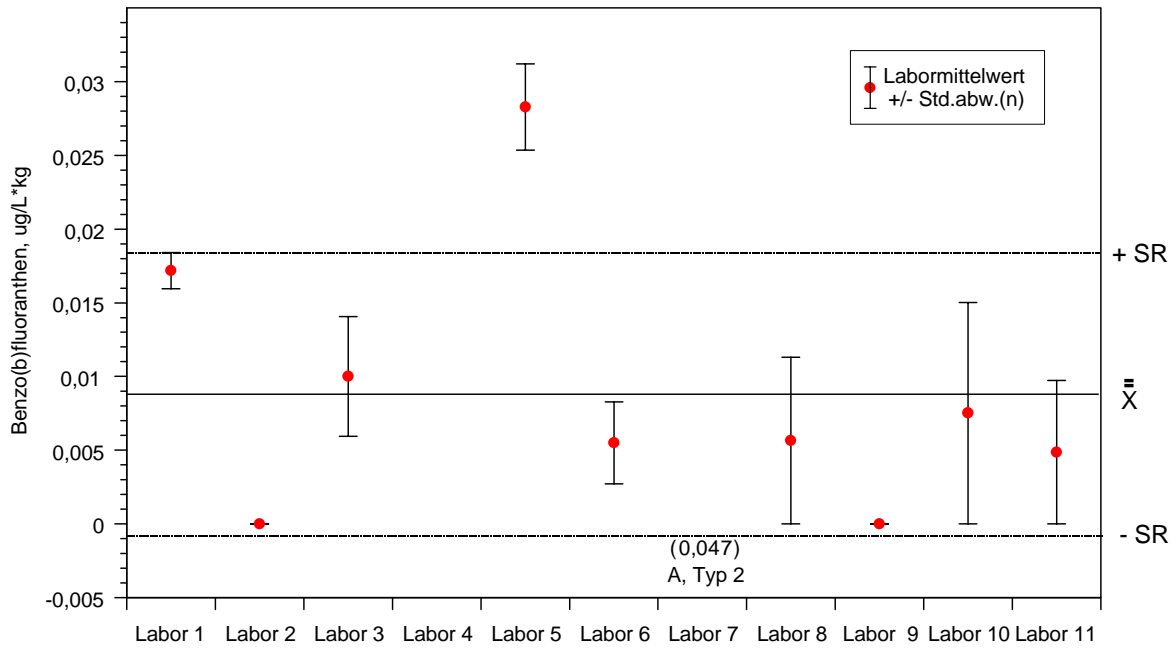
PAK A: Probenahme nach 48 h; Benzo(a)anthracen



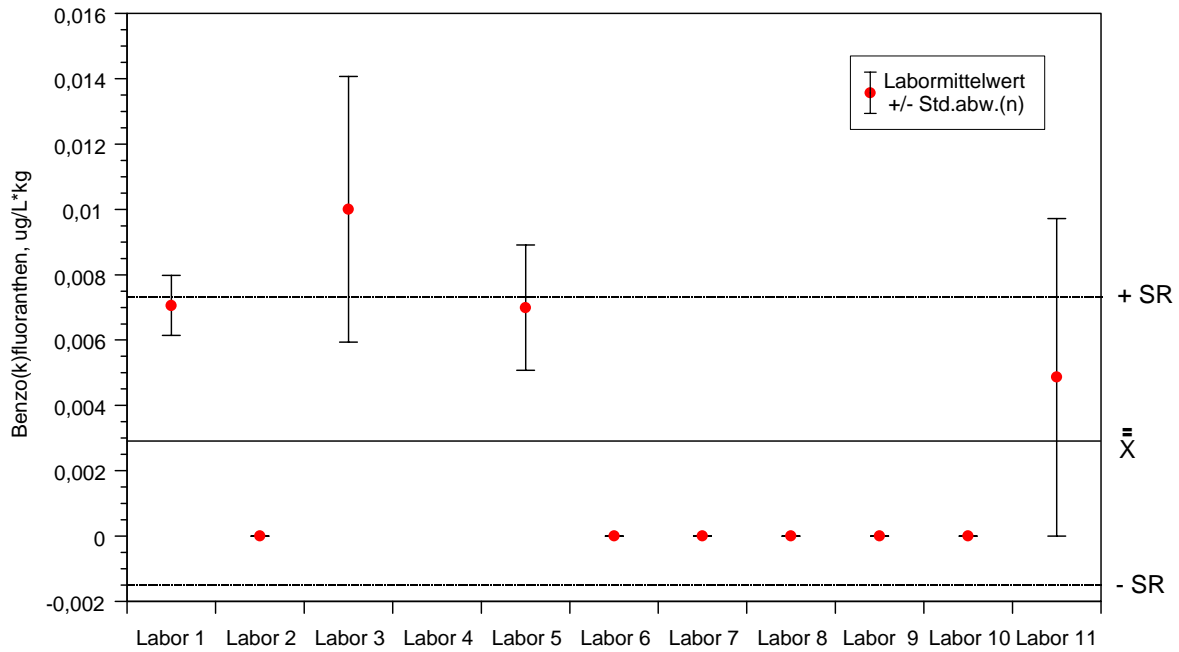
PAK A: Probenahme nach 48 h; Chrysen



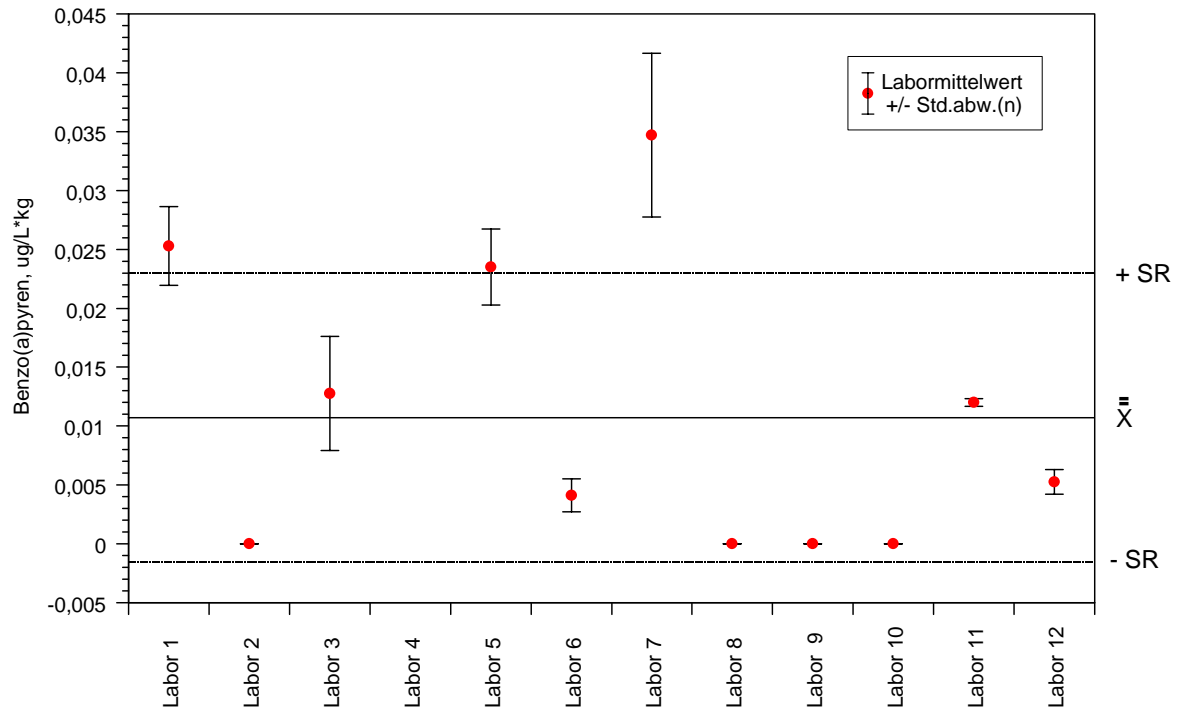
PAK A: Probenahme nach 48 h; Benzo(b)fluoranthen



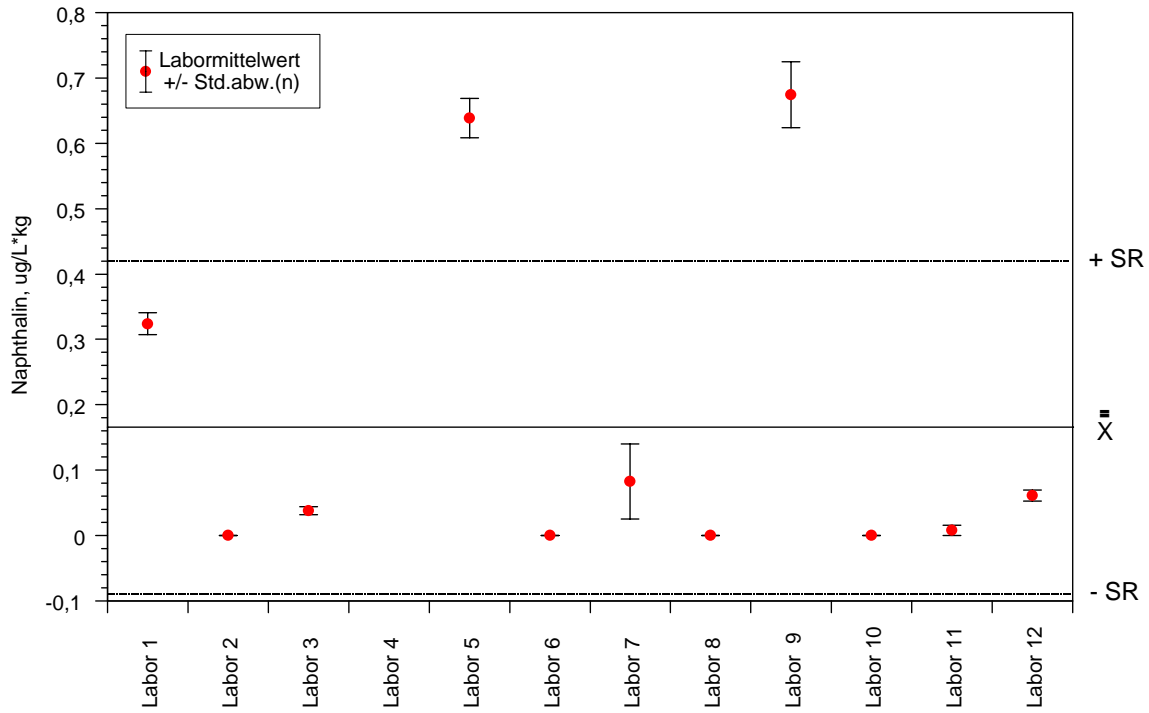
PAK A: Probenahme nach 48 h; Benzo(k)fluoranthen



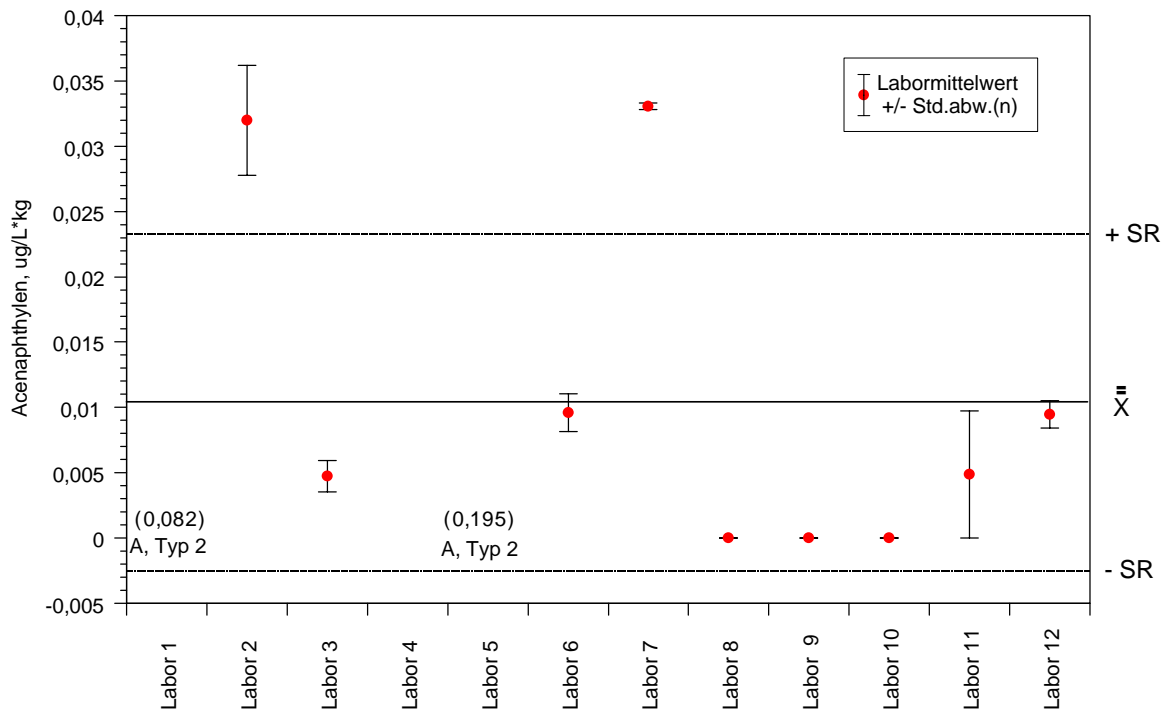
PAK A: Probenahme nach 48 h; Benzo(a)pyren



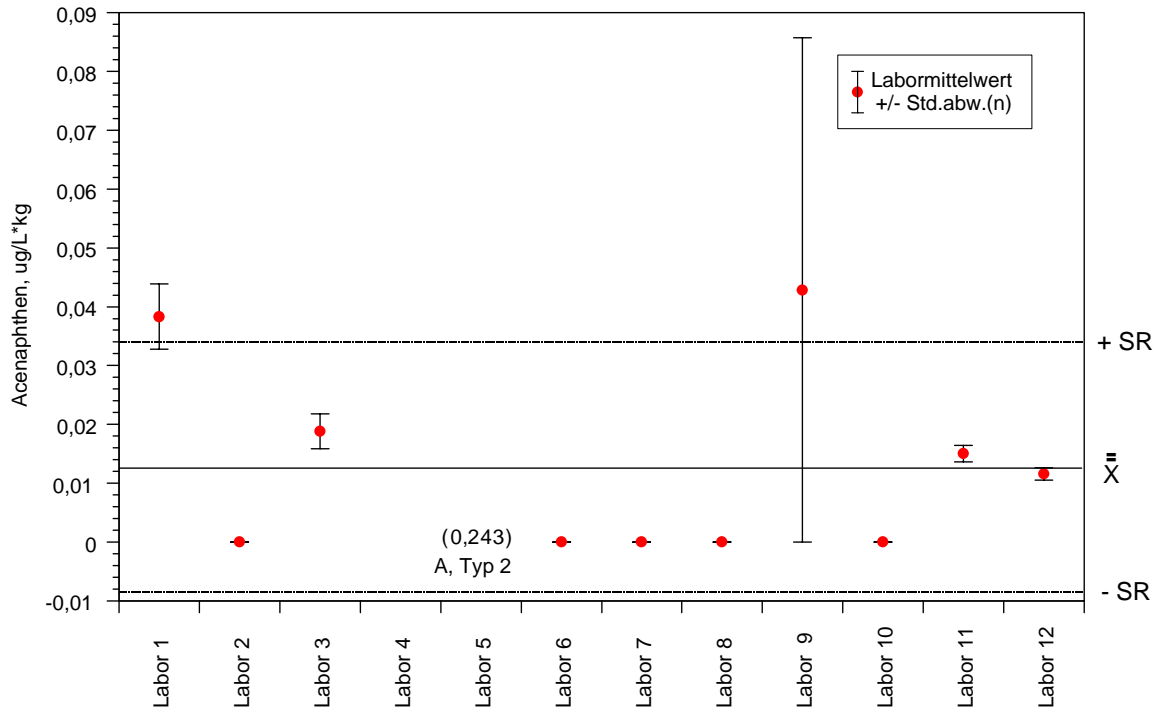
PAK A: Probenahme nach 7 Tagen; Naphthalin



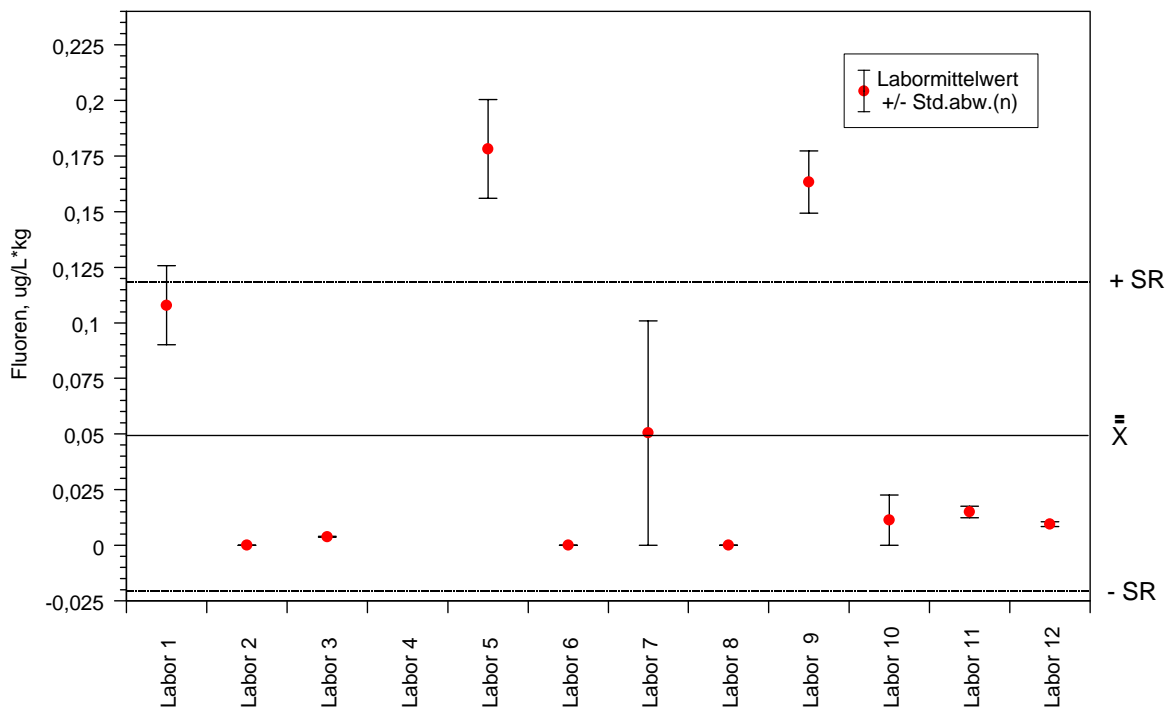
PAK A: Probenahme nach 7 Tagen; Acenaphthylen



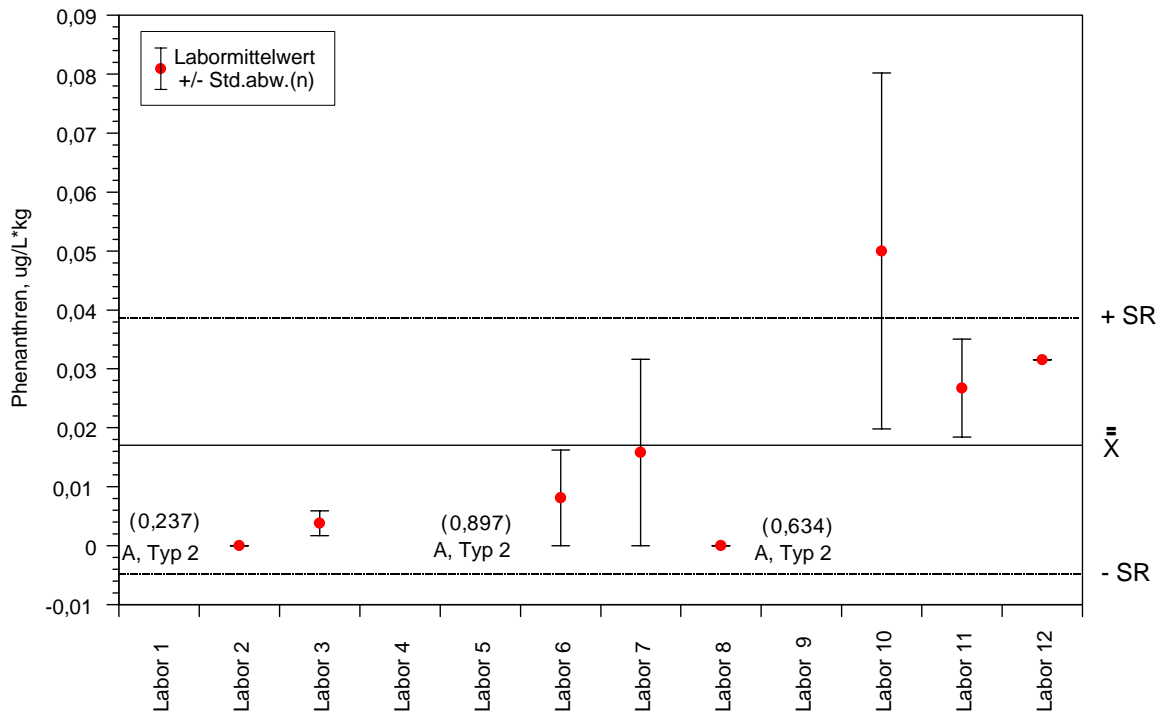
PAK A: Probenahme nach 7 Tagen, Acenaphthen



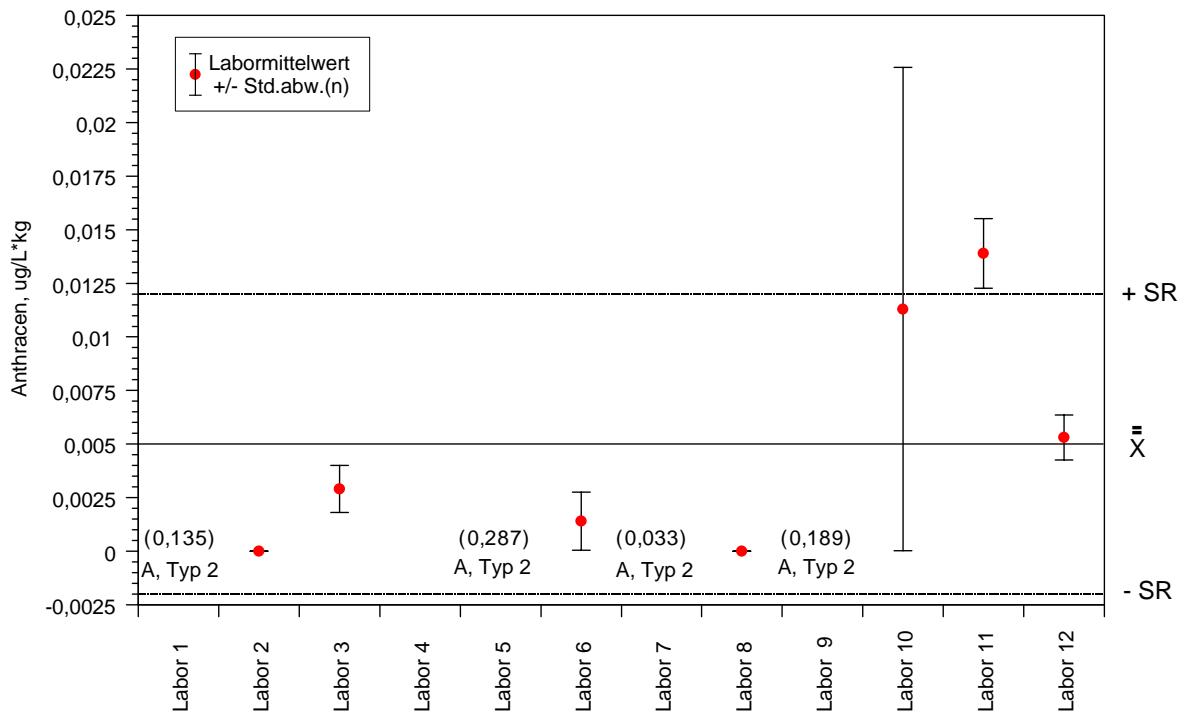
PAK A: Probenahme nach 7 Tagen; Fluoren



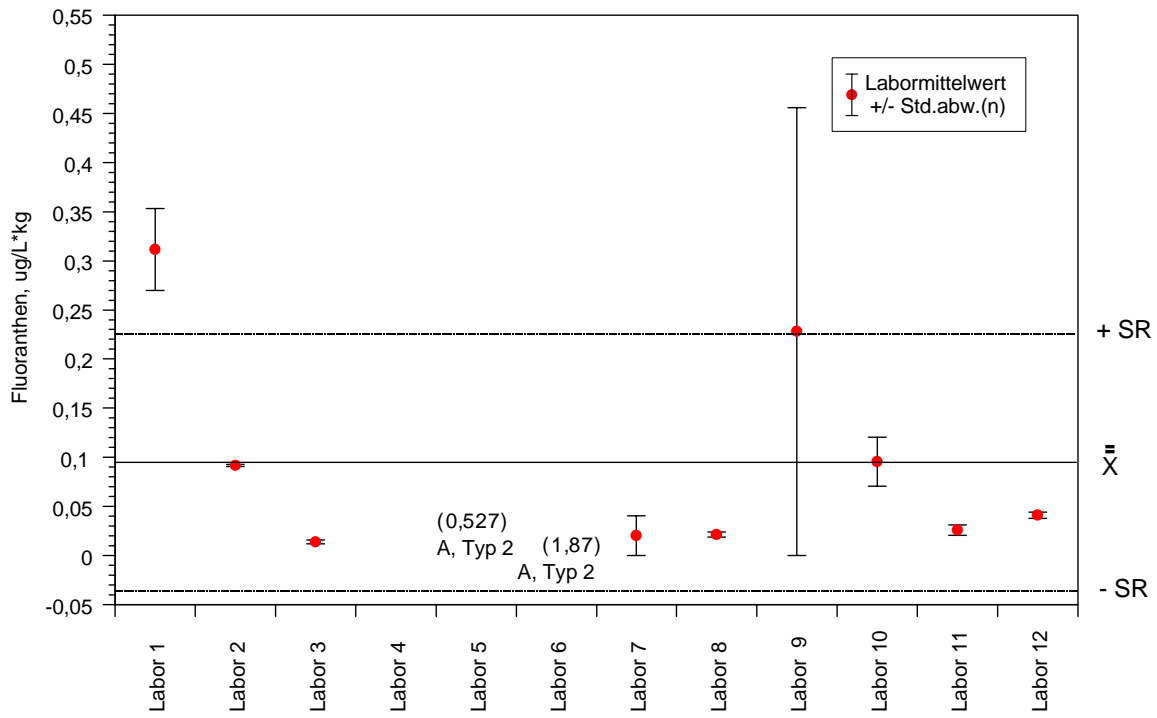
PAK A: Probenahme nach 7 Tagen; Phenanthren



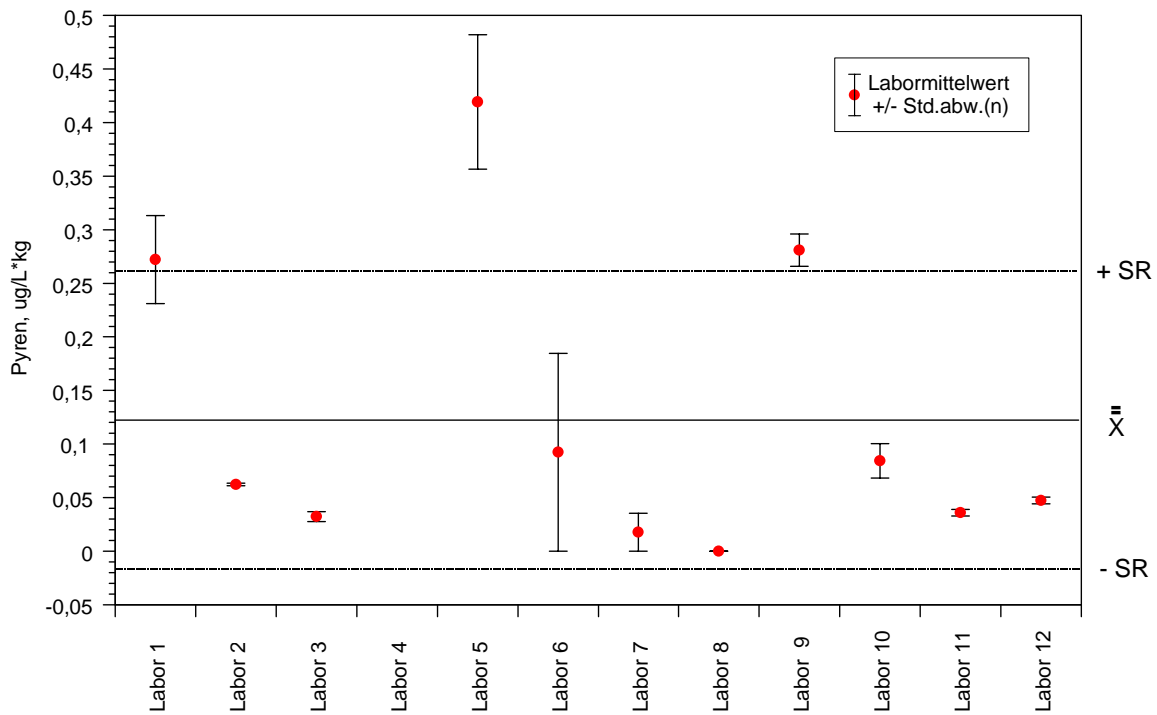
PAK A: Probenahme nach 7 Tagen; Anthracen



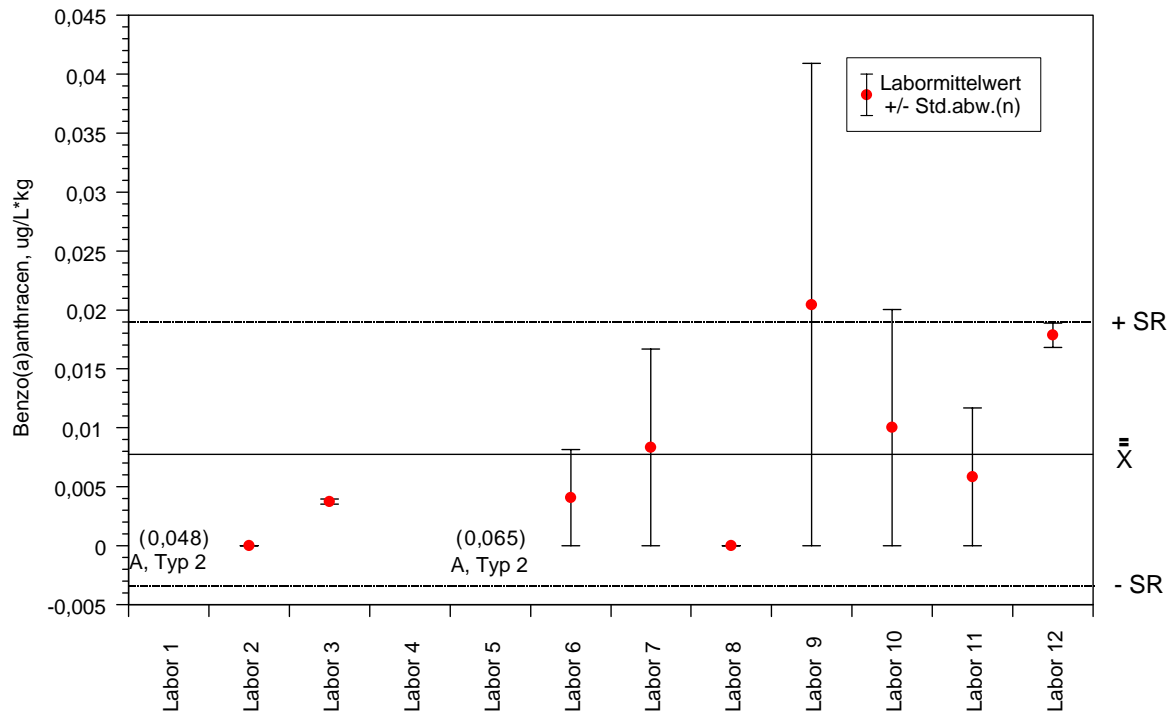
PAK A: Probenahme nach 7 Tagen; Fluoranthen



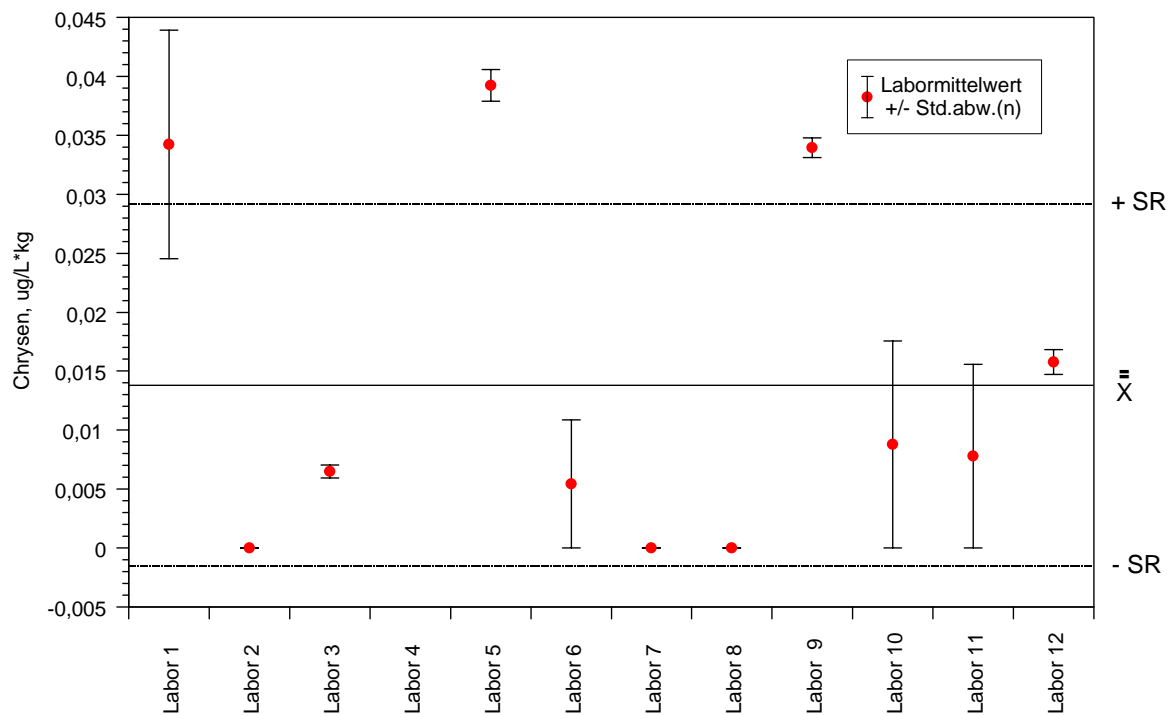
PAK A: Probenahme nach 7 Tagen; Pyren



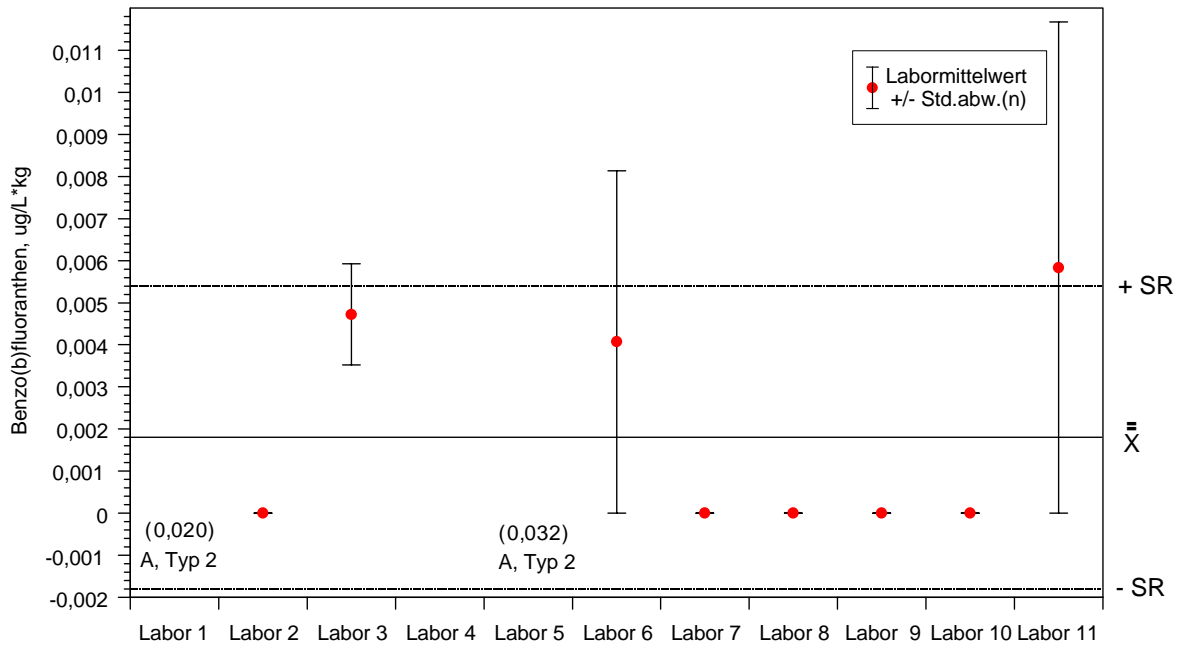
PAK A: Probenahme nach 7 Tagen; Benzo(a)anthracen



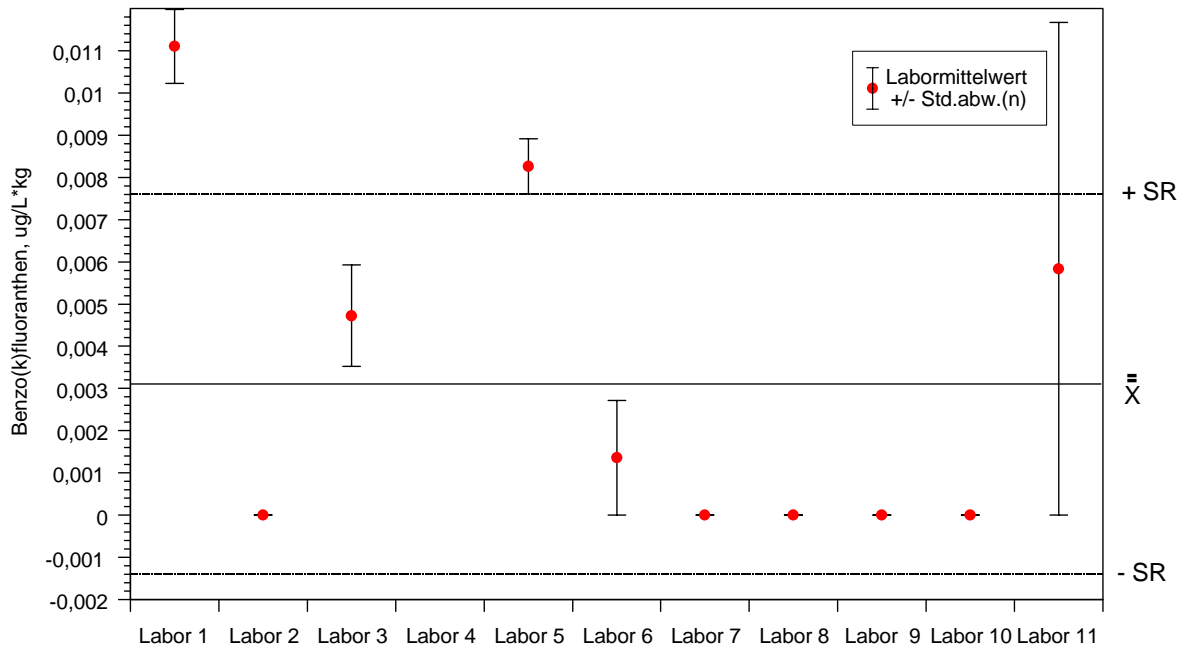
PAK A: Probenahme nach 7 Tagen; Chrysen



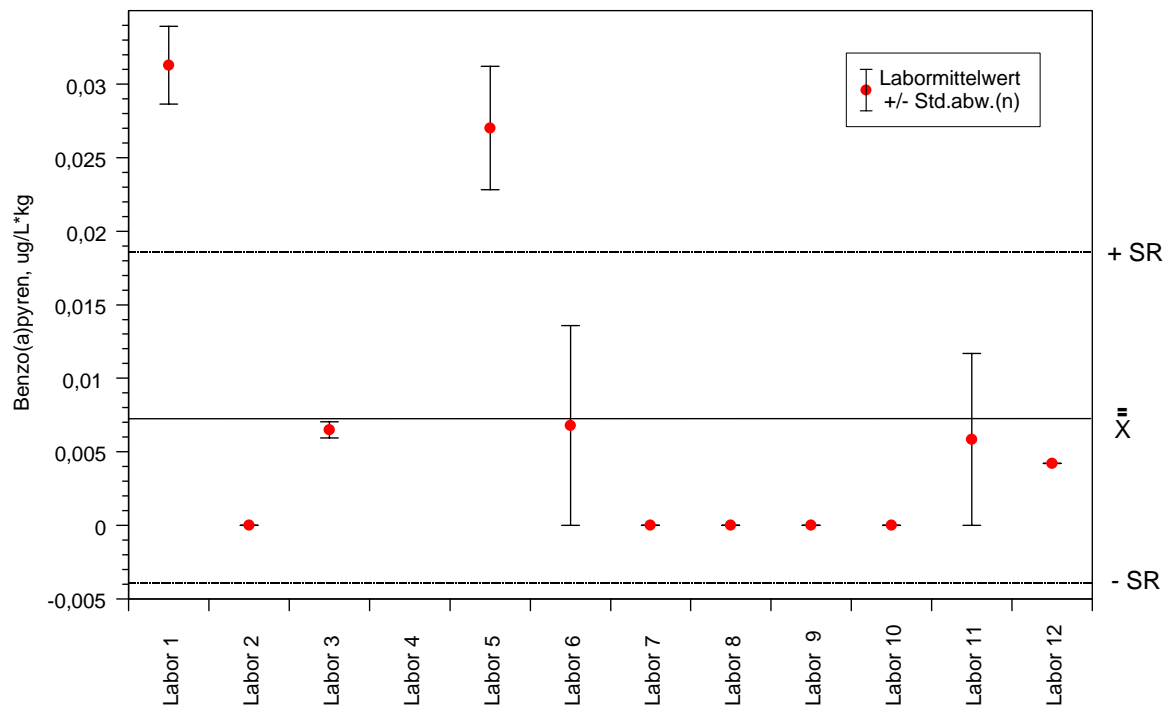
PAK A: Probenahme nach 7 Tagen; Benzo(b)fluoranthen



PAK A: Probenahme nach 7 Tagen; Benzo(k)fluoranthen

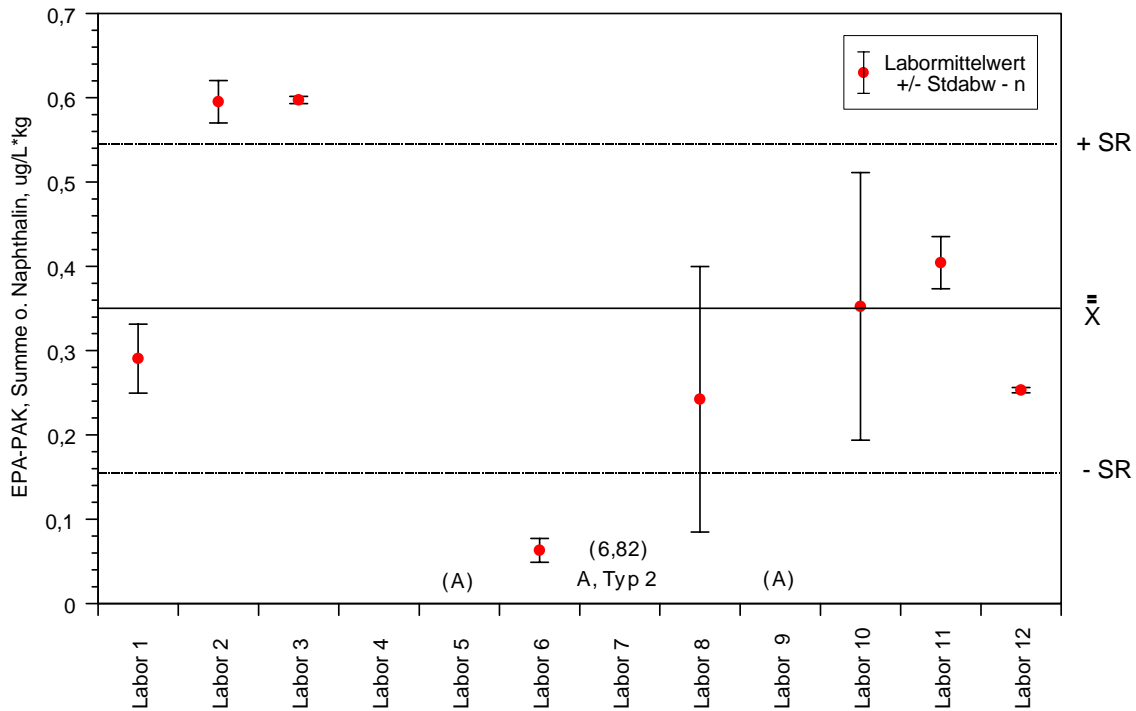


PAK A: Probenahme nach 7 Tagen; Benzo(a)pyren

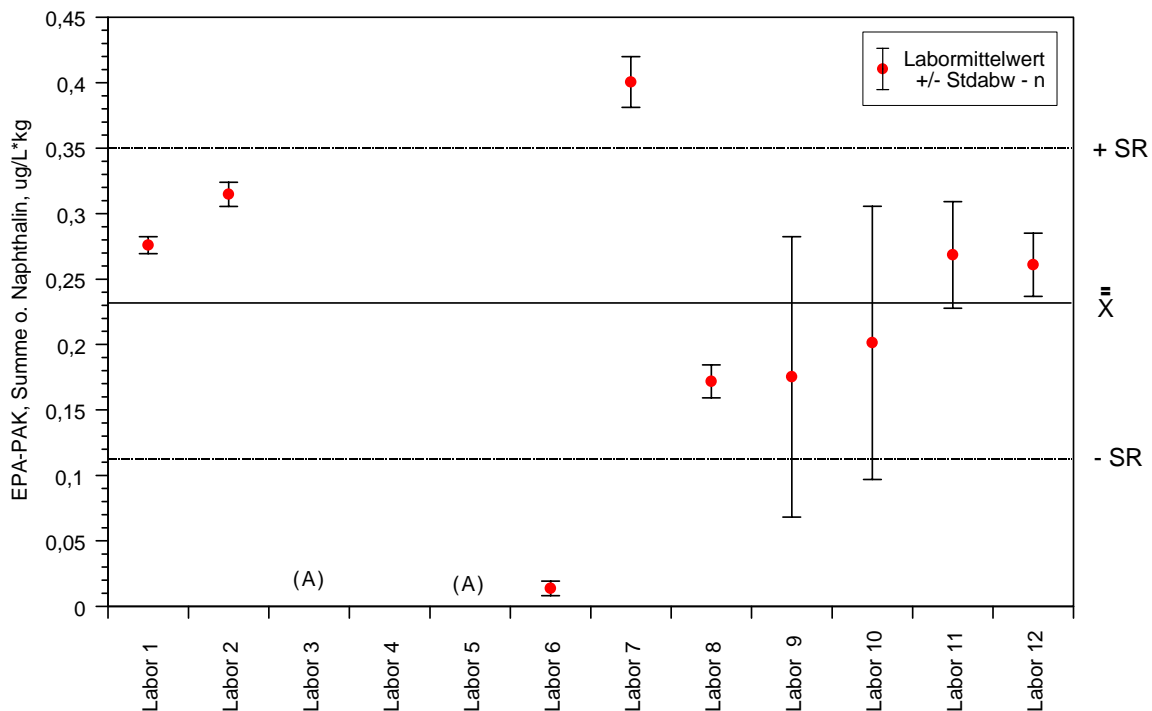


Zweite summarische Auswertung nach Ausschluß der Labore, die bei der Einzelstoffauswertung bei den Verbindungen Acenaphthylrn bis Benzo(a)pyren mehr als einen Ausreißer aufwiesen.

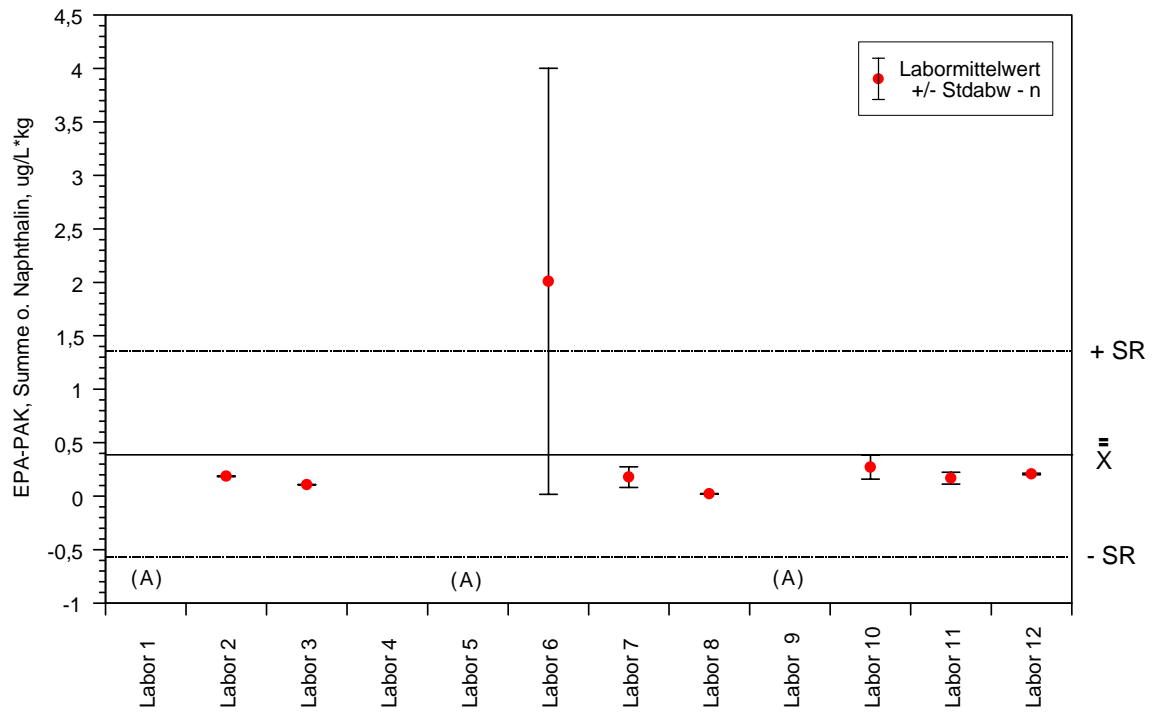
PAK A: Probenahme nach 24 h; Summe EPA-PAK ohne Naphthalin



PAK A: Probenahme nach 48 h; Summe EPA-PAK ohne Naphthalin

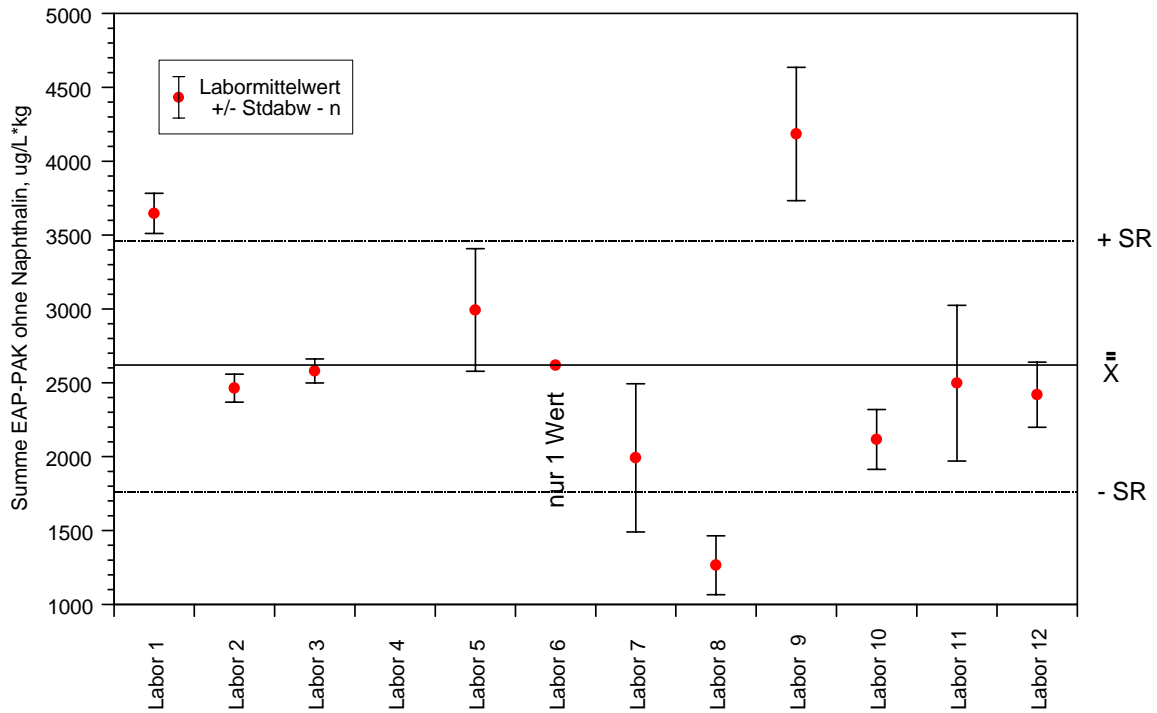


PAK A: Probenahme nach 7 Tagen; Summe EPA-PAK ohne Naphthalin

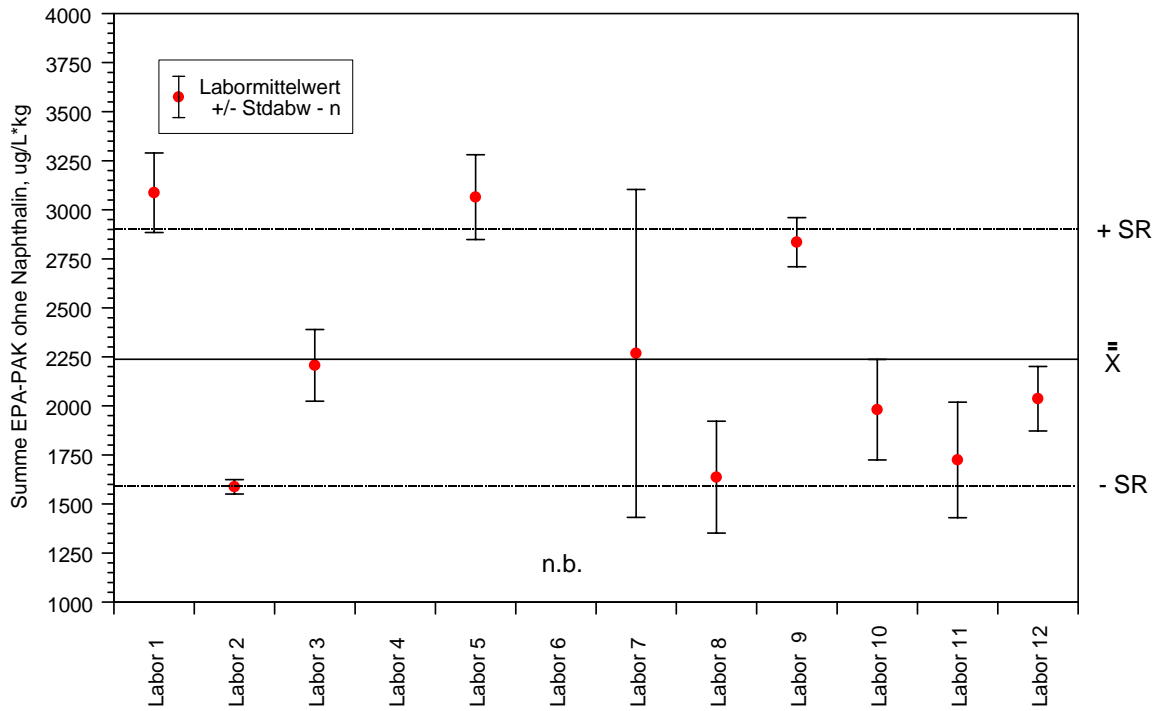


Anhang D

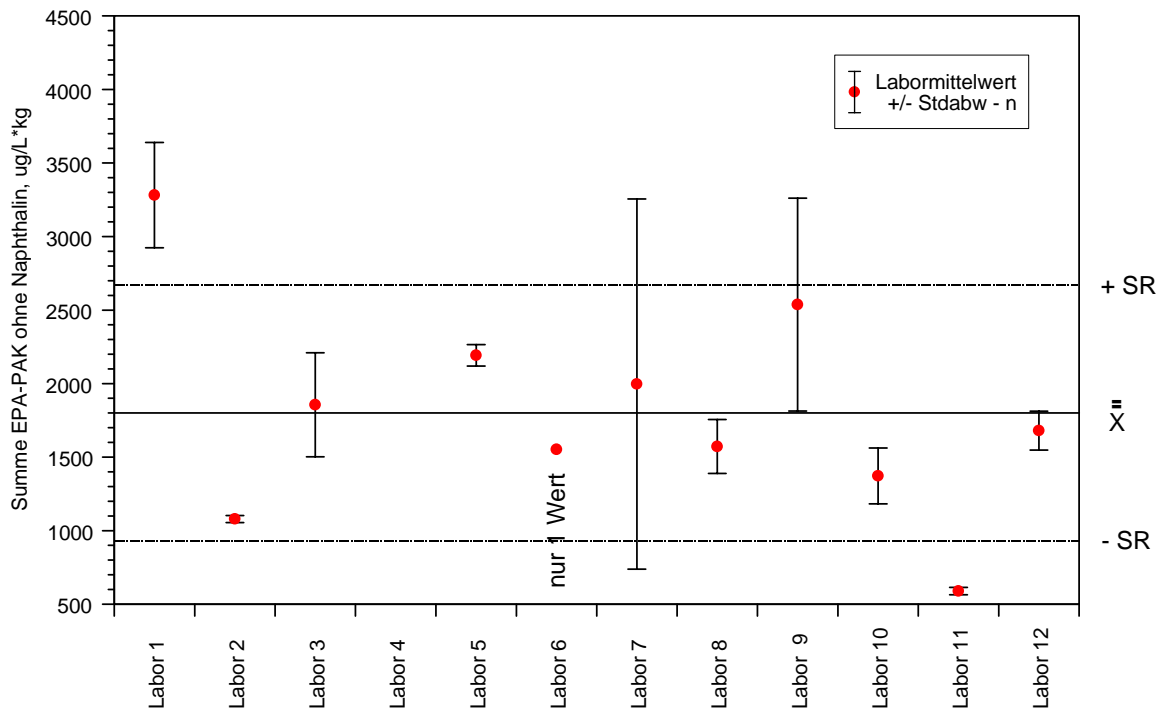
PAK B: Probenahme nach 24 h; Summe EPA-PAK ohne Naphthalin



PAK B: Probenahme nach 48 h; Summe EPA-PAK ohne Naphthalin



PAK B: Probenahme nach 7 Tagen; Summe EPA-PAK ohne Naphthalin



PAK-B: Probenahme, 24 h nach Versuchsbeginn

Tabelle D1: Statistisch ermittelte Endkennndaten

Verbindung	m	Naphthalin	Acenaphthylen	Acenaphthen	Fluoren	Phenanthren	Anthracen	Fluoranthen	Pyren
Anzahl der ausreißerfreien Analysenwerte	N	15	19	21	21	21	19	21	21
Anzahl der Laboratorien	L	8	10	11	11	11	10	11	11
Anzahl der Ausreißerwerte	NA	6	2	0	0	0	2	0	0
Gesamtmittelwert, µg/L*kg TS		685,7	887,9	373,2	555,2	414,2	83,7	95,7	57,4
Vergleichsstandardabweichung, µg/L*kg TS	SR	422,2	271,0	123,9	169,4	185,4	23,4	43,2	26,9
Vergleichsvariationskoeffizient, %	VR	61,6	30,5	33,2	30,5	44,8	28,0	45,1	46,9
Wiederholstandardabweichung, µg/L*kg TS	SI	271,1	131,1	49,3	63,8	38,2	7,90	11,68	5,05
Wiederholvariationskoeffizient %	VI	39,5	14,8	13,2	11,5	9,2	9,4	12,2	8,8
Ausreißerlaboratorien		9, 12, 1 Typ 2	9 Typ 2	-	-	-	7 Typ 2	-	-

Labor 6 lieferte aufgrund von Eluatverlusten je Verbindung nur einen Wert

PAK-B: Probenahme, 24 h nach Versuchsbeginn

Tabelle D2: Statistisch ermittelte Endkennndaten

Verbindung	m	Benzo(a)anthracen	Chrysen	Benzo(b)fluoranthen	Benzo(k)fluoranthen	Benzo(a)pyren	Dibenzo(a,h)anthracen	Benzo(g,h,i)perylen	Indeno(1,2,3-c,d)pyren
Anzahl der ausreißerfreien Analysenwerte	N	19	19	19	19	21	21	17	19
Anzahl der Laboratorien	L	10	10	10	10	11	11	9	10
Anzahl der Ausreißerwerte	NA	2	2	0	0	0	0	4	2
Gesamtmittelwert, µg/L*kg TS		5,23	3,89	1,29	0,953	1,29	0,168	0,163	0,207
Vergleichsstandardabweichung, µg/L*kg TS	SR	2,498	1,857	0,975	0,803	0,902	0,175	0,136	0,177
Vergleichsvariationskoeffizient, %	VR	47,8	47,7	75,6	84,3	69,9	104	83,4	85,5
Wiederholstandardabweichung, µg/L*kg TS	SI	0,831	0,6500	0,478	0,283	0,4254	0,0570	0,0278	0,0380
Wiederholvariationskoeffizient %	VI	15,9	16,7	37,1	29,7	33,0	33,9	16,6	18,4
Ausreißerlaboratorien		2	2	-	-	-	-	6, 7	7
		Typ 2	Typ 2					Typ 2	

Benzo(b)fluoranthen, Benzo(k)fluoranthen: Labor 12 lieferte nur die Konzentrationssumme der beiden Verbindungen
 Labor 6 lieferte aufgrund von Eluatverlusten je Verbindung nur einen Wert

PAK-B: Probenahme, 48 h nach Versuchsbeginn

Tabelle D3: Statistisch ermittelte Endkennndaten

Verbindung	m	Naphthalin	Acenaphthylen	Acenaphthen	Fluoren	Phenanthren	Anthracen	Fluoranthen	Pyren
Anzahl der ausreißerfreien Analysenwerte	N	18	20	20	20	20	18	20	20
Anzahl der Laboratorien	L	9	10	10	10	10	9	10	10
Anzahl der Ausreißerwerte	NA	2	0	0	0	0	2	0	0
Gesamtmittelwert, µg/L*kg TS		880,3	763,2	336,8	506,0	383,4	78,2	84,93	50,33
Vergleichsstandardabweichung, µg/L*kg TS	SR	855,4	235,3	117,2	160,5	192,8	25,4	25,96	13,65
Vergleichsvariationskoeffizient, %	VR	97,2	30,8	34,8	31,7	50,3	32,5	30,6	27,1
Wiederholstandardabweichung, µg/L*kg TS	SI	274,6	158,0	58,2	68,0	41,5	7,06	7,20	5,61
Wiederholvariationskoeffizient %	VI	31,2	20,7	17,3	13,4	10,8	9,0	8,5	11,1
Ausreißerlaboratorien		9	-	-	-	-	7	-	-
		Typ 2					Typ 2		

Labor 6 lieferte aufgrund von Eluatverlusten keine Werte

PAK-B: Probenahme, 48 h nach Versuchsbeginn

Tabelle D4: Statistisch ermittelte Endkennndaten

Verbindung	m	Benzo(a)anthracen	Chrysen	Benzo(b)fluoranthen	Benzo(k)fluoranthen	Benzo(a)pyren	Dibenzo(a,h)anthracen	Benzo(g,h,i)perylen	Indeno(1,2,3-c,d)pyren
Anzahl der ausreißerfreien Analysenwerte	N	20	20	18	18	20	20	18	18
Anzahl der Laboratorien	L	10	10	9	9	10	10	9	9
Anzahl der Ausreißerwerte	NA	0	0	0	0	0	0	2	2
Gesamtmittelwert, µg/L*kg TS		5,17	3,53	0,880	0,635	0,846	0,0838	0,0745	0,1107
Vergleichsstandardabweichung, µg/L*kg TS	SR	2,63	1,74	0,667	0,473	0,585	0,0855	0,0883	0,0995
Vergleichsvariationskoeffizient, %	VR	50,9	49,3	75,8	74,4	69,1	102	119	89,9
Wiederholstandardabweichung, µg/L*kg TS	SI	0,508	0,351	0,108	0,052	0,128	0,0196	0,0277	0,0281
Wiederholvariationskoeffizient %	VI	9,8	9,9	12,2	8,3	15,1	23,4	37,2	25,4
Ausreißerlaboratorien		-	-	-	-	-	-	7 Typ 2	7 Typ 2

Benzo(b)fluoranthen, Benzo(k)fluoranthen: Labor 12 lieferte nur die Konzentrationssumme der beiden Verbindungen
Labor 6 lieferte aufgrund von Eluatverlusten keine Werte

PAK-B: Probenahme, 7 Tage nach Versuchsbeginn

Tabelle D5: Statistisch ermittelte Endkennndaten

Verbindung	m	Naphthalin	Acenaphthylen	Acenaphthen	Fluoren	Phenanthren	Anthracen	Fluoranthen	Pyren
Anzahl der ausreißerfreien Analysenwerte	N	21	21	21	19	21	19	21	21
Anzahl der Laboratorien	L	11	11	11	10	11	10	11	11
Anzahl der Ausreißerwerte	NA	0	0	0	2	0	2	0	0
Gesamtmittelwert, µg/L*kg TS		1108,6	577,4	256,5	355,2	343,2	70,23	77,04	50,92
Vergleichsstandardabweichung, µg/L*kg TS	SR	1247,5	296,3	127,5	160,1	229,3	31,99	27,95	19,69
Vergleichsvariationskoeffizient, %	VR	113	51,3	49,7	45,1	66,8	45,6	36,3	38,7
Wiederholstandardabweichung, µg/L*kg TS	SI	441,2	176,0	88,5	109,9	61,3	9,46	15,48	10,75
Wiederholvariationskoeffizient %	VI	39,8	30,5	34,5	30,9	17,9	13,5	20,1	21,1
Ausreißerlaboratorien		-	-	-	1 Typ 2	-	7 Typ 2	-	-

Labor 6 lieferte aufgrund von Eluatverlusten je Verbindung nur einen Wert

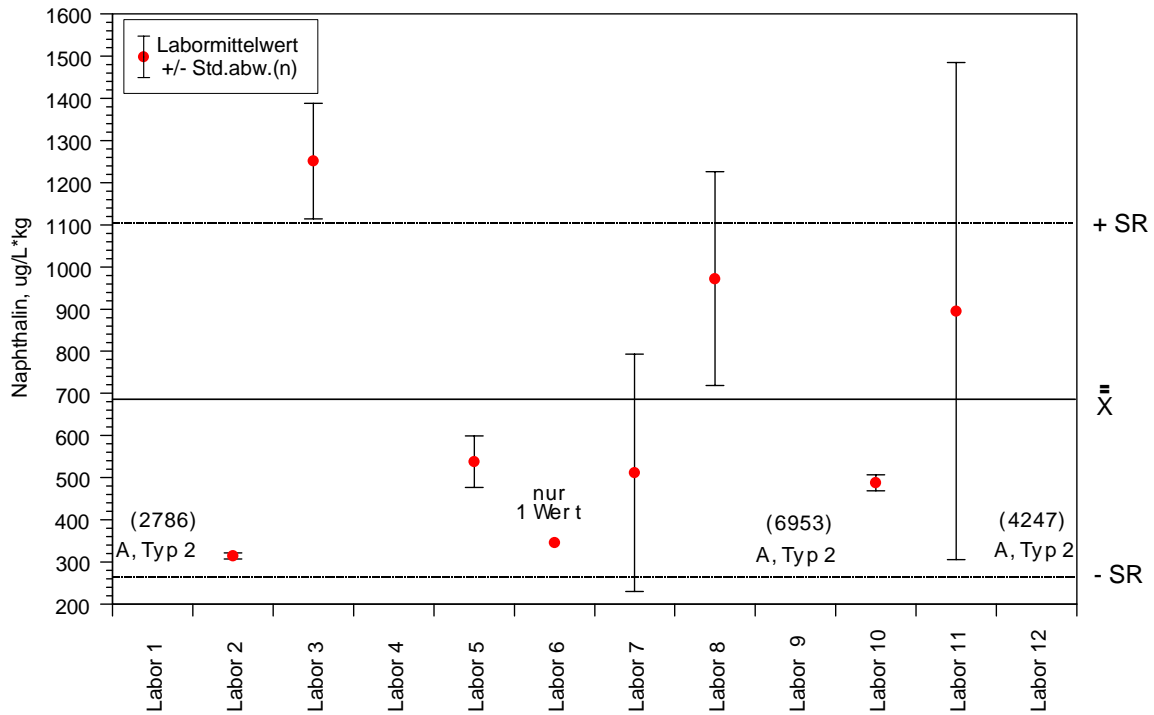
PAK-B: Probenahme, 7 Tage nach Versuchsbeginn

Tabelle D6: Statistisch ermittelte Endkennndaten

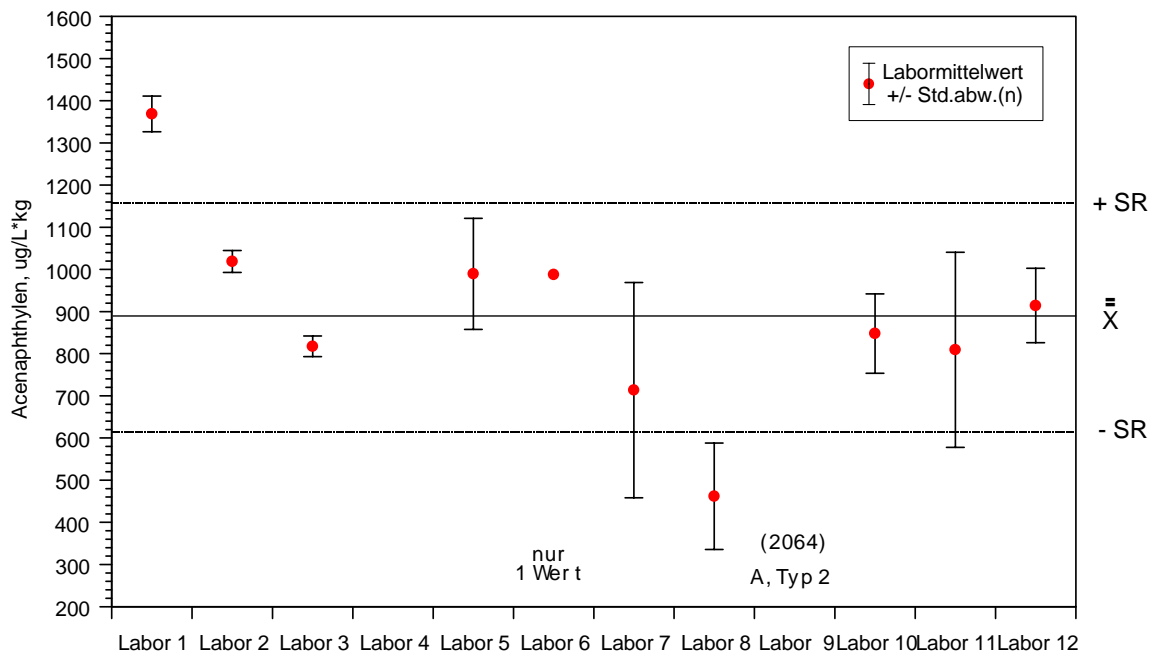
Verbindung	m	Benzo(a)anthracen	Chrysen	Benzo(b)fluoranthen	Benzo(k)fluoranthen	Benzo(a)pyren	Dibenzo(a,h)anthracen	Benzo(g,h,i)perylen	Indeno(1,2,3-c,d)pyren
Anzahl der ausreißerfreien Analysenwerte	N	21	21	17	17	19	17	16	20
Anzahl der Laboratorien	L	11	11	9	9	10	9	8	10
Anzahl der Ausreißerwerte	NA	0	0	2	2	2	4	5	1
Gesamtmittelwert, µg/L*kg TS		4,178	3,145	0,6152	0,3903	0,5278	0,0611	0,0348	0,1677
Vergleichsstandardabweichung, µg/L*kg TS	SR	2,101	1,512	0,4842	0,3482	0,4200	0,0656	0,0355	0,2038
Vergleichsvariationskoeffizient, %	VR	50,3	48,1	78,7	89,2	79,6	107	102	122
Wiederholstandardabweichung, µg/L*kg TS	SI	0,766	0,644	0,1428	0,0924	0,1393	0,0179	0,0167	0,0854
Wiederholvariationskoeffizient %	VI	18,3	20,5	23,2	23,7	26,4	29,3	48,0	50,9
Ausreißerlaboratorien		-	-	2	2	2	5, 2	7, 6, 5	6
				Typ 2	Typ 2	Typ 2	Typ 2	Typ 2	Typ 2

Benzo(b)fluoranthen, Benzo(k)fluoranthen: Labor 12 lieferte nur die Konzentrationssumme der beiden Verbindungen
 Labor 6 lieferte aufgrund von Eluatverlusten je Verbindung nur einen Wert

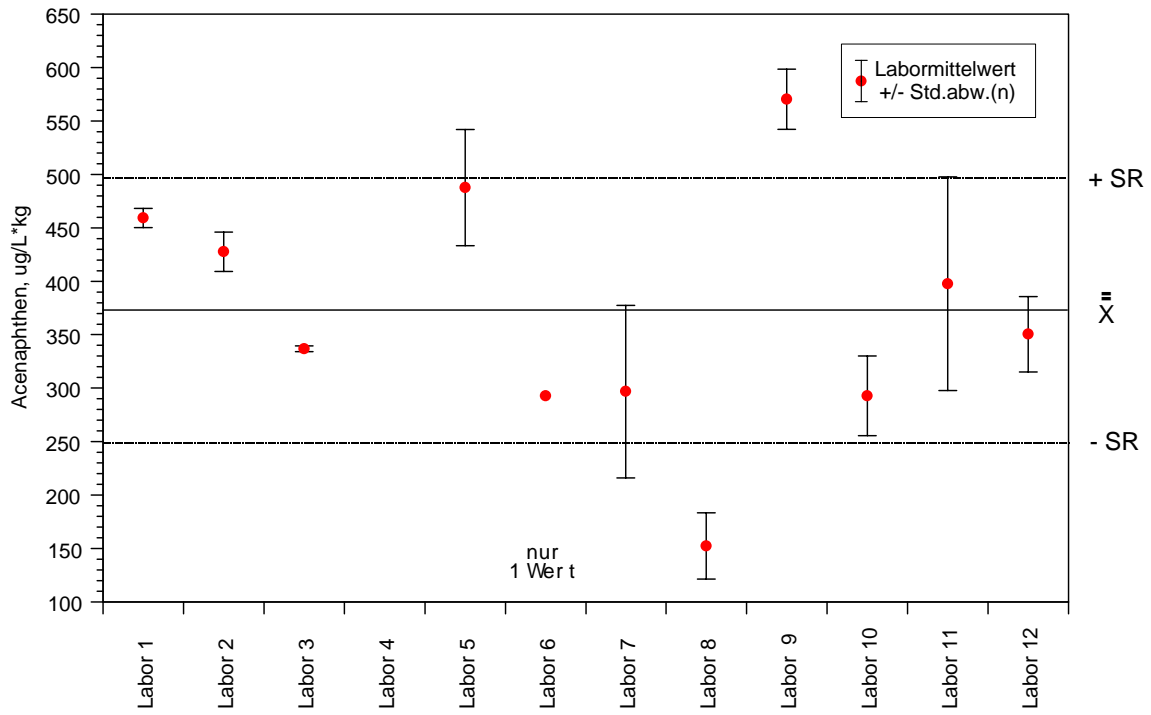
PAK B: Probenahme nach 24 h; Naphthalin



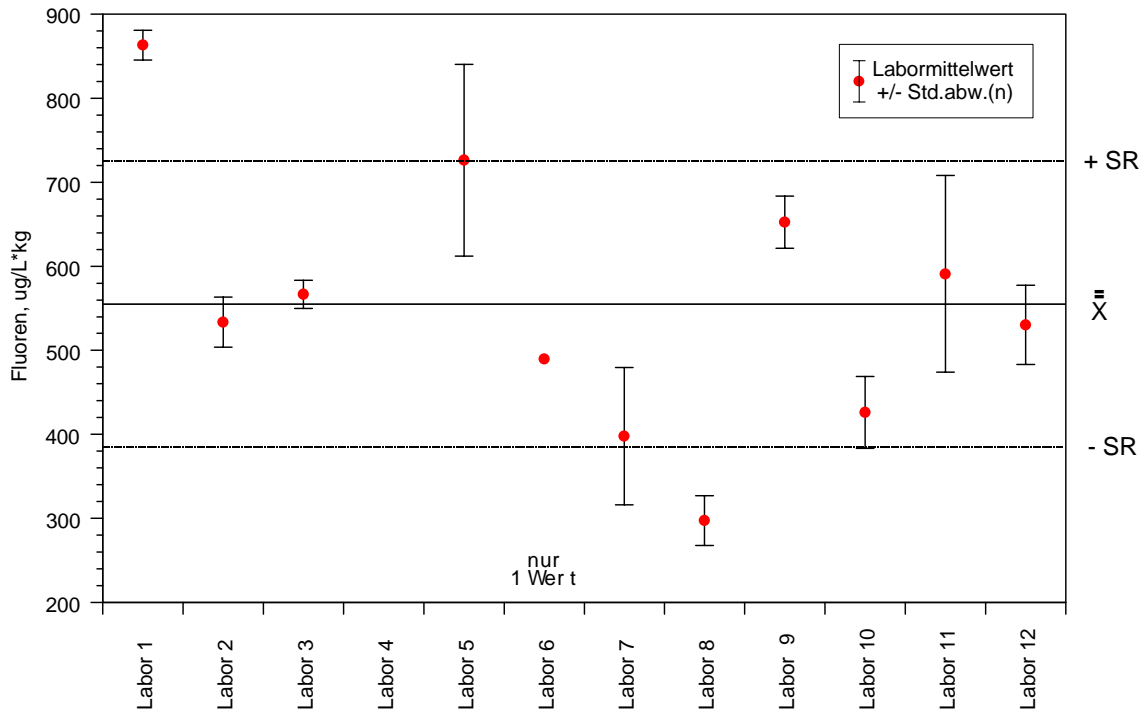
PAK B: Probenahme nach 24 h; Acenaphthylen



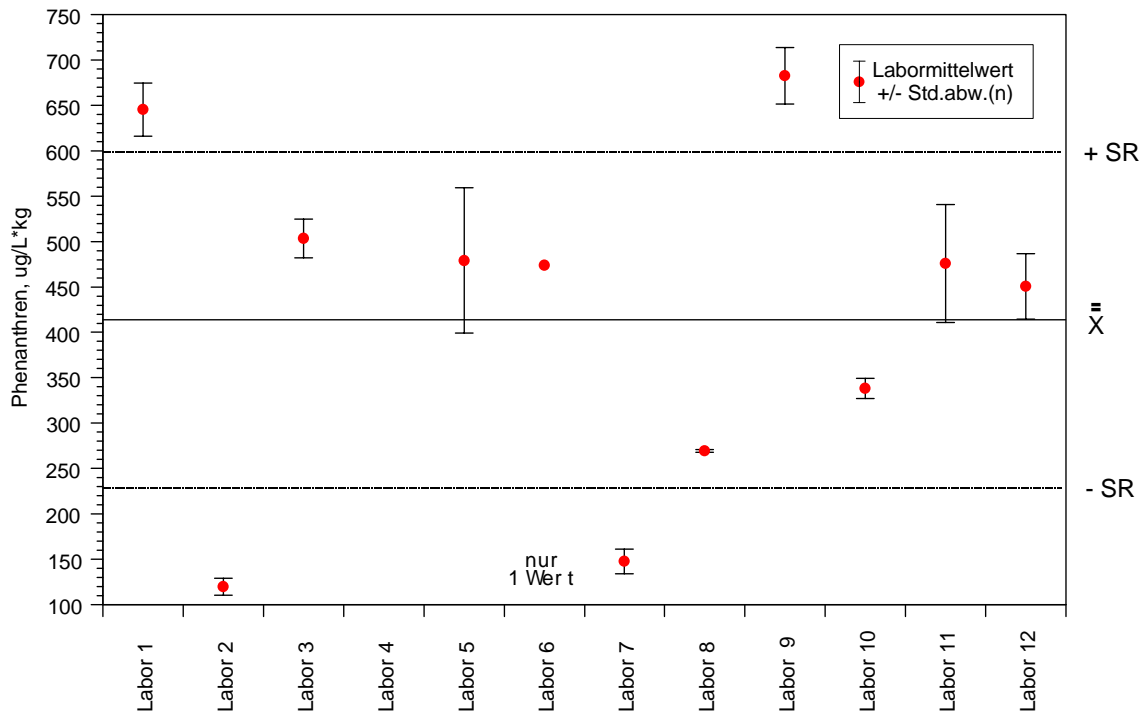
PAK B: Probenahme nach 24 h; Acenaphthen



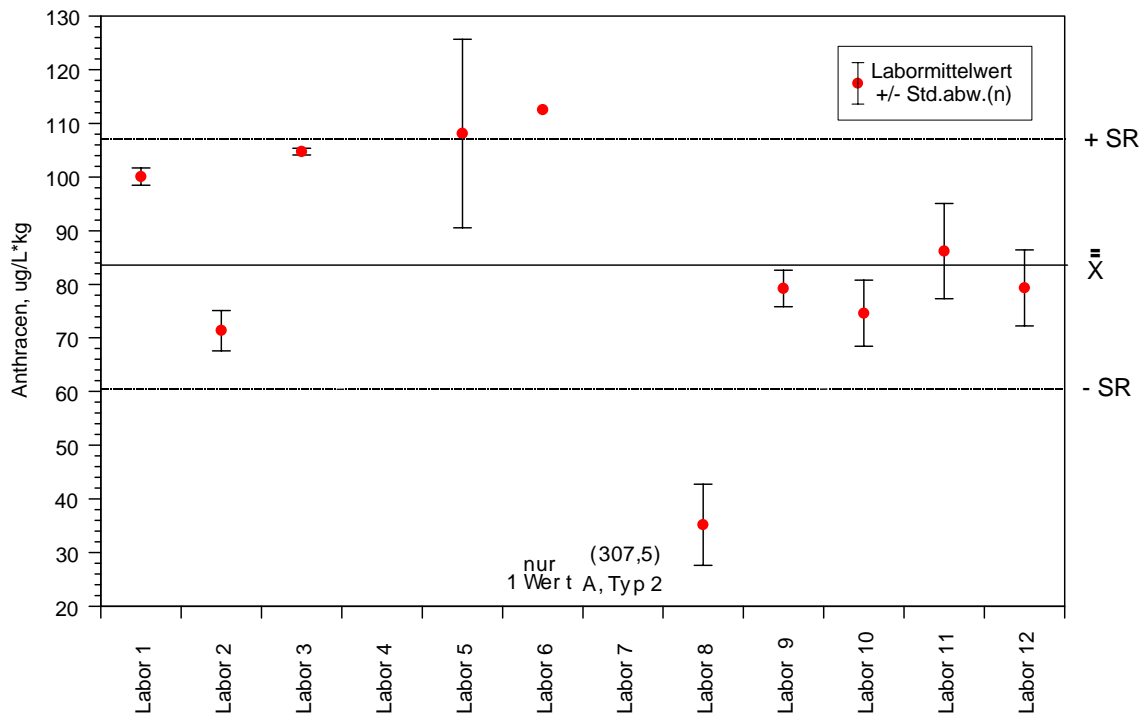
PAK B: Probenahme nach 24 h; Fluoren



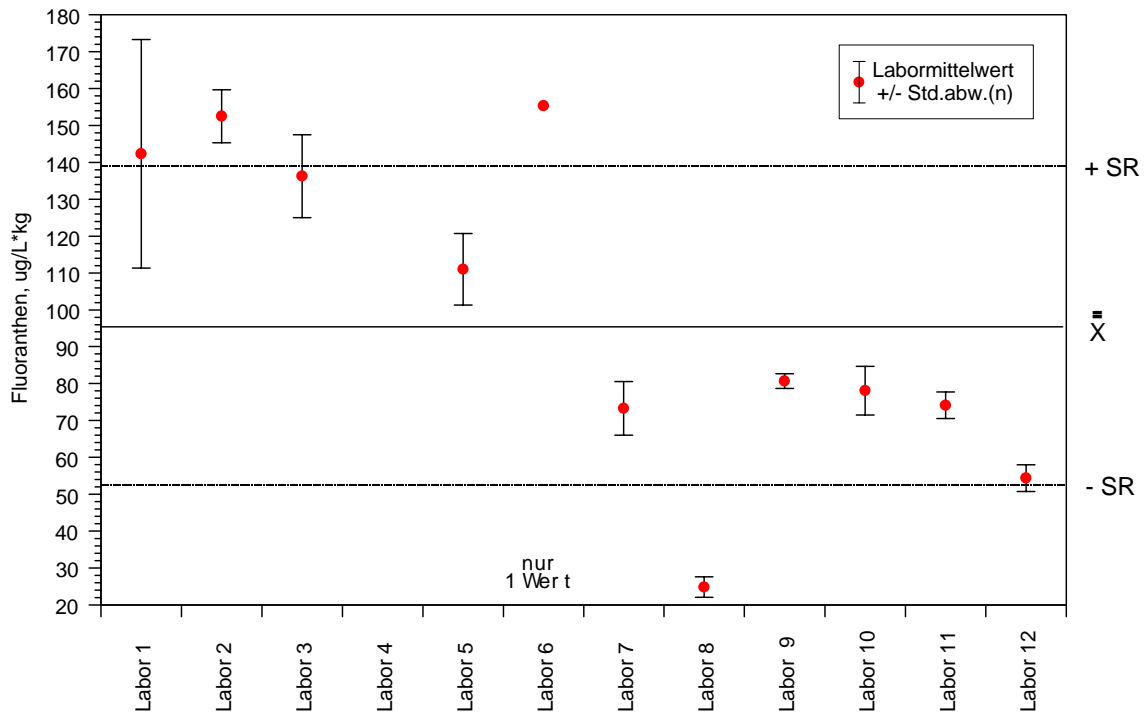
PAK B: Probenahme nach 24 h



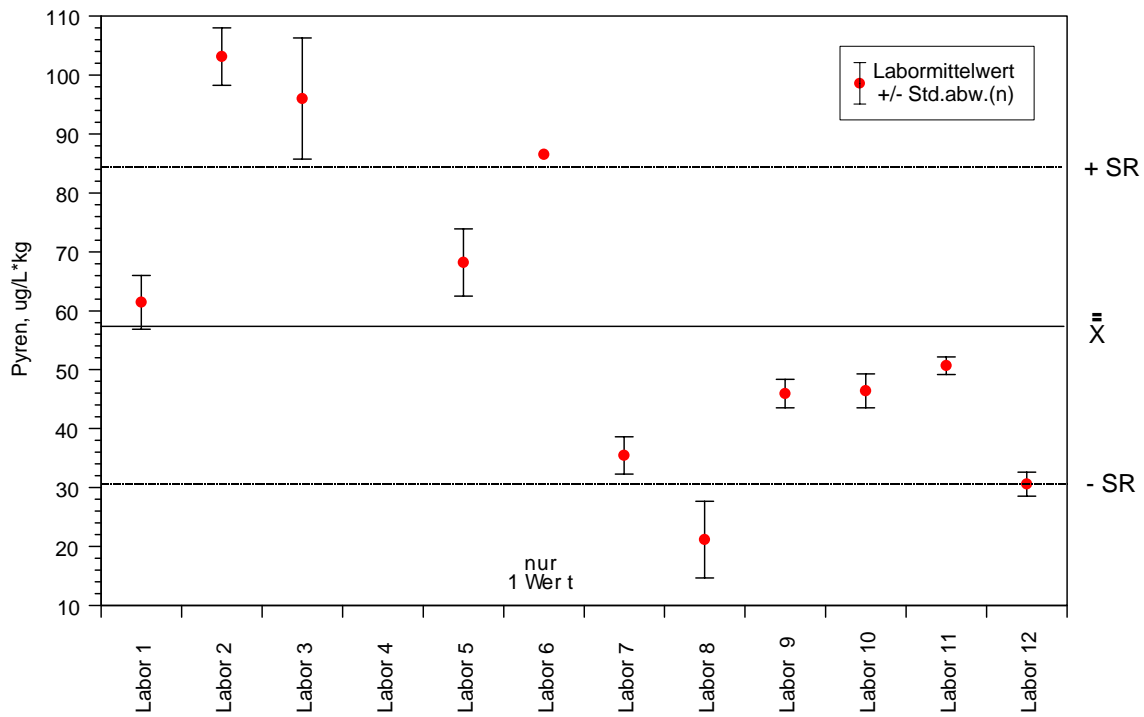
PAK B: Probenahme nach 24 h



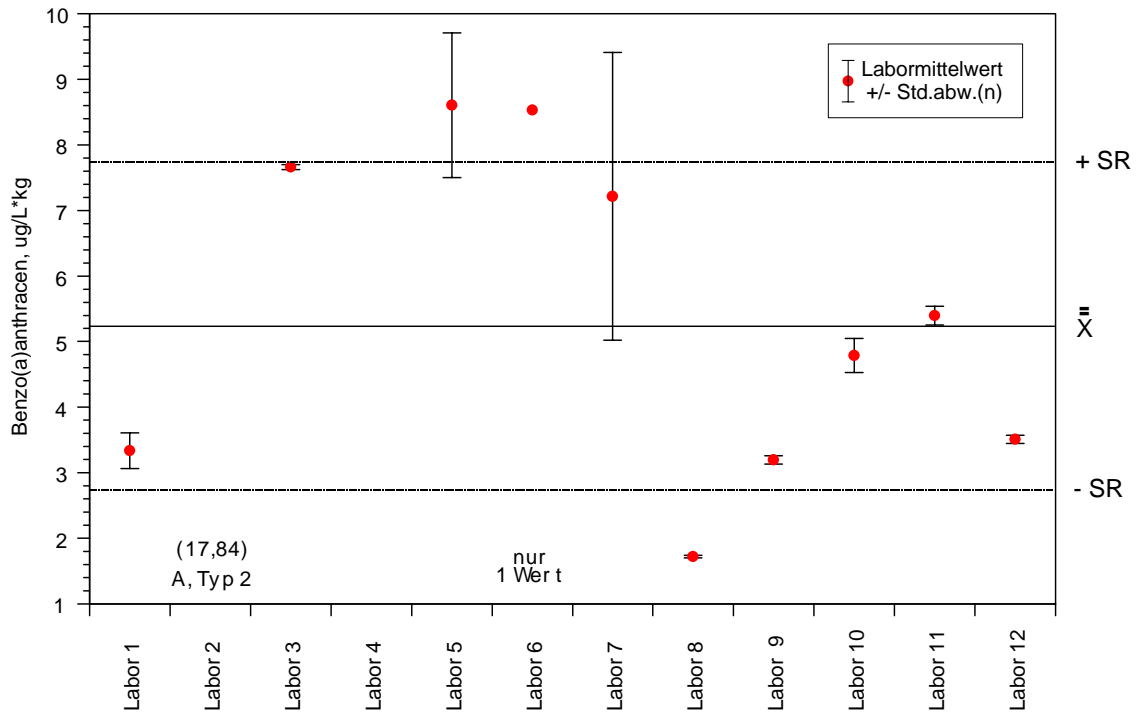
PAK B: Probenahme nach 24 h; Fluoranthen



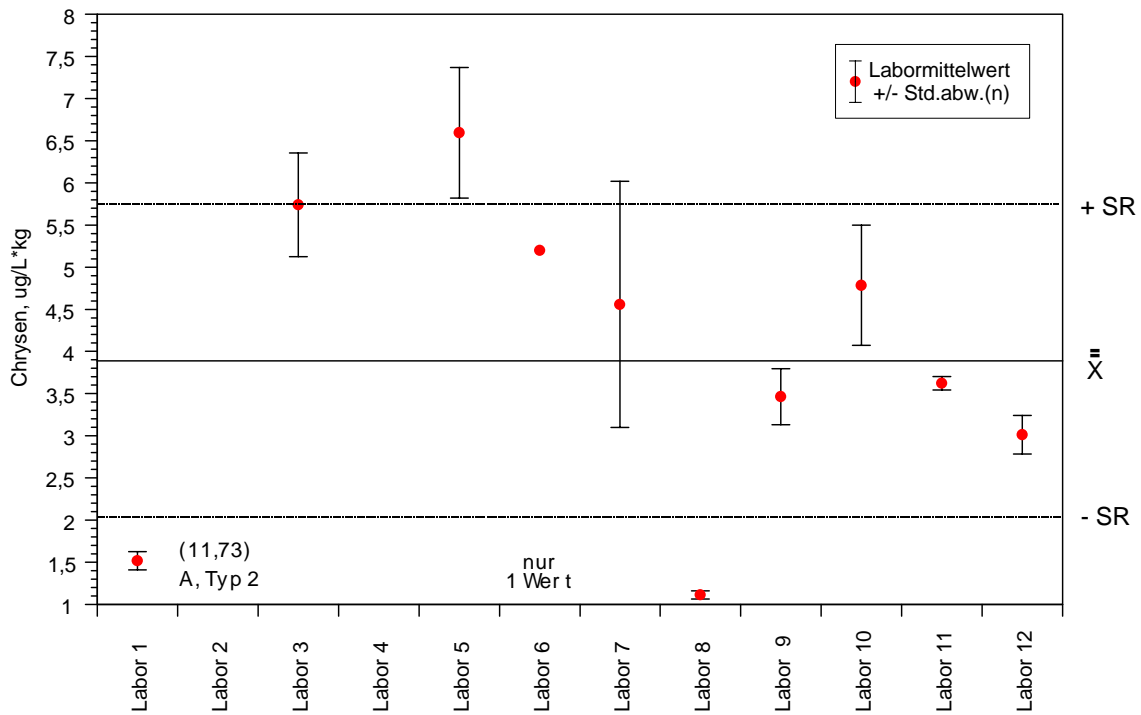
PAK B: Probenahme nach 24 h; Pyren



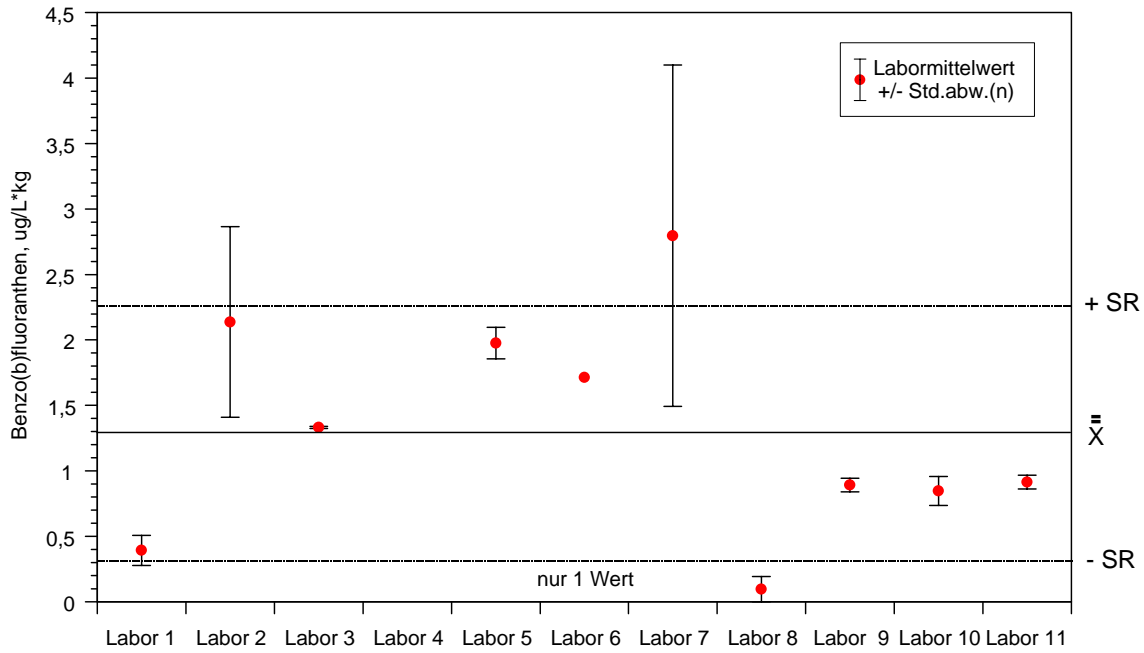
PAK B: Probenahme nach 24 h; Benzo(a)anthracen



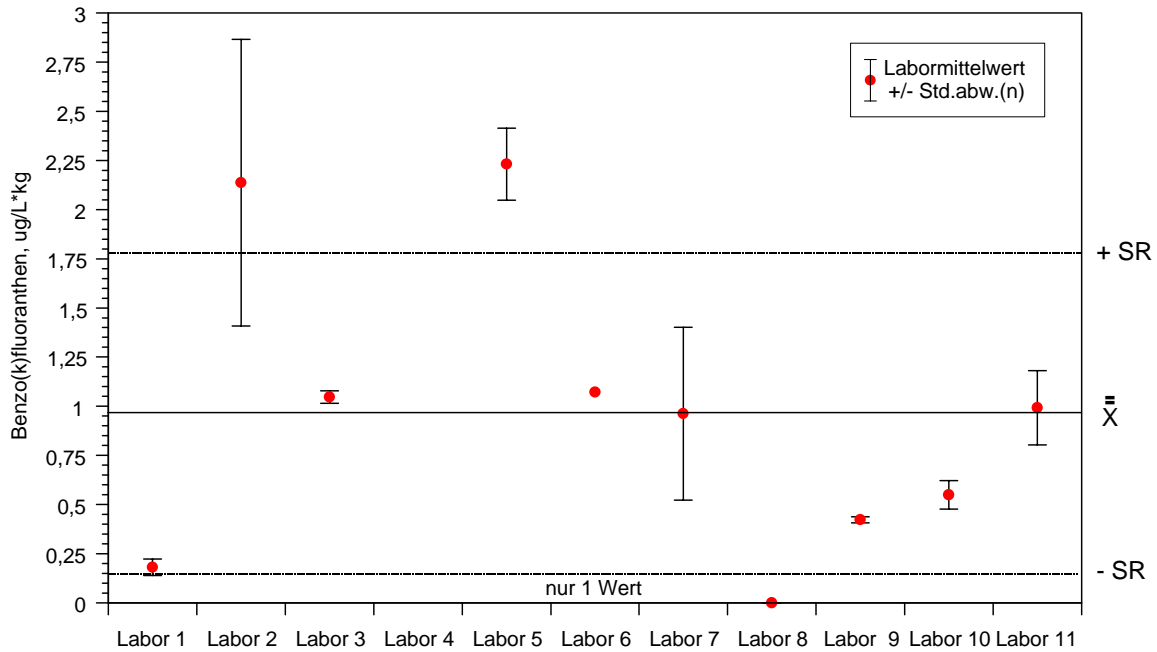
PAK B: Probenahme nach 24 h; Chrysen



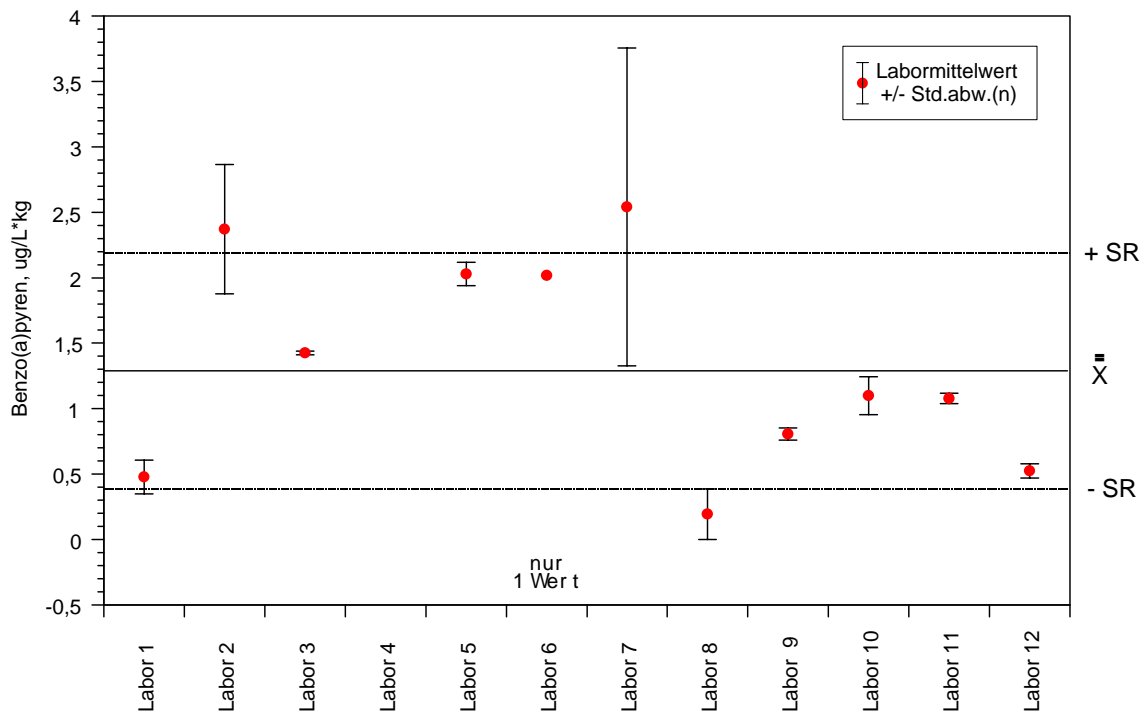
PAK B: Probenahme nach 24 h; Benzo(b)fluranthen



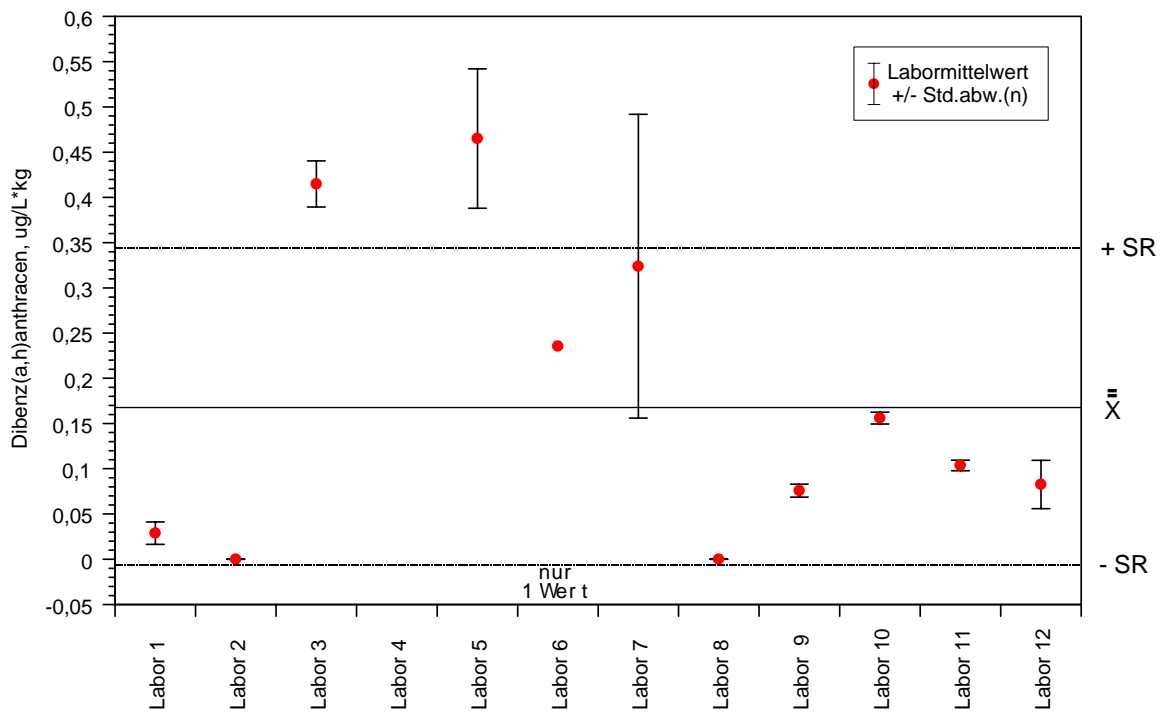
PAK B: Probenahme nach 24 h; Benzo(k)fluoranthene



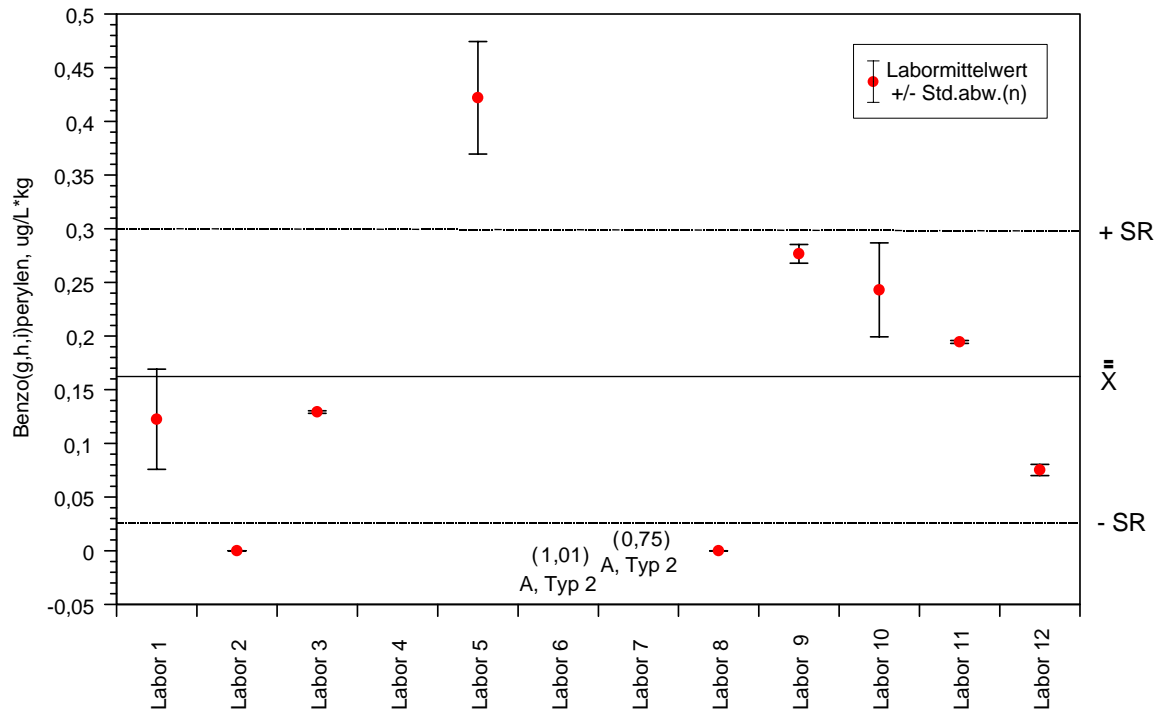
PAK B: Probenahme nach 24 h; Benzo(a)pyren



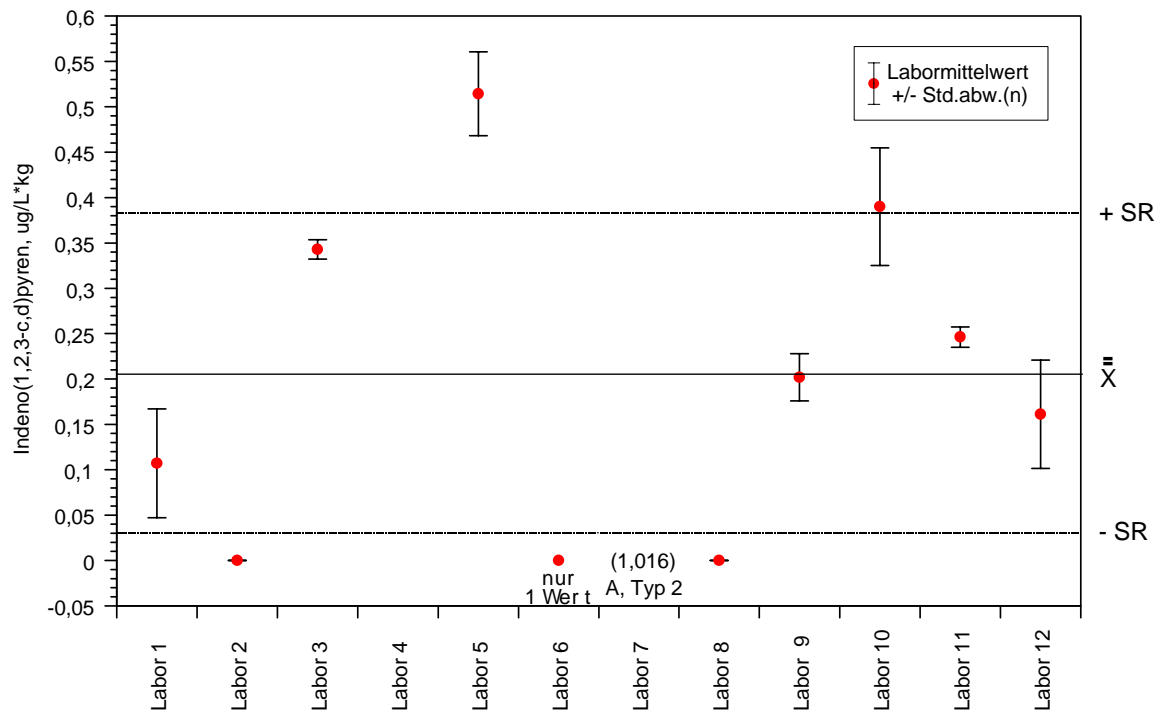
PAK B: Probenahme nach 24 h; Dibenzo(a,h)anthracen



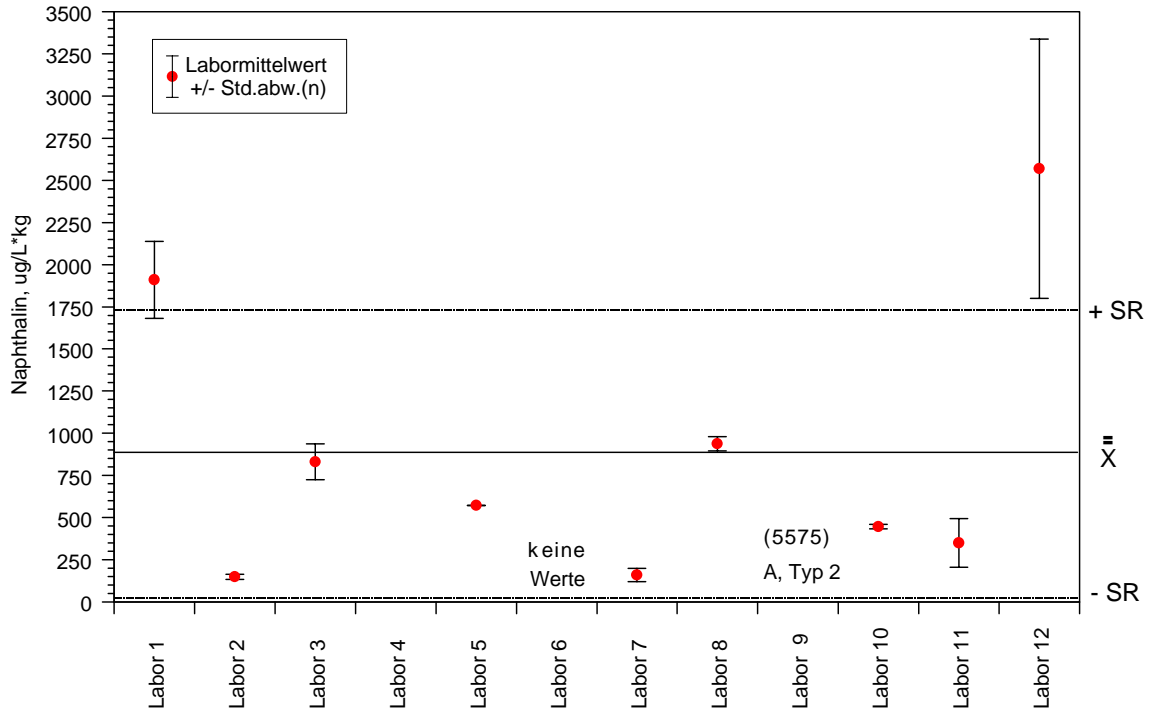
PAK B: Probenahme nach 24 h; Benzo(g,h,i)perylen



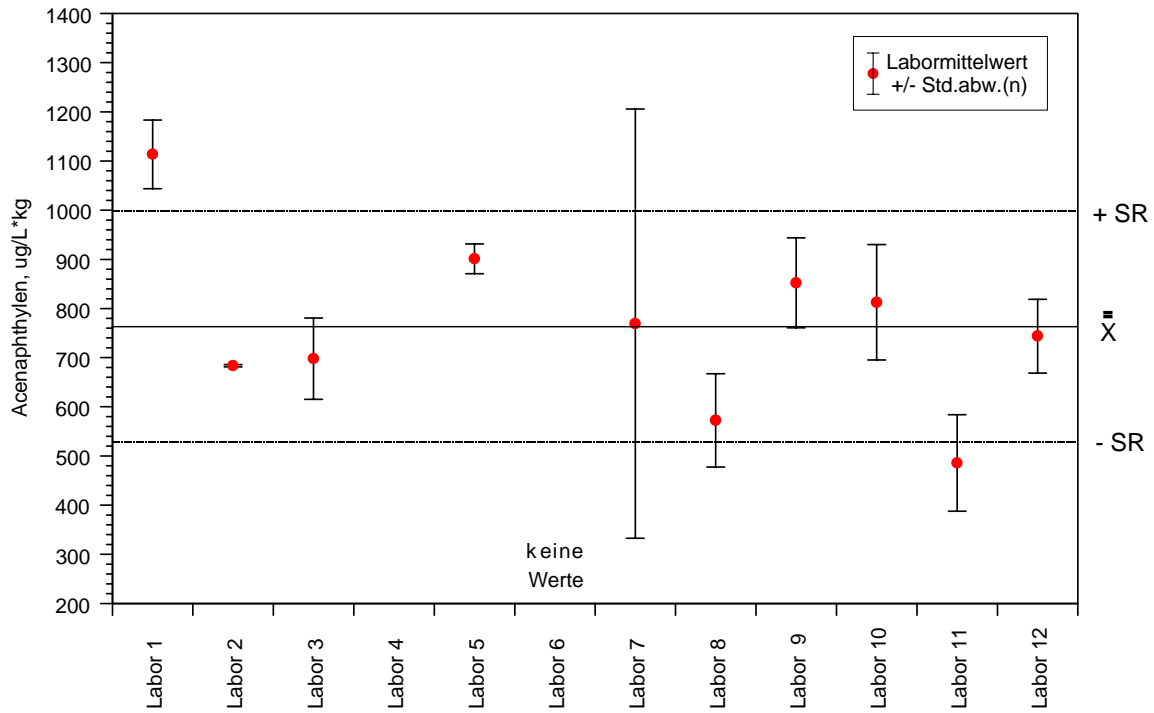
PAK B: Probenahme nach 24 h; Indeno(1,2,3-c,d)pyren



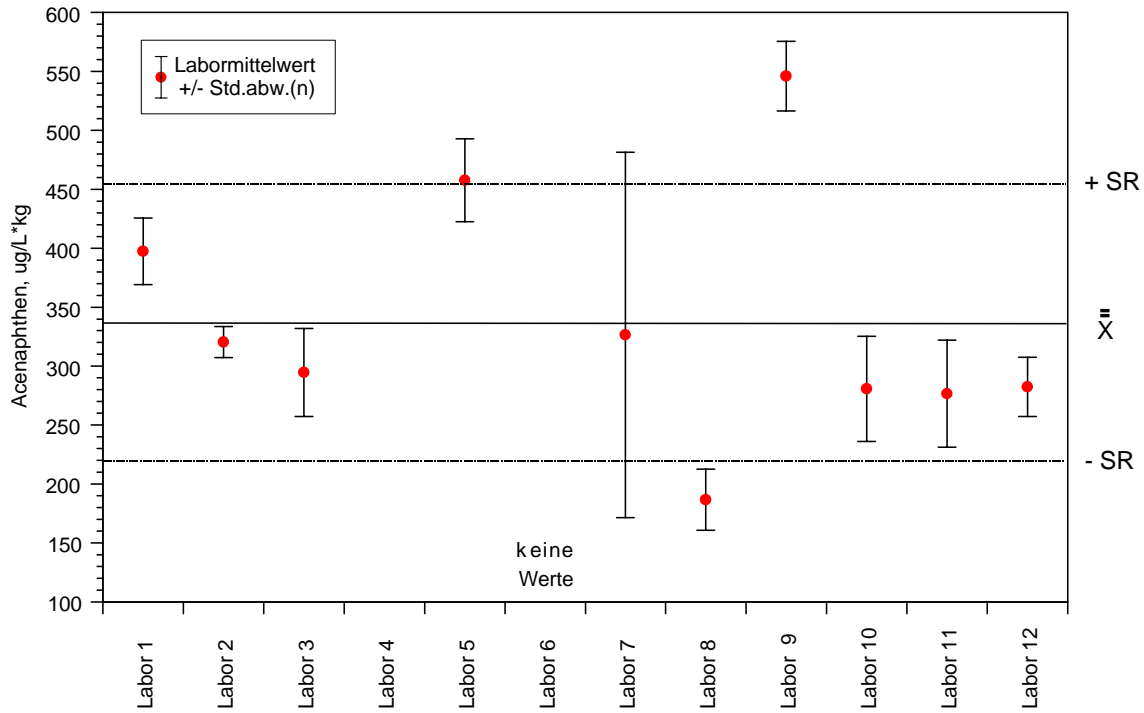
PAK B: Probenahme nach 48 h; Naphthalin



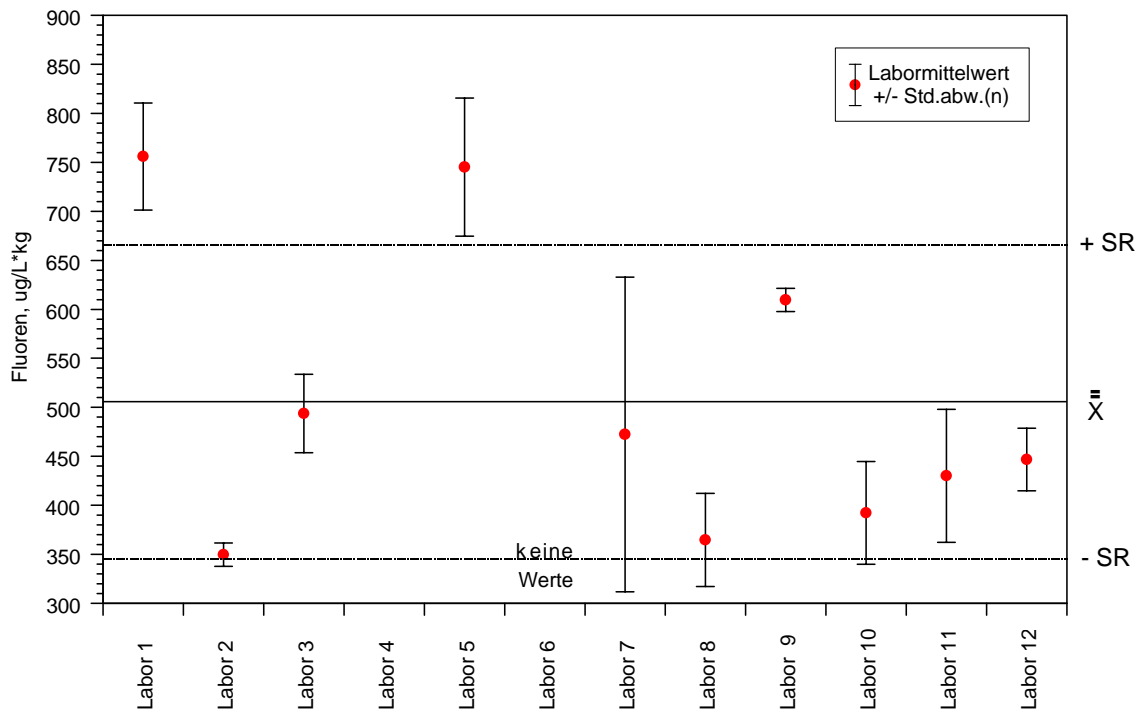
PAK B: Probenahme nach 48 h; Acenaphthylen



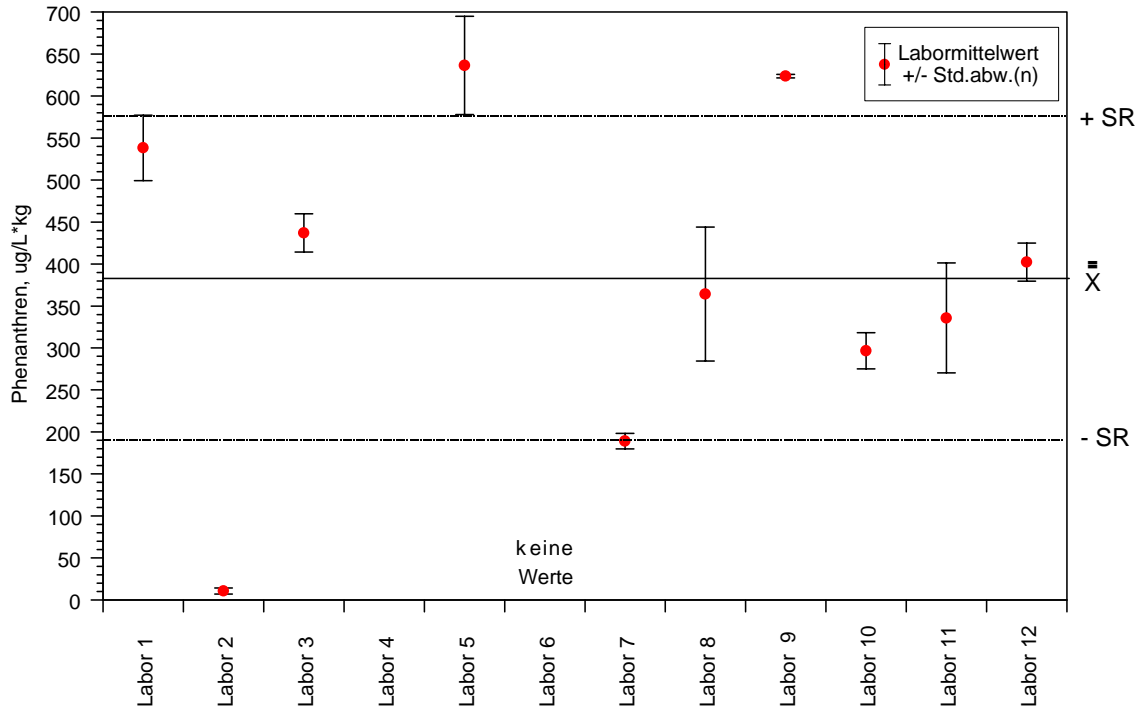
PAK B: Probenahme nach 48 h; Acenaphthen



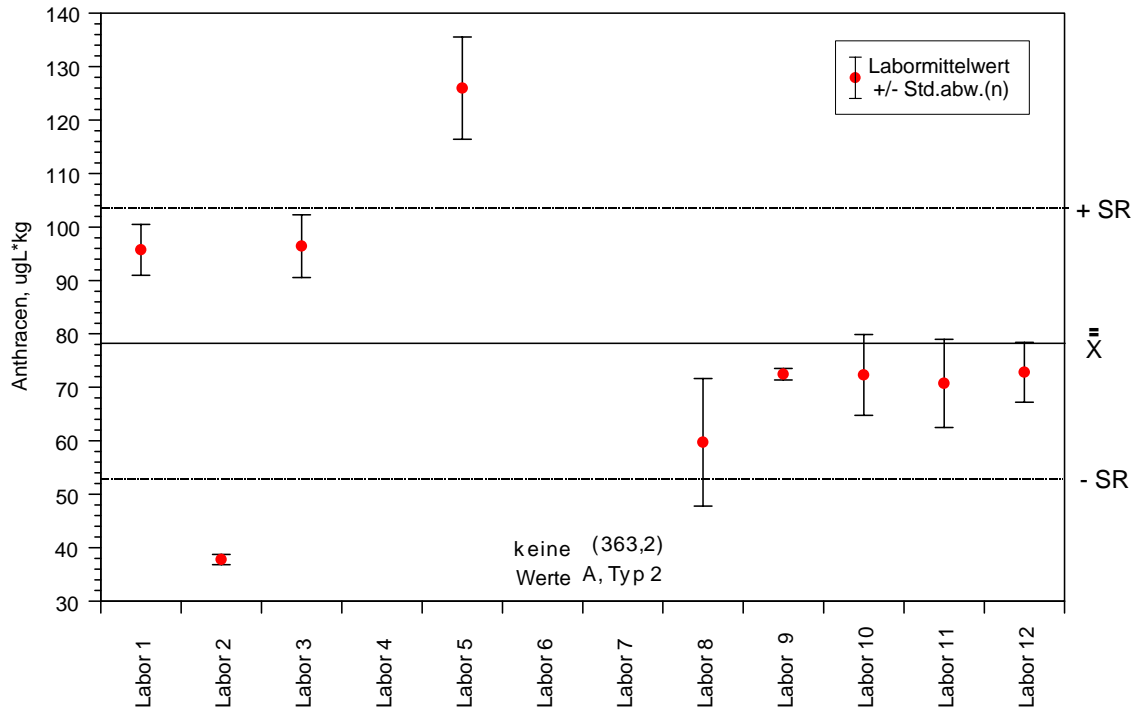
PAK B: Probenahme nach 48 h; Fluoren



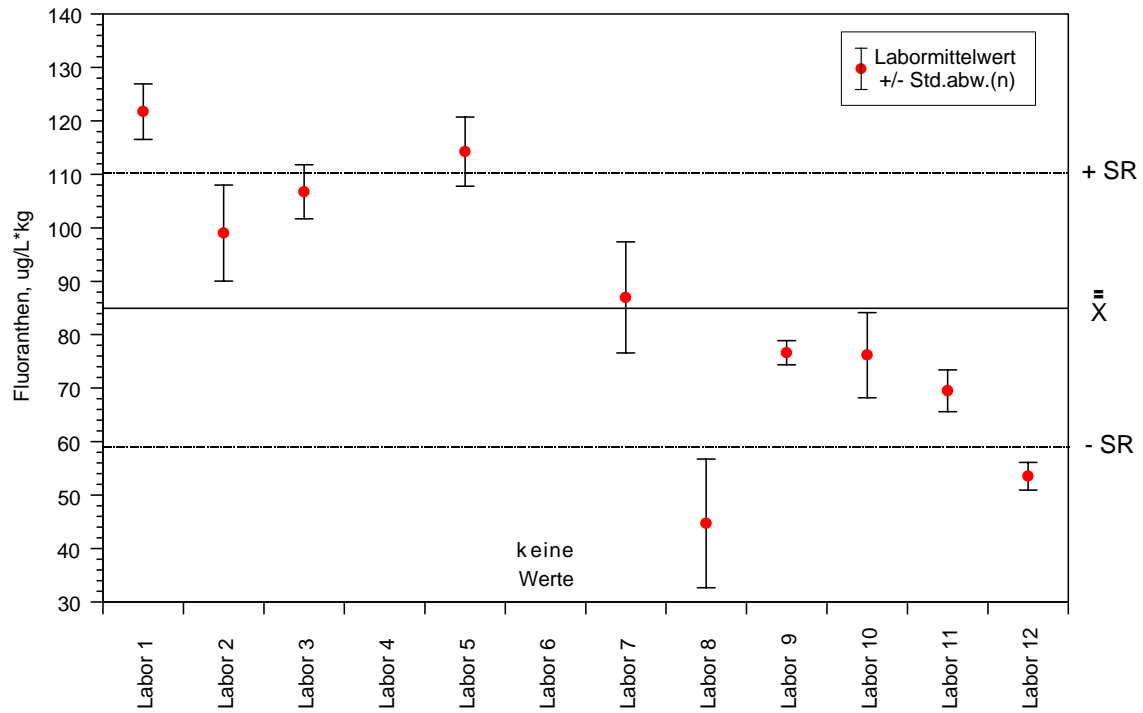
PAK B: Probenahme nach 48 h; Phenanthren



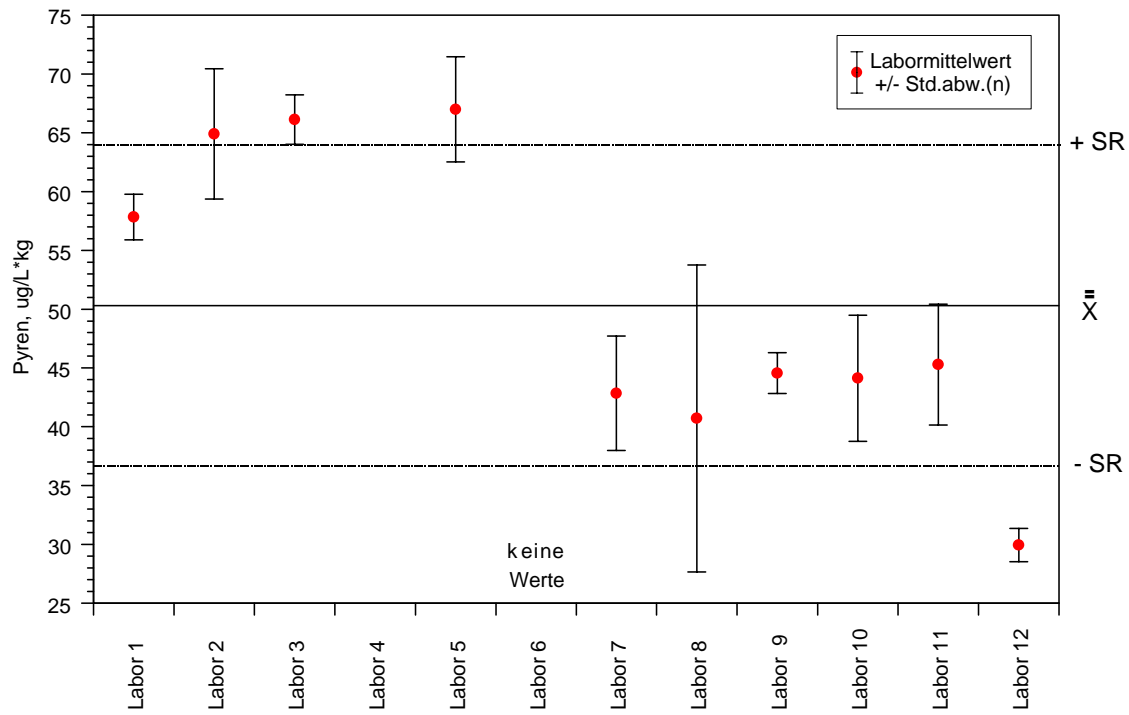
PAK B: Probenahme nach 48 h; Anthracen



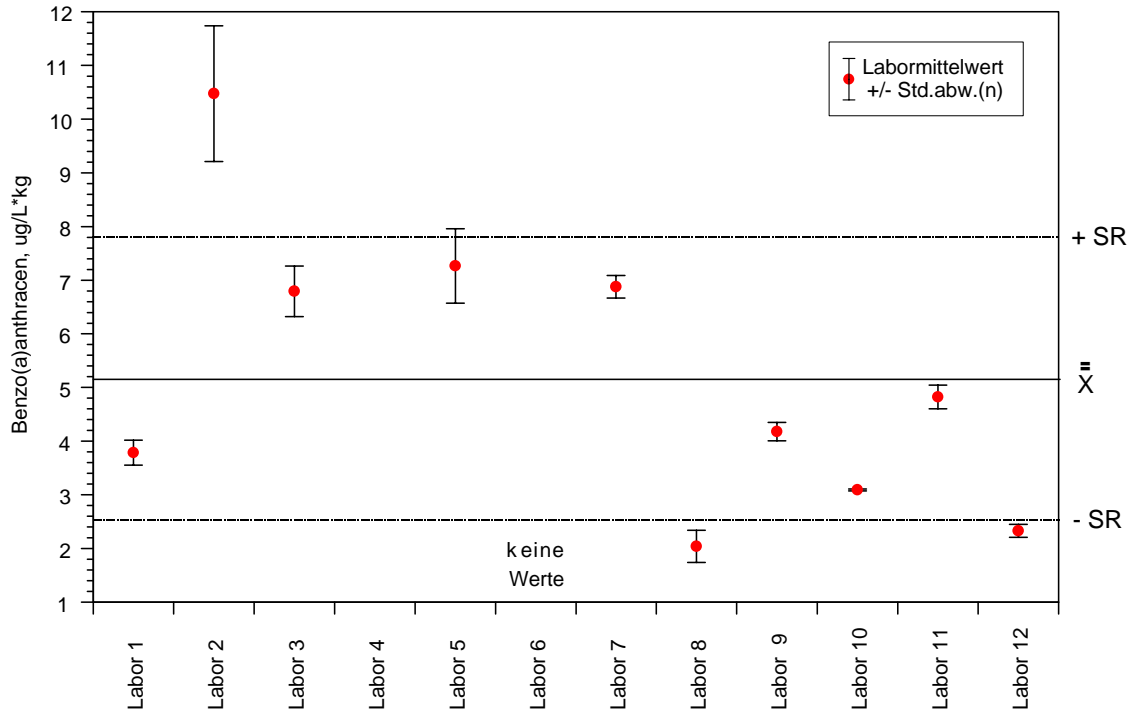
PAK B: Probenahme nach 48 h; Fluoranthen



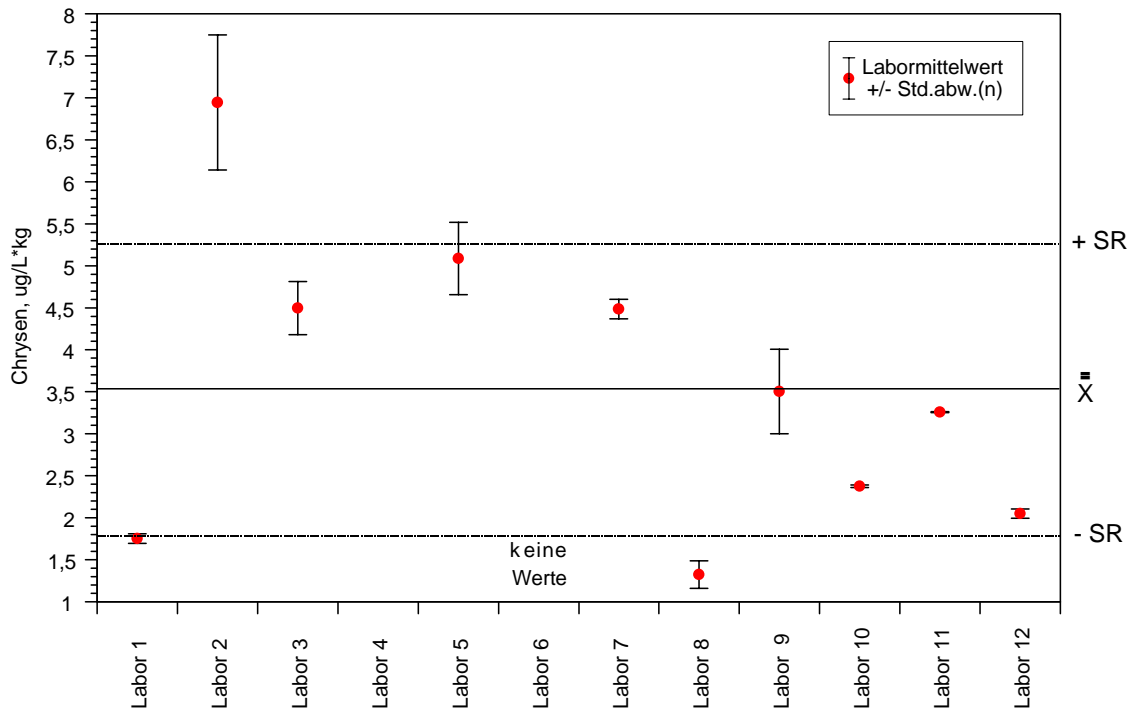
PAK B: Probenahme nach 48 h; Pyren



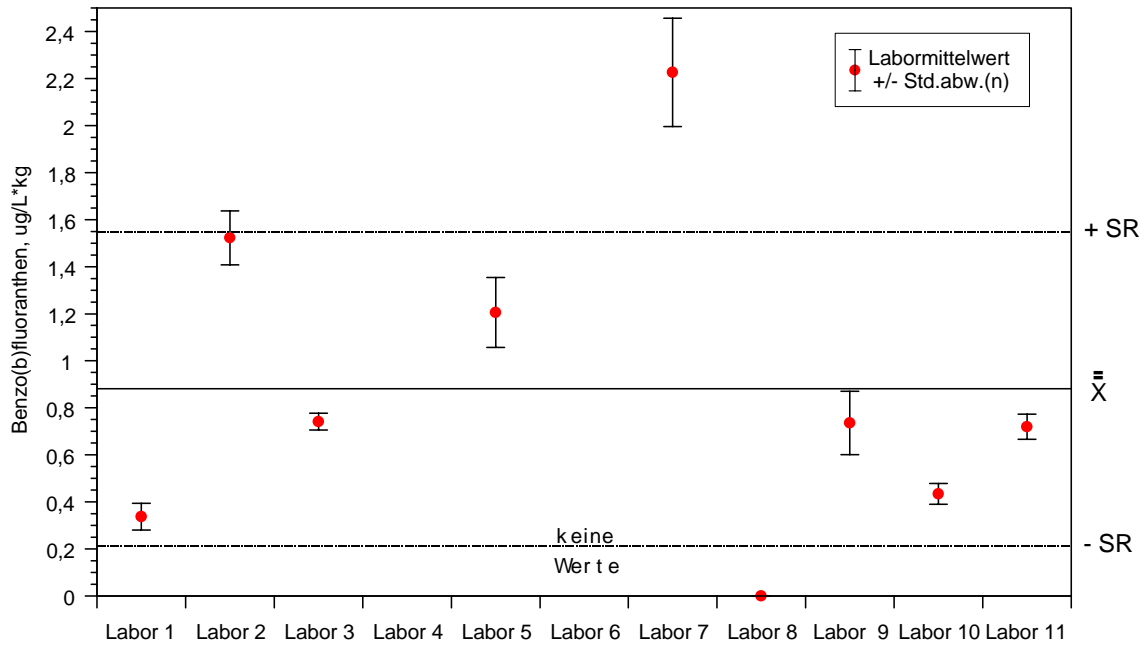
PAK B: Probenahme nach 48 h; Benzo(a)anthracen



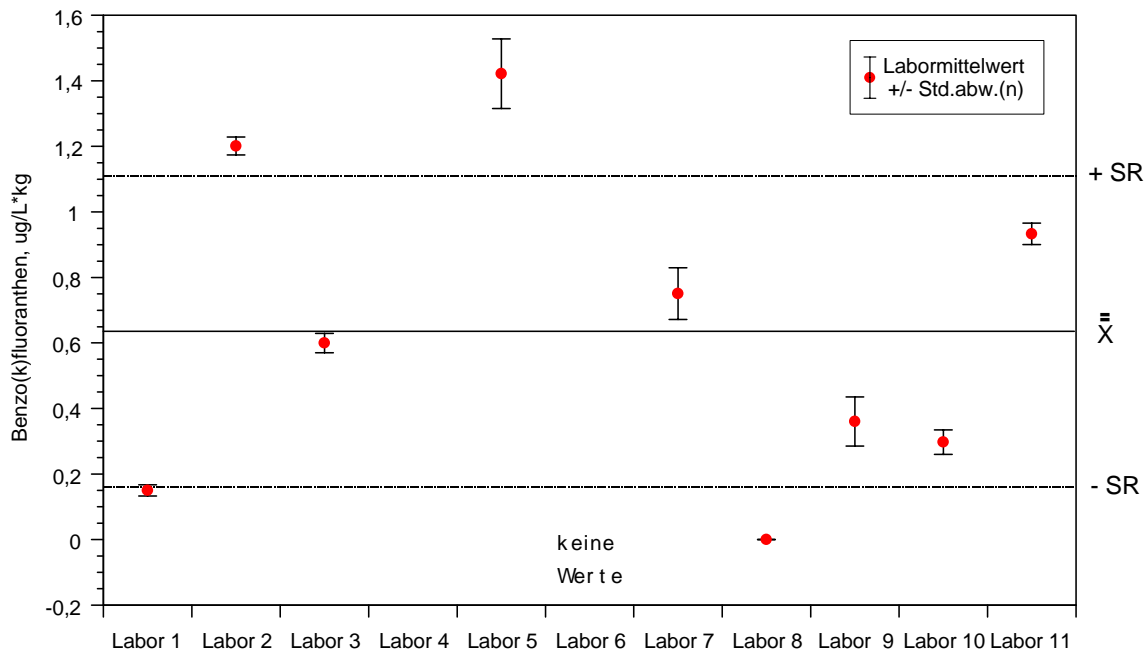
PAK B: Probenahme nach 48 h; Chrysen



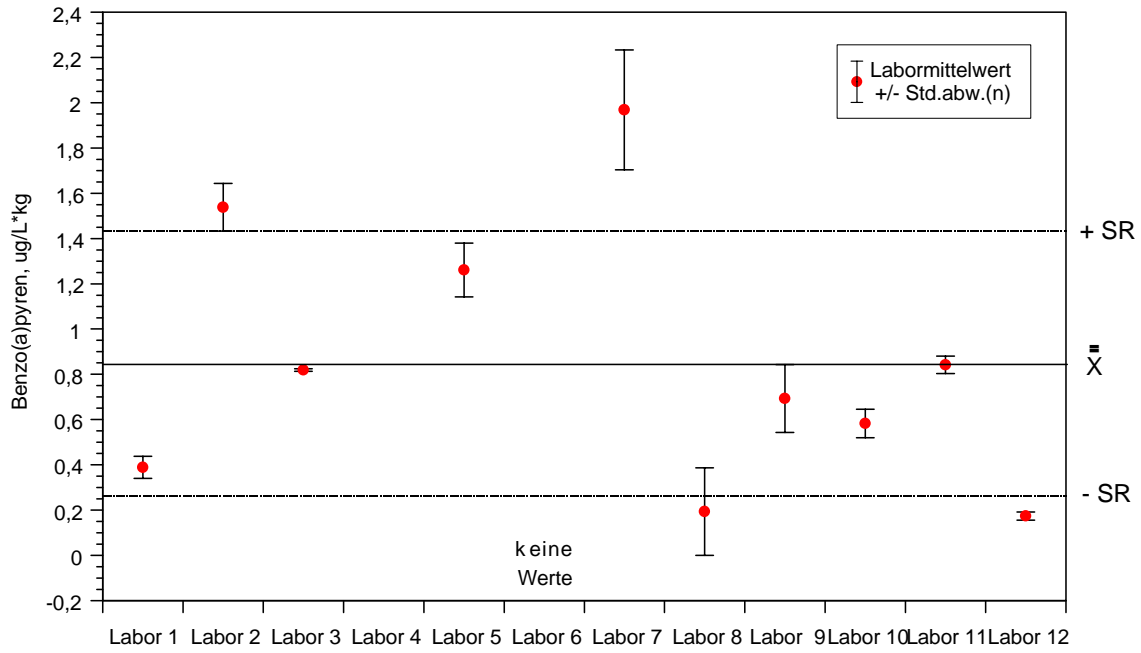
PAK B: Probenahme nach 48 h; Benzo(b)fluoranthen



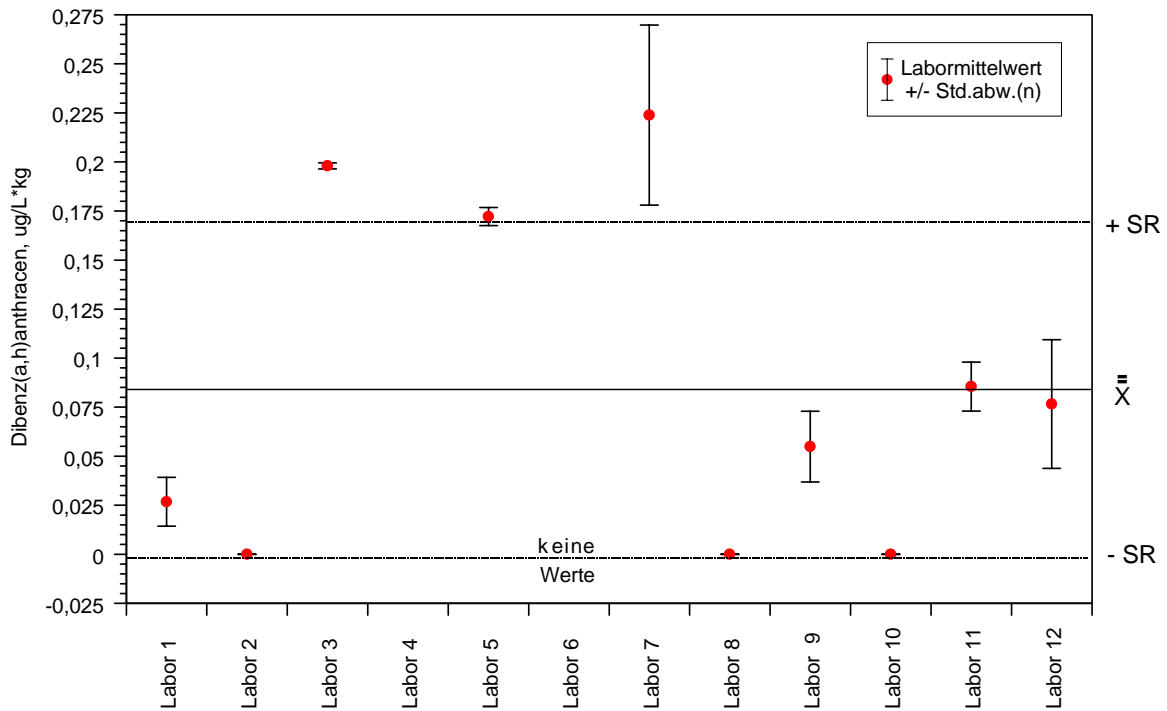
PAK B: Probenahme nach 48 h; Benzo(k)fluoranthen



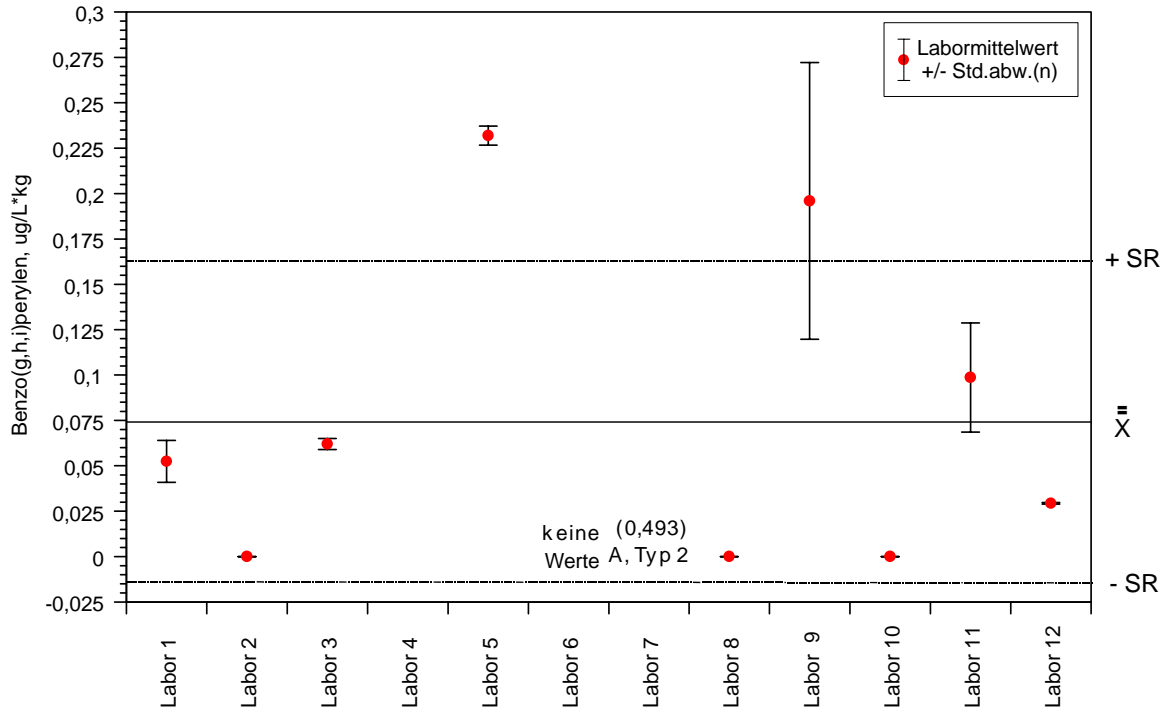
PAK B: Probenahme nach 48 h; Benzo(a)pyren



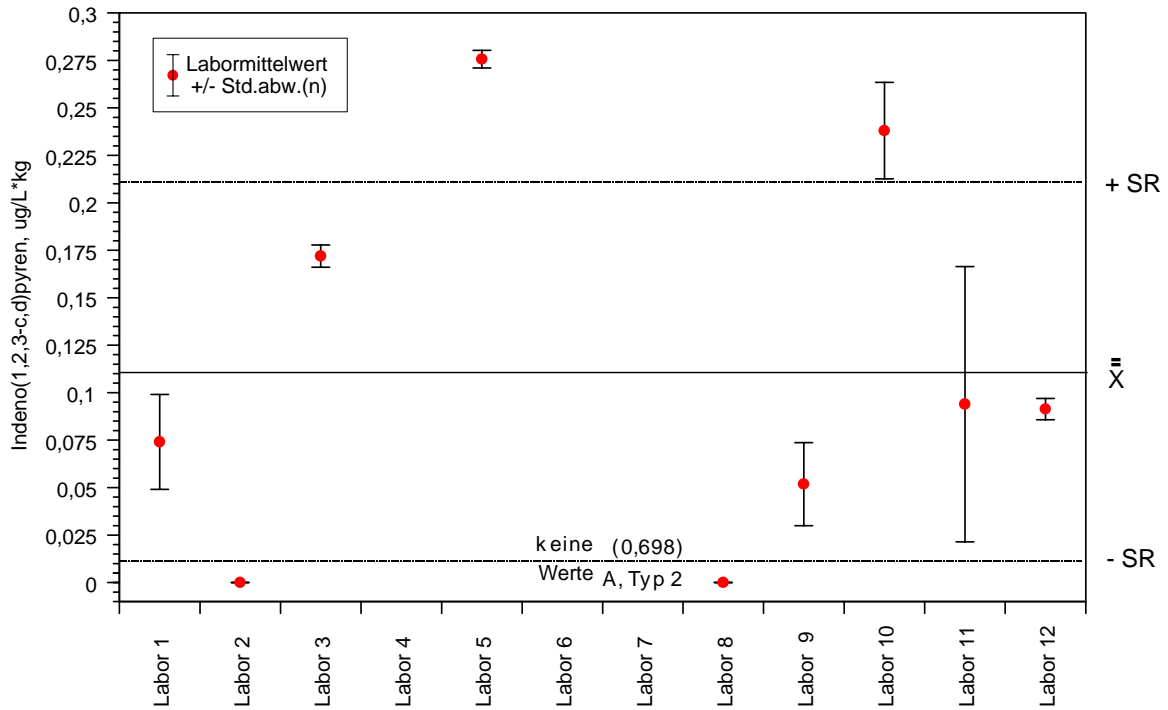
PAK B: Probenahme nach 48 h; Dibenzo(a,h)anthracen



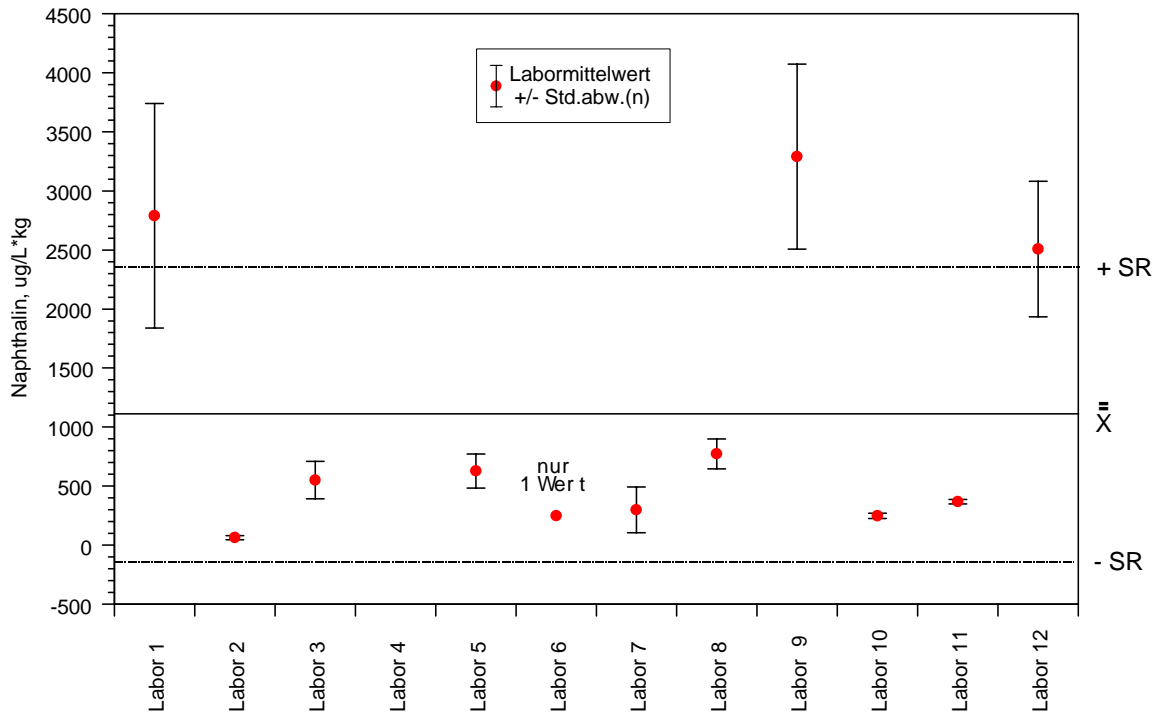
PAK B: Probenahme nach 48 h; Benzo(g,h,i)perylen



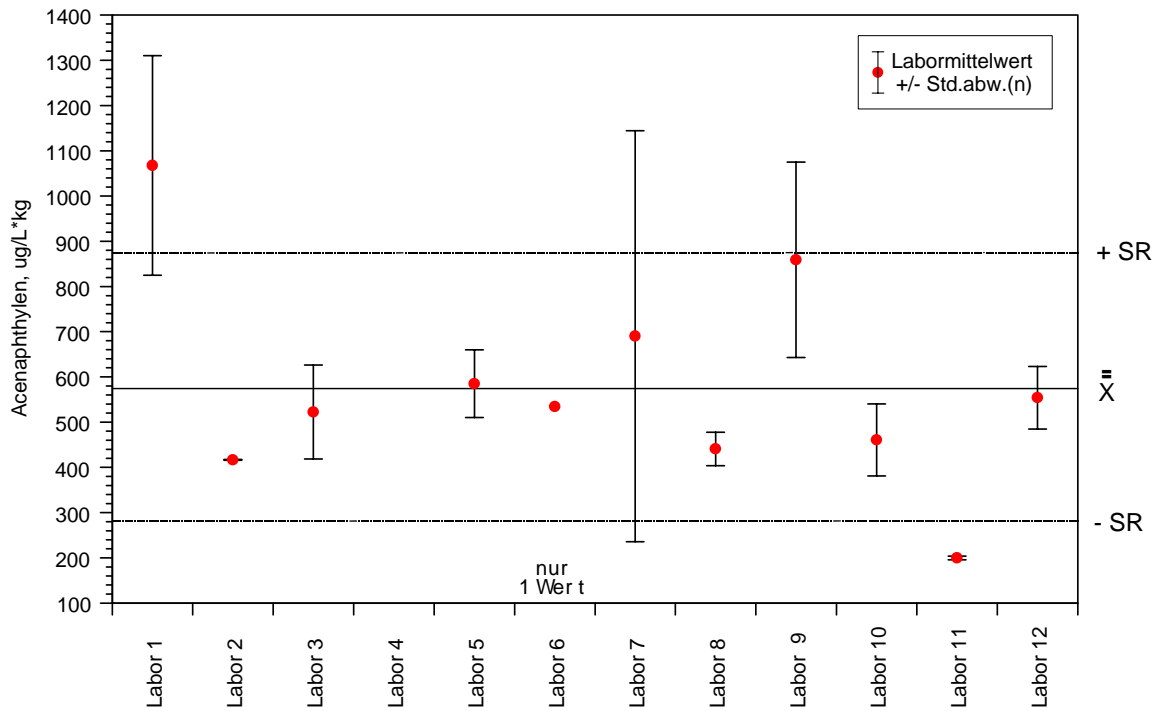
PAK B: Probenahme nach 48 h; Indeno(1,2,3-c,d)pyren



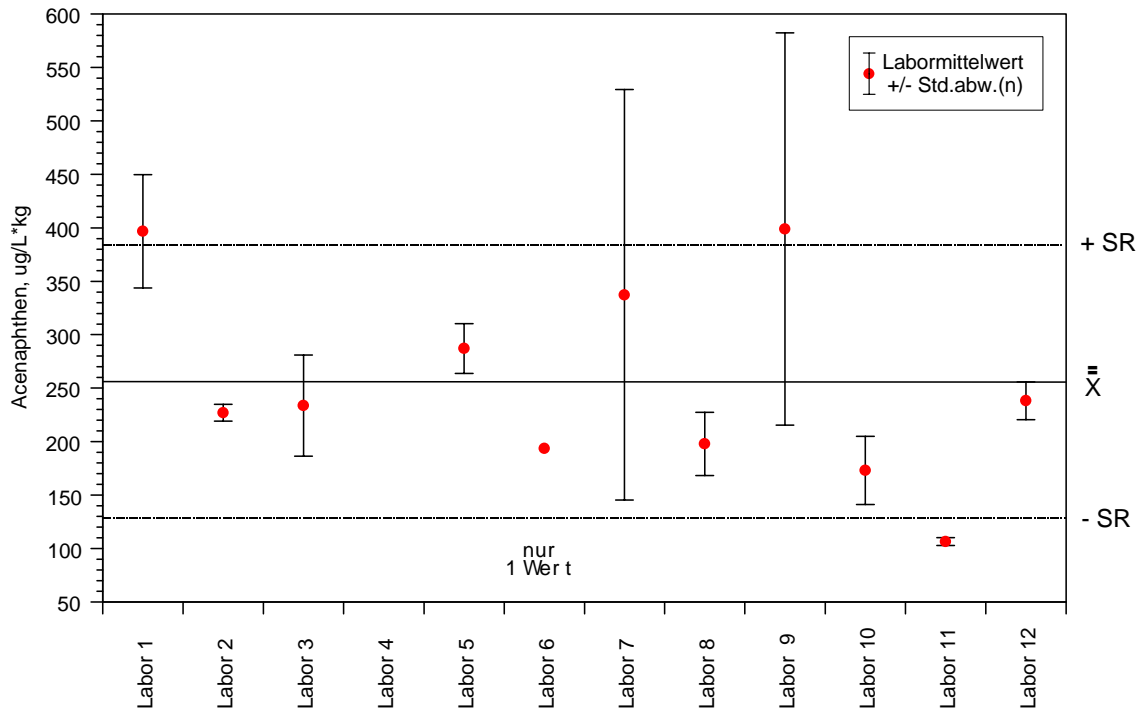
PAK B: Probenahme nach 7 Tagen; Naphthalin



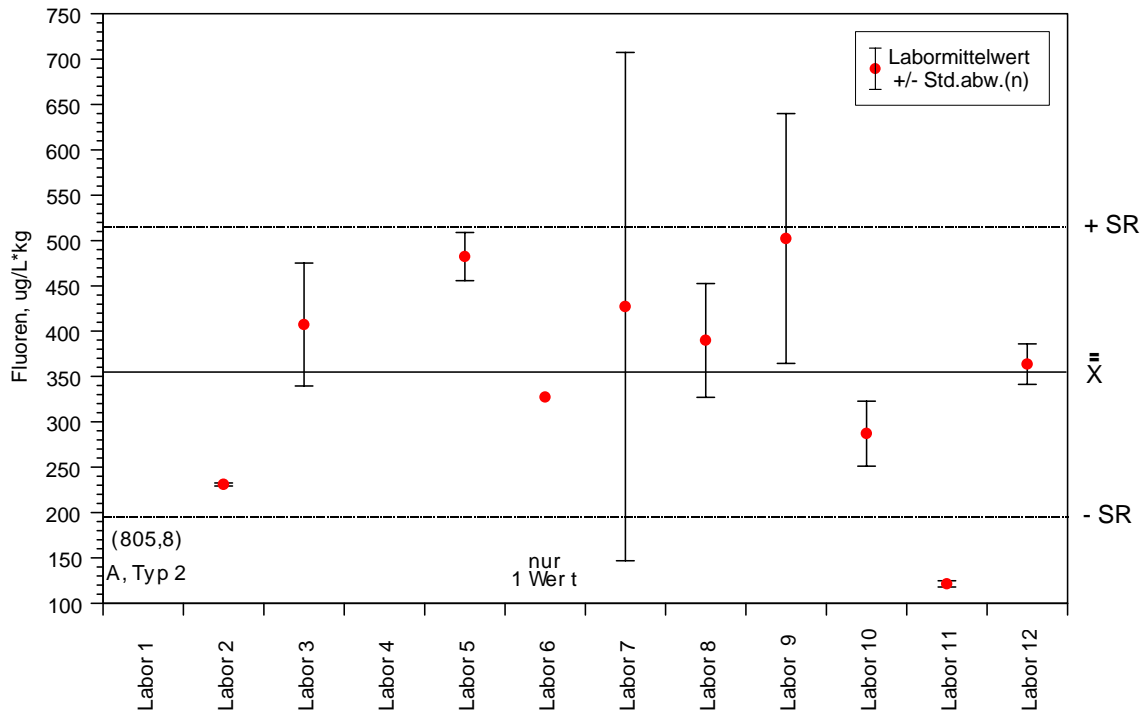
PAK B: Probenahme nach 7 Tagen; Acenaphthylen



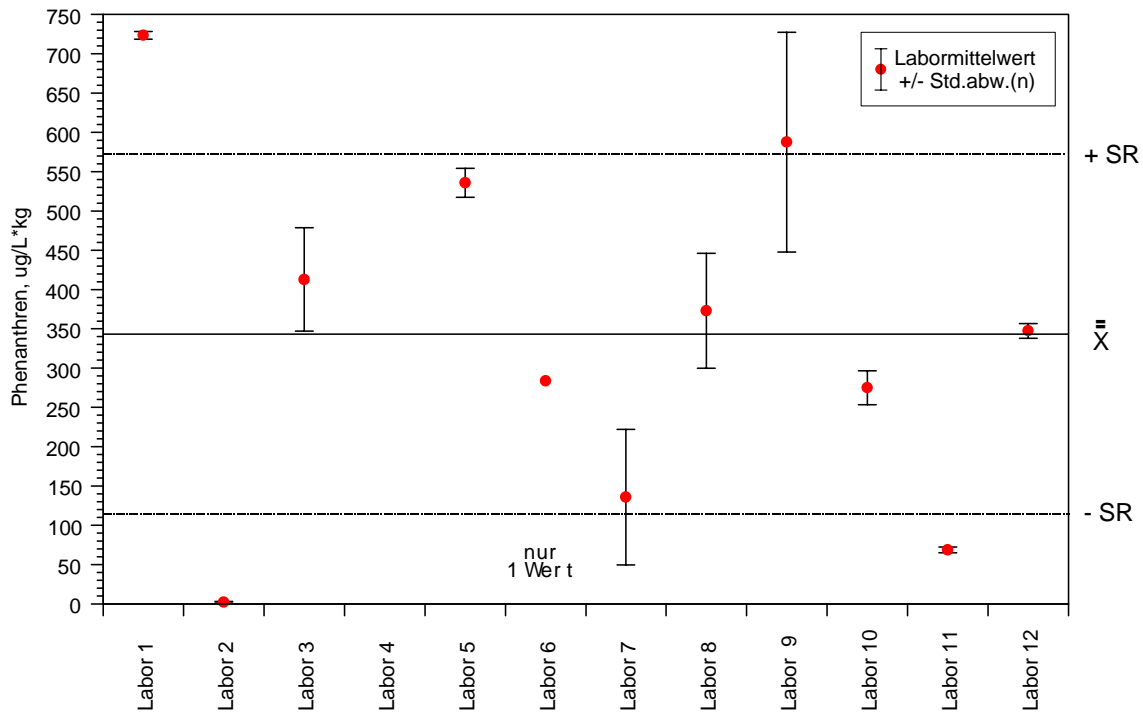
PAK B: Probenahme nach 7 Tagen; Acenaphthen



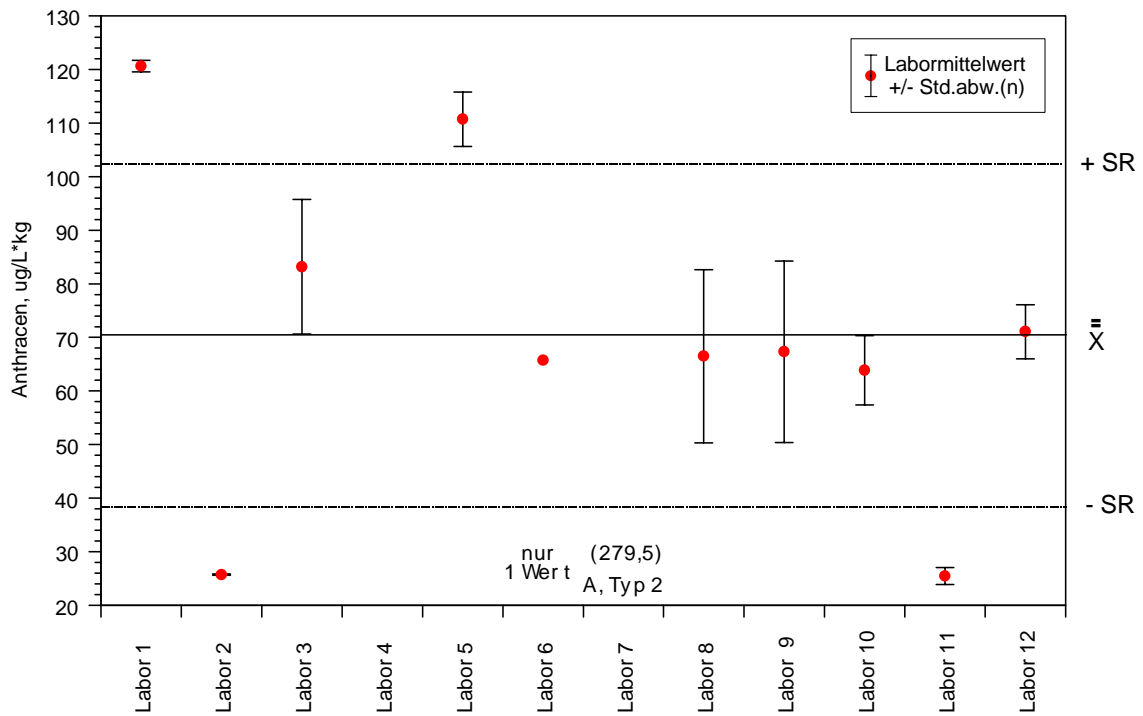
PAK B: Probenahme nach 7 Tagen; Fluoren



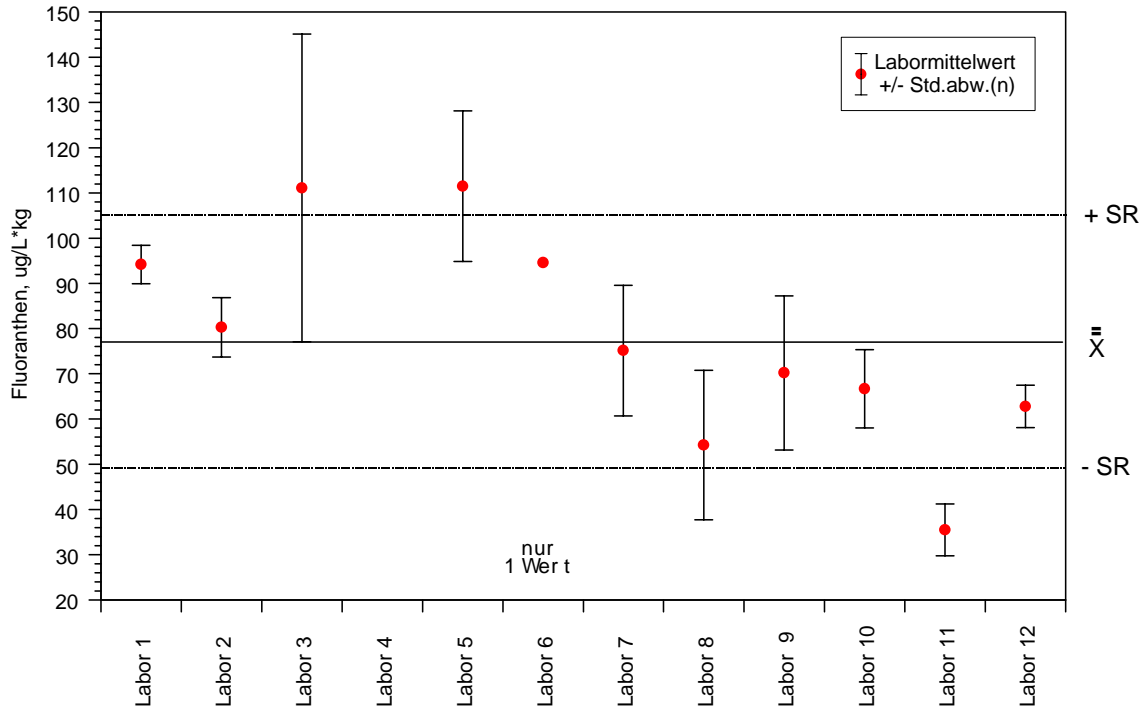
PAK B: Probenahme nach 7 Tagen; Phenanthren



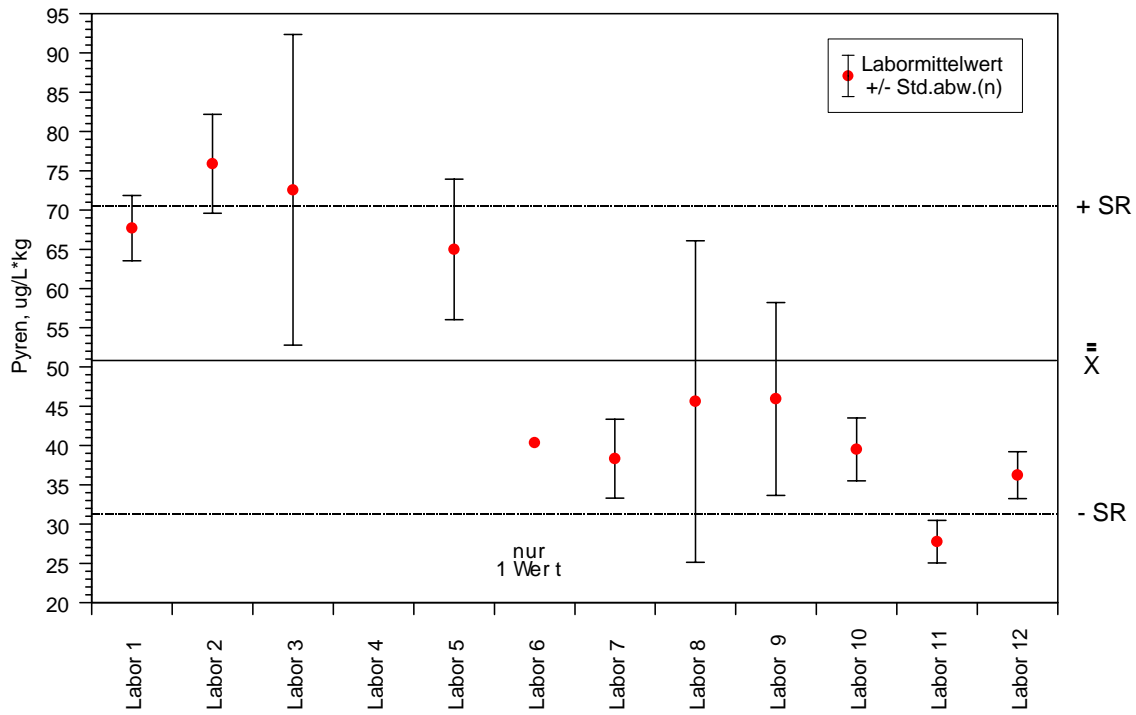
PAK B: Probenahme nach 7 Tagen; ANthracen



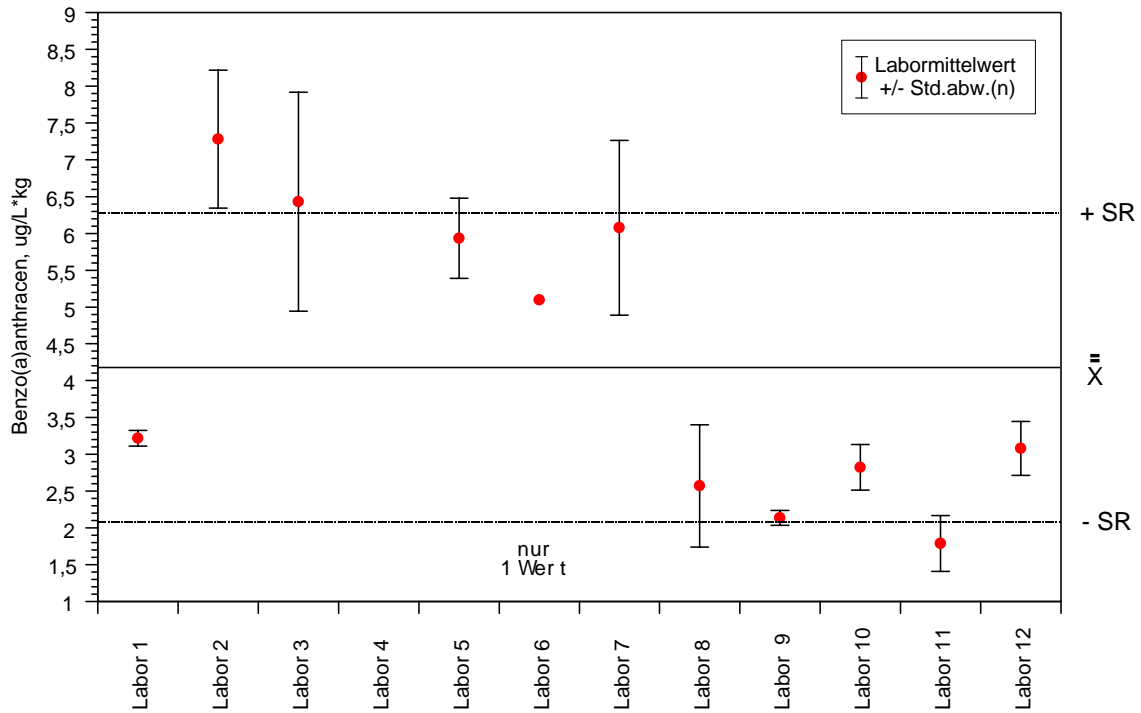
PAK B: Probenahme nach 7 Tagen; Fluoranthen



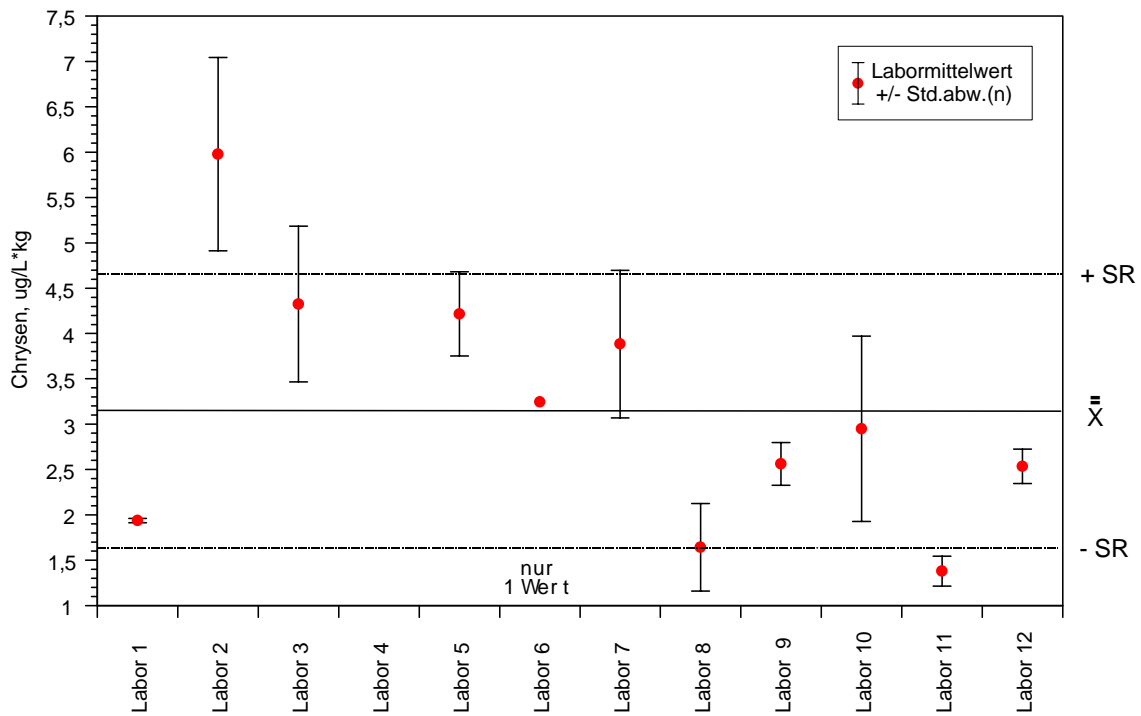
PAK B: Probenahme nach 7 Tagen; Pyren



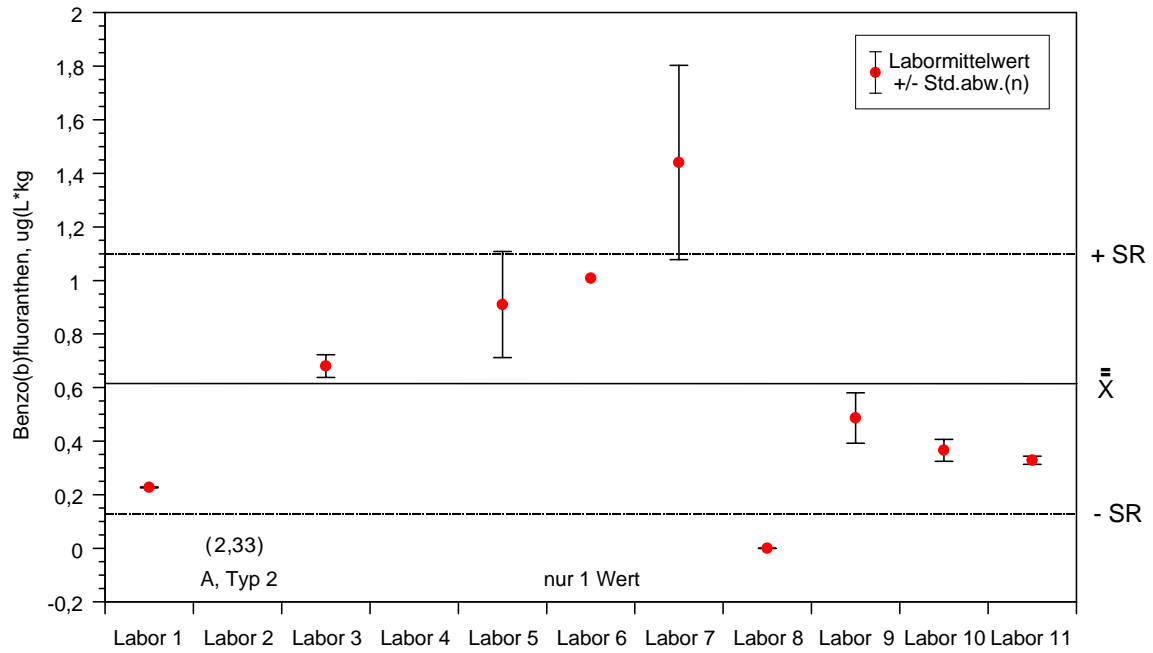
PAK B: Probenahme nach 7 Tagen; Benzo(a)anthracen



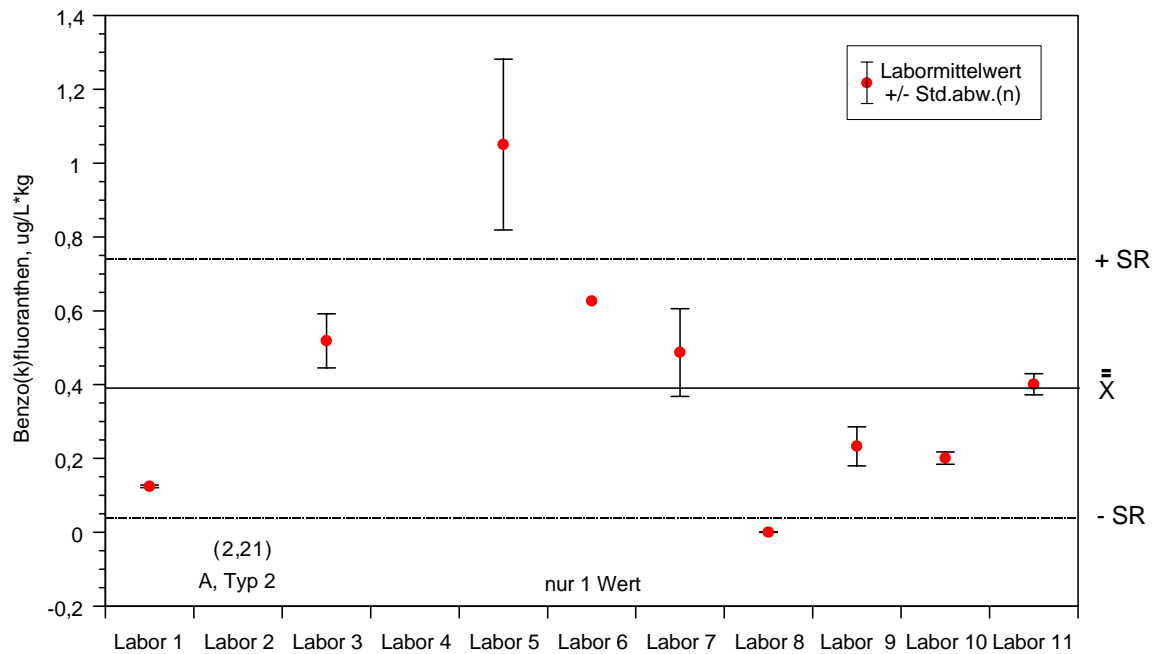
PAK B: Probenahme nach 7 Tagen; Chrysen



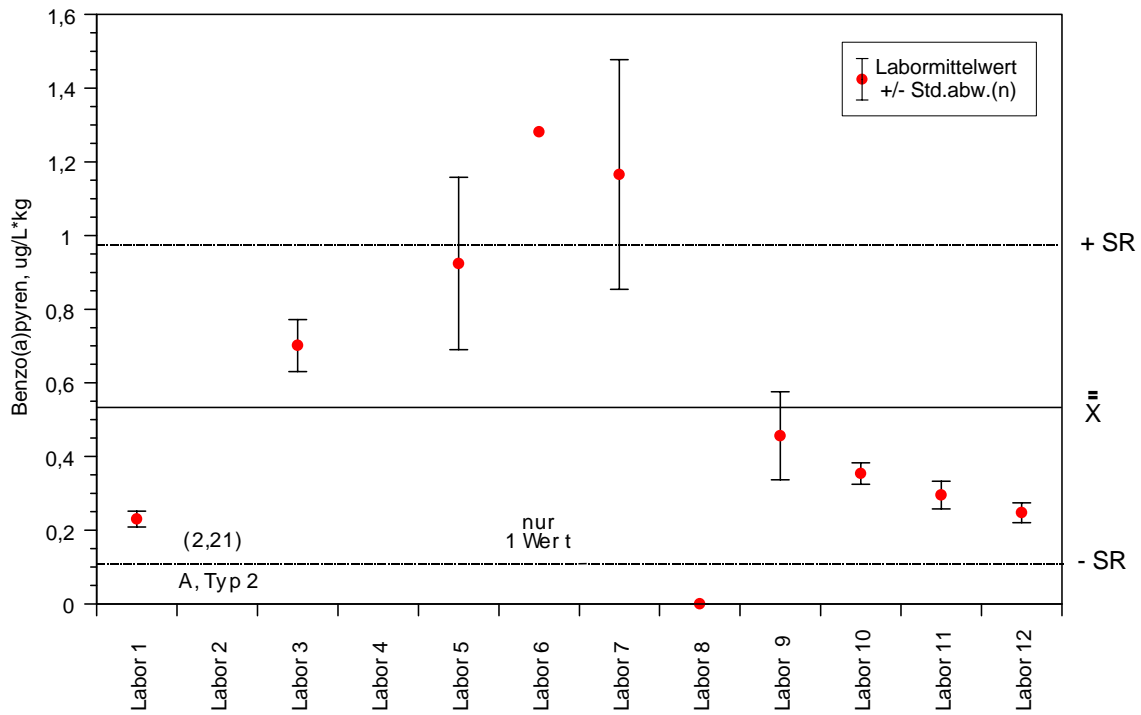
PAK B: Probenahme nach 7 Tagen; Benzo(b)fluoranthen



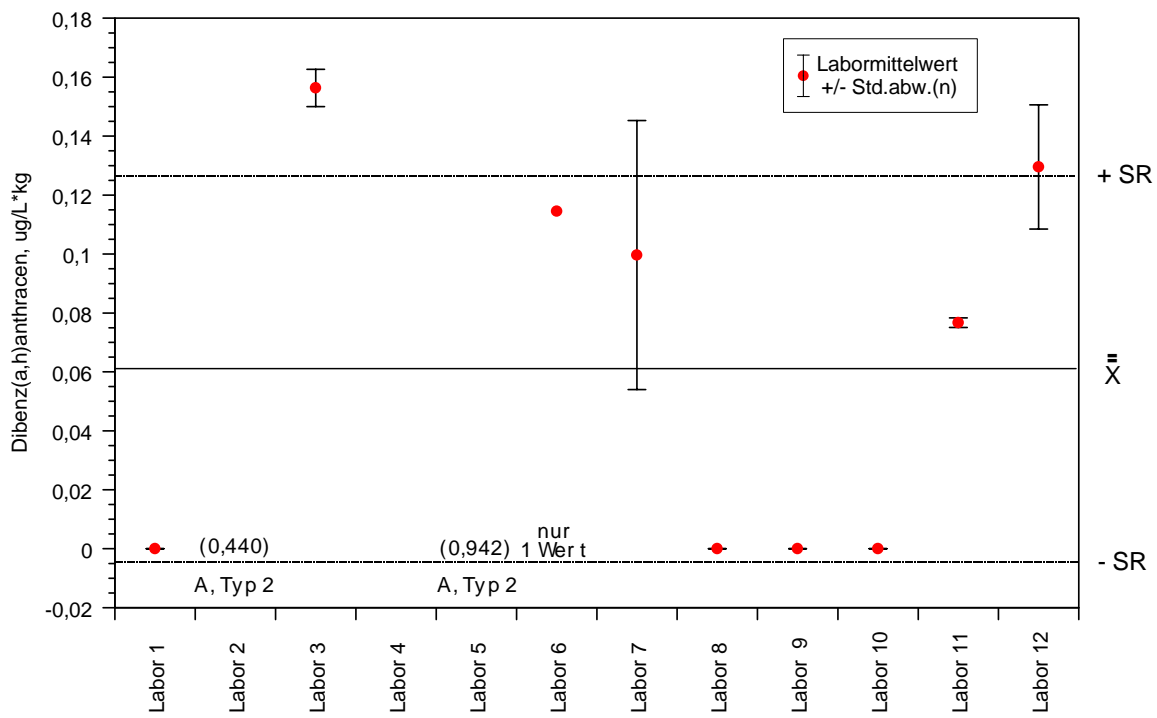
PAK B: Probenahme nach 7 Tagen; Benzo(k)fluoranthen



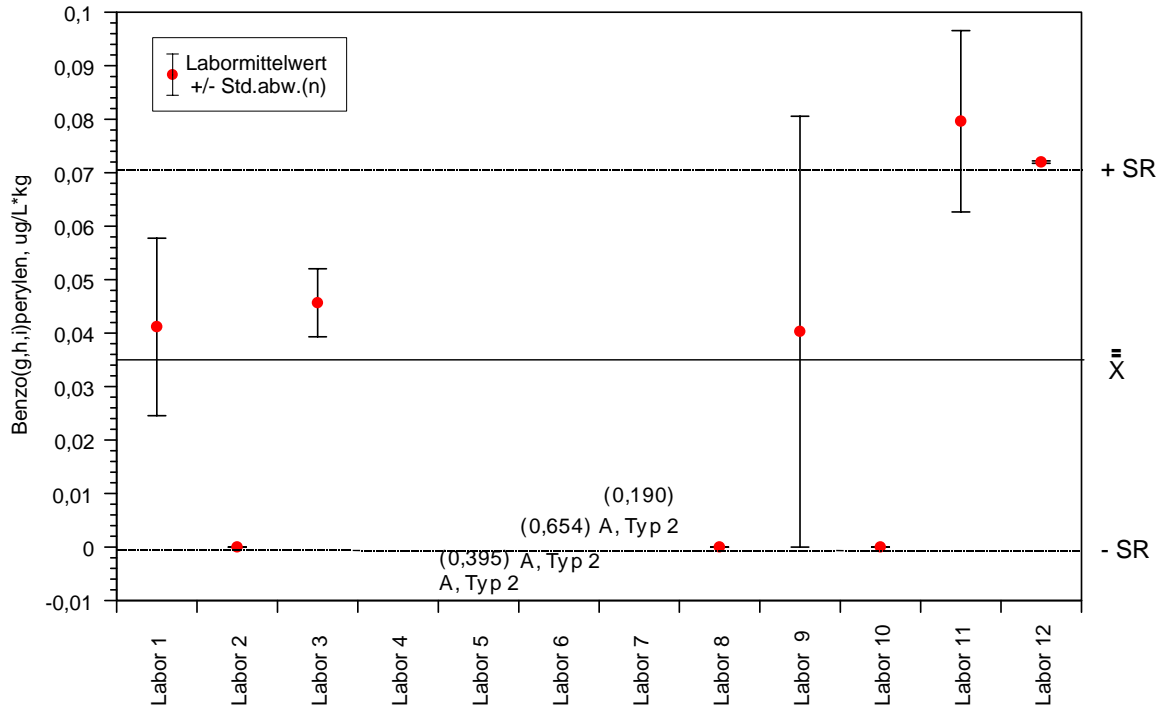
PAK B: Probenahme nach 7 Tagen; Benzo(a)pyren



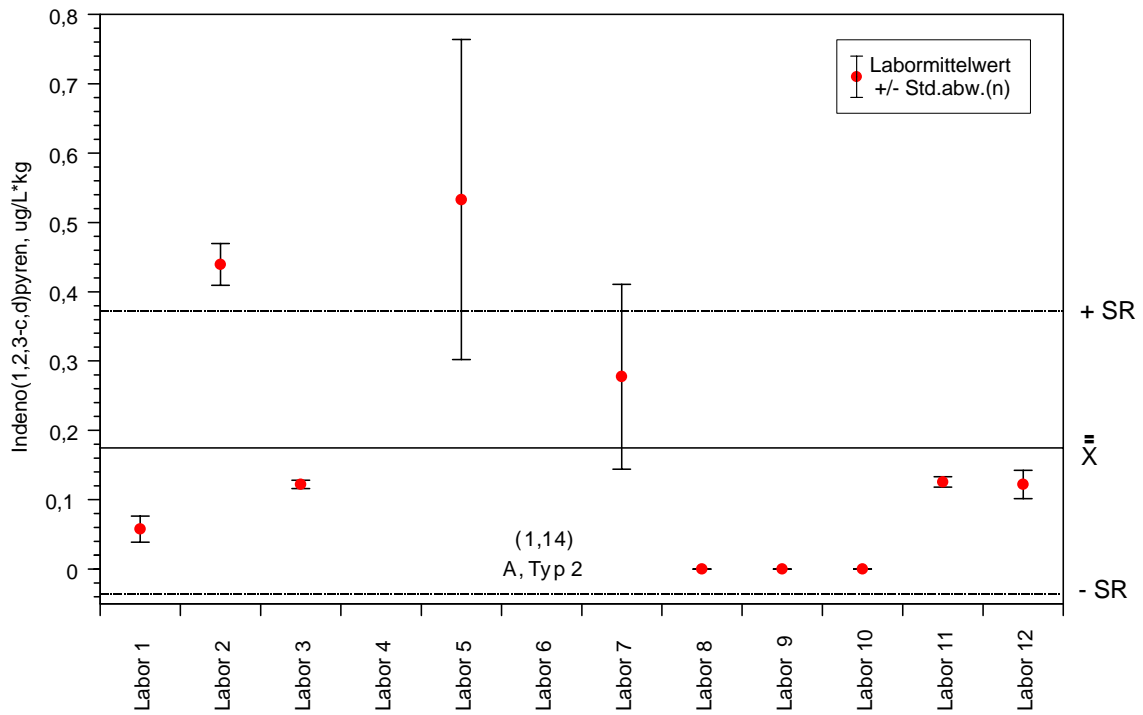
PAK B: Probenahme nach 7 Tagen; Dibenzo(a,h)anthracen



PAK B: Probenahme nach 7 Tagen; Benzo(g,h,i)perylen



PAK B: Probenahme nach 7 Tagen; Indeno(1,2,3-c,d)pyren



Anhang E

Labor 4 lieferte aufgrund von Termenschwierigkeiten keinerlei Daten zu den vereinbarten Vergleichsuntersuchungen.

Tabelle E1: Zur Auswertung verwendete Daten zu dem PAK-Analytikvergleich

Standard: Sollwert = 48 ng/L, c in ng/L		Labor 1	Labor 2	Labor 3	Labor 4	Labor 5	Labor 6	Labor 7	Labor 8	Labor 9	Labor 10	Labor 11	Labor 12
Naphthalin	1. Messung	55	60	55		61	54	93	25	48	39	41	48
Naphthalin	2. Messung	53	45	64		56	54	114	22	46	42	40	46
Naphthalin	3. Messung	52	50	47		51	54	49	26	66	44	40	51
Acenaphthy	1. Messung	46	55	46		46	48	49	< 50	50	k.A.	39	42
Acenaphthy	2. Messung	43	50	43		45	48	58	< 50	41	k.A.	40	42
Acenaphthy	3. Messung	46	51	48		50	48	32	< 50	57	k.A.	39	41
Acenaphth	1. Messung	49	60	47		55	52	58	22	49	30	40	44
Acenaphth	2. Messung	49	50	49		52	52	68	20	42	26	41	45
Acenaphth	3. Messung	50	50	50		54	52	45	26	52	30	40	45
Fluoren	1. Messung	49	60	52		41	50	47	33	48	33	40	40
Fluoren	2. Messung	49	52	46		39	50	57	30	45	24	41	42
Fluoren	3. Messung	50	55	52		39	50	42	35	51	33	42	42
Phenanth	1. Messung	55	56	58		53	52	52	37	50	39	41	48
Phenanth	2. Messung	53	48	61		51	52	62	32	50	29	41	50
Phenanth	3. Messung	56	50	62		63	52	52	37	47	37	42	50
Anthracen	1. Messung	45	51	42		50	46	54	34	43	35	40	50
Anthracen	2. Messung	44	41	41		50	46	40	29	43	26	42	44
Anthracen	3. Messung	43	45	39		46	46	61	35	47	32	42	44
Fluoranthen	1. Messung	58	54	71		60	52	46	40	50	30	41	43
Fluoranthen	2. Messung	57	47	74		61	52	50	38	48	29	41	41
Fluoranthen	3. Messung	57	51	71		58	52	46	40	48	35	42	42
Pyren	1. Messung	50	51	71		58	50	37	43	50	33	40	42
Pyren	2. Messung	48	46	72		60	50	38	41	48	27	40	43
Pyren	3. Messung	51	48	70		53	50	39	43	48	37	41	40
Benzo a	1. Messung	44	45	51		48	59	43	45	48	33	39	50
Benzo a	2. Messung	46	46	49		47	59	42	42	48	29	40	48
Benzo a	3. Messung	48	47	50		56	59	47	43	49	40	41	47
Chrysen	1. Messung	48	54	66		49	52	45	43	48	35	39	51
Chrysen	2. Messung	47	46	63		48	52	48	41	48	32	38	51
Chrysen	3. Messung	49	48	51		56	52	49	42	47	42	40	53
Benzo b	1. Messung	46	50	67		45	47	47	45	49	32	39	
Benzo b	2. Messung	43	40	73		46	47	51	41	48	30	38	
Benzo b	3. Messung	46	46	50		54	47	48	43	52	40	40	89
													83
Benzo k	1. Messung	46	50	65		46	45	44	45	49	32	39	86
Benzo k	2. Messung	43	40	70		48	45	45	43	49	30	39	
Benzo k	3. Messung	46	42	48		52	45	44	44	51	40	41	
Benzo a py	1. Messung	47	54	47		45	50	46	39	53	31	39	41
Benzo a py	2. Messung	43	42	52		46	50		38	53	27	40	40
Benzo a py	3. Messung	42	43	35		52	50	48	41	55	34	40	38
Dibenz	1. Messung	50	56	57		41	49	40	45	51	33	39	33
Dibenz	2. Messung	45	40	64		44	49	44	43	51	34	40	31
Dibenz	3. Messung	47	50	39		52	49	35	43	54	41	41	31
Benzo ghi	1. Messung	51	52	51		46	59	42	47	51	32	40	38
Benzo ghi	2. Messung	45	40	57		48	59	44	46	52	33	41	40
Benzo ghi	3. Messung	48	47	33		53	59	38	48	56	41	40	37
Indeno	1. Messung	49	52	61		45	40	39	44	51	38	40	45
Indeno	2. Messung	47	40	70		47	40	43	42	51	36	41	42
Indeno	3. Messung	45	51	43		54	40	43	42	54		41	41

Tabelle E2: Zur Auswertung verwendete Daten zu den Eluatanalysen der Blanksäule

Blanksäule, c in µg/L		Labor 1	Labor 2	Labor 3	Labor 4	Labor 5	Labor 6	Labor 7	Labor 8	Labor 9	Labor 10	Labor 11	Labor 12
Naphthalin	1. Probenahme	0,154	0,160	0,181		0,120	0,024	0,354	0,180	0,578	0,160	0,000	0,028
Naphthalin	2. Probenahme	0,189	0,100	0,317		0,360	0,019	0,053	0,100	0,354	0,120	0,000	0,030
Naphthalin	3. Probenahme	0,165	0,000	0,037		0,220	0,012	0,030	0,000	0,132	0,000	0,000	0,037
Acenaphthy	1. Probenahme	0,000	0,040	0,018		0,000	0,007	0,290	0,000	0,000	0,000	0,000	0,001
Acenaphthy	2. Probenahme	0,000	0,060	0,021		0,000	0,011	0,045	0,000	0,000	0,000	0,000	0,004
Acenaphthy	3. Probenahme	0,000	0,000	0,001		0,000	0,003	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,002
Acenaphth	1. Probenahme	0,000	0,000	0,027		0,000	0,002	0,229	0,000	0,037	0,000	0,000	0,005
Acenaphth	2. Probenahme	0,000	0,030	0,024		0,110	0,007	0,041	0,000	0,000	0,000	0,000	0,006
Acenaphth	3. Probenahme	0,008	0,000	0,011		0,120	0,003	0,013	0,000	0,000	0,000	0,000	0,006
Fluoren	1. Probenahme	0,000	0,030	0,016		0,003	0,002	0,280	0,000	0,025	0,031	0,000	0,002
Fluoren	2. Probenahme	0,000	0,050	0,009		0,002	0,014	0,104	0,000	0,000	0,031	0,000	0,003
Fluoren	3. Probenahme	0,009	0,000	0,002		0,000	0,005	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,003
Phenanth	1. Probenahme	0,000	0,030	0,030		0,006	0,013	0,128	0,000	0,055	0,071	0,000	0,005
Phenanth	2. Probenahme	0,000	0,030	0,021		0,007	0,026	0,127	0,000	0,000	0,036	0,000	0,007
Phenanth	3. Probenahme	0,000	0,000	0,006		0,000	0,011	0,023	0,010	0,000	0,008	0,000	0,009
Anthracen	1. Probenahme	0,000	0,000	0,005		0,000	0,000	0,217	0,000	0,000	0,011	0,000	0,003
Anthracen	2. Probenahme	0,000	0,000	0,005		0,000	0,002	0,114	0,000	0,000	0,006	0,000	0,006
Anthracen	3. Probenahme	0,000	0,000	0,001		0,000	0,004	0,014	0,000	0,000	0,009	0,000	0,001
Fluoranthen	1. Probenahme	0,000	0,000	0,018		0,000	0,000	0,074	0,000	0,020	0,028	0,000	0,000
Fluoranthen	2. Probenahme	0,000	0,000	0,012		0,000	0,014	0,136	0,000	0,000	0,015	0,000	0,000
Fluoranthen	3. Probenahme	0,000	0,000	0,006		0,000	0,007	0,014	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
Pyren	1. Probenahme	0,000	0,000	0,012		0,000	0,000	0,033	0,000	0,017	0,023	0,000	0,000
Pyren	2. Probenahme	0,000	0,000	0,009		0,000	0,007	0,057	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
Pyren	3. Probenahme	0,000	0,000	0,006		0,000	0,008	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,001
Benzo a	1. Probenahme	0,000	0,000	0,001		0,000	0,001	0,014	0,000	0,014	0,000	0,000	0,006
Benzo a	2. Probenahme	0,000	0,000	0,000		0,000	0,001	0,019	0,000	0,000	0,000	0,000	0,003
Benzo a	3. Probenahme	0,000	0,000	0,000		0,000	0,003	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,004
Chrysen	1. Probenahme	0,000	0,000	0,002		0,000	0,001	0,014	0,000	0,000	0,000	0,000	0,006
Chrysen	2. Probenahme	0,000	0,000	0,000		0,000	0,001	0,015	0,000	0,000	0,000	0,000	0,003
Chrysen	3. Probenahme	0,000	0,000	0,000		0,000	0,003	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,004
Benzo b	1. Probenahme	0,000	0,000	0,000		0,000	0,001	0,010	0,000	0,000	0,000	0,000	
Benzo b	2. Probenahme	0,000	0,000	0,000		0,000	0,000	0,011	0,000	0,000	0,000	0,000	
Benzo b	3. Probenahme	0,000	0,000	0,000		0,000	0,002	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
													0,002
Benzo k	1. Probenahme	0,000	0,000	0,000		0,000	0,001	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,002
Benzo k	2. Probenahme	0,000	0,000	0,000		0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	
Benzo k	3. Probenahme	0,000	0,000	0,000		0,000	0,002	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	
Benzo a py	1. Probenahme	0,000	0,000	0,000		0,000	0,001	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
Benzo a py	2. Probenahme	0,000	0,000	0,000		0,000	0,001	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,005
Benzo a py	3. Probenahme	0,000	0,000	0,000		0,000	0,002	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
Dibenz	1. Probenahme	0,000	0,000	0,000		0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
Dibenz	2. Probenahme	0,000	0,000	0,000		0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
Dibenz	3. Probenahme	0,000	0,000	0,000		0,000	0,002	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
Benzo ghi	1. Probenahme	0,000	0,000	0,000		0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
Benzo ghi	2. Probenahme	0,000	0,000	0,000		0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,002
Benzo ghi	3. Probenahme	0,000	0,000	0,000		0,000	0,002	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,001
Indeno	1. Probenahme	0,000	0,000	0,000		0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
Indeno	2. Probenahme	0,000	0,000	0,000		0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
Indeno	3. Probenahme	0,000	0,000	0,000		0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
Summe oNaph	1. Probenahme	0,000	0,100	0,129		0,009	0,029	1,289	0,000	0,168	0,164	0,000	0,028
Summe oNaph	2. Probenahme	0,000	0,170	0,101		0,119	0,084	0,669	0,000	0,000	0,088	0,000	0,042
Summe oNaph	3. Probenahme	0,017	0,000	0,033		0,120	0,057	0,064	0,010	0,000	0,017	0,000	0,033

Tabelle E3: Zur Auswertung verwendete Daten zu den Eluatanalysen der Bodenprobe A;
1. Probenahme nach 24 h

PAK A: 1. Probenahme nach 24 h, c in µg/L													
		Labor 1	Labor 2	Labor 3	Labor 4	Labor 5	Labor 6	Labor 7	Labor 8	Labor 9	Labor 10	Labor 11	Labor 12
Naphthalin	1. Säule	0,000	0,000	0,195		0,150	0,000	0,126	0,450	0,530	0,063	0,014	0,034
Naphthalin	2. Säule	0,000	0,000	0,141		0,130	0,000	0,781	0,013	0,350	0,123	0,015	0,040
Acenaphthy	1. Säule	0,000	0,020	0,021		0,040	0,002	0,010	0,050	0,000	0,000	0,006	0,007
Acenaphthy	2. Säule	0,000	0,025	0,017		0,040	0,000	1,497	0,000	0,000	0,000	0,008	0,005
Acenaphth	1. Säule	0,000	0,030	0,023		0,120	0,002	0,000	0,016	0,000	0,000	0,016	0,008
Acenaphth	2. Säule	0,007	0,035	0,026		0,110	0,000	0,562	0,000	0,000	0,039	0,022	0,006
Fluoren	1. Säule	0,000	0,000	0,030		0,014	0,000	0,000	0,027	0,097	0,015	0,010	0,004
Fluoren	2. Säule	0,000	0,000	0,024		0,035	0,000	1,042	0,000	0,083	0,046	0,013	0,003
Phenanth	1. Säule	0,000	0,020	0,061		0,083	0,001	0,000	0,029	0,265	0,012	0,024	0,011
Phenanth	2. Säule	0,000	0,030	0,072		0,210	0,000	0,527	0,000	0,285	0,031	0,023	0,011
Anthracen	1. Säule	0,000	0,000	0,020		0,025	0,000	0,000	0,013	0,089	0,000	0,009	0,002
Anthracen	2. Säule	0,000	0,000	0,024		0,045	0,000	1,110	0,008	0,080	0,007	0,012	0,002
Fluoranthen	1. Säule	0,074	0,120	0,070		0,120	0,000	0,000	0,039	0,251	0,025	0,041	0,028
Fluoranthen	2. Säule	0,087	0,115	0,078		0,130	0,007	0,307	0,000	0,233	0,033	0,044	0,027
Pyren	1. Säule	0,020	0,110	0,048		0,084	0,005	0,013	0,012	0,111	0,029	0,043	0,024
Pyren	2. Säule	0,031	0,080	0,050		0,094	0,004	0,149	0,011	0,111	0,025	0,050	0,023
Benzo a	1. Säule	0,005	0,015	0,006		0,030	0,000	0,014	0,006	0,019	0,000	0,008	0,013
Benzo a	2. Säule	0,004	0,012	0,007		0,030	0,000	0,042	0,010	0,017	0,008	0,008	0,013
Chrysen	1. Säule	0,009	0,020	0,015		0,016	0,002	0,014	0,009	0,000	0,007	0,011	0,014
Chrysen	2. Säule	0,008	0,018	0,016		0,016	0,002	0,046	0,011	0,014	0,007	0,010	0,014
Benzo b	1. Säule	0,006	0,000	0,002		0,016	0,003	0,011	0,000	0,000	0,000	0,008	
Benzo b	2. Säule	0,009	0,000	0,009		0,014	0,013	0,039	0,005	0,000	0,008	0,006	0,010
Benzo k	1. Säule	0,003	0,000	0,001		0,005	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,009	0,013
Benzo k	2. Säule	0,004	0,000	0,007		0,004	0,000	0,011	0,000	0,000	0,000	0,008	
Benzo a py	1. Säule	0,008	0,000	0,002		0,016	0,003	0,000	0,000	0,000	0,000	0,007	0,000
Benzo a py	2. Säule	0,012	0,000	0,010		0,014	0,002	0,030	0,000	0,000	0,000	0,008	0,002
Dibenz	1. Säule	0,000	0,000	0,000		0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
Dibenz	2. Säule	0,000	0,000	0,002		0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
Benzo ghi	1. Säule	0,000	0,000	0,000		0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,001
Benzo ghi	2. Säule	0,000	0,000	0,000		0,002	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
Indeno	1. Säule	0,000	0,000	0,001		0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
Indeno	2. Säule	0,000	0,000	0,000		0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
Summe oNaph	1. Säule	0,125	0,335	0,300		0,569	0,018	0,062	0,201	0,832	0,088	0,192	0,122
Summe oNaph	2. Säule	0,162	0,315	0,342		0,744	0,028	5,362	0,045	0,823	0,204	0,212	0,119
Bodenmasse	1. Säule	526	567	531		414	387	630	528	539	477	540,1	500
Bodenmasse	2. Säule	513	580	597		471	381	416	558	513	419	511,6	500

Tabelle E4: Zur Auswertung verwendete Daten zu den Eluatanalysen der Bodenprobe A;
2. Probenahme nach 48 h

PAK A: 2. Probenahme nach 48 h, c in µg/L													
		Labor 1	Labor 2	Labor 3	Labor 4	Labor 5	Labor 6	Labor 7	Labor 8	Labor 9	Labor 10	Labor 11	Labor 12
Naphthalin	1. Säule	0,033	0,000	0,154		0,220	0,000	0,230	0,090	0,069	0,036	0,008	0,032
Naphthalin	2. Säule	0,028	0,000	0,370		0,170	0,000	0,033	0,000	0,127	0,096	0,010	0,022
Acenaphthy	1. Säule	0,000	0,025	0,021		0,051	0,000	0,046	0,000	0,000	0,000	0,000	0,006
Acenaphthy	2. Säule	0,000	0,040	0,026		0,051	0,000	0,031	0,000	0,000	0,000	0,005	0,007
Acenaphth	1. Säule	0,000	0,000	0,021		0,110	0,000	0,028	0,000	0,000	0,000	0,013	0,008
Acenaphth	2. Säule	0,005	0,000	0,030		0,140	0,000	0,014	0,000	0,000	0,025	0,011	0,011
Fluoren	1. Säule	0,000	0,000	0,027		0,035	0,000	0,035	0,010	0,000	0,006	0,011	0,006
Fluoren	2. Säule	0,000	0,000	0,036		0,035	0,000	0,020	0,000	0,000	0,030	0,005	0,008
Phenanth	1. Säule	0,000	0,015	0,086		0,110	0,000	0,013	0,012	0,000	0,008	0,021	0,016
Phenanth	2. Säule	0,000	0,015	0,121		0,130	0,000	0,000	0,008	0,021	0,020	0,009	0,017
Anthracen	1. Säule	0,000	0,000	0,037		0,039	0,000	0,026	0,010	0,000	0,000	0,008	0,004
Anthracen	2. Säule	0,000	0,000	0,043		0,041	0,000	0,027	0,011	0,000	0,000	0,008	0,003
Fluoranth	1. Säule	0,075	0,075	0,129		0,110	0,000	0,024	0,023	0,035	0,010	0,029	0,020
Fluoranth	2. Säule	0,071	0,074	0,538		0,130	0,000	0,010	0,043	0,082	0,021	0,025	0,026
Pyren	1. Säule	0,029	0,050	0,096		0,066	0,000	0,012	0,012	0,000	0,020	0,048	0,024
Pyren	2. Säule	0,027	0,050	0,220		0,100	0,000	0,000	0,014	0,035	0,020	0,030	0,027
Benzo a	1. Säule	0,004	0,000	0,011		0,015	0,000	0,000	0,005	0,000	0,000	0,005	0,009
Benzo a	2. Säule	0,005	0,000	0,023		0,023	0,000	0,000	0,007	0,000	0,000	0,005	0,008
Chrysen	1. Säule	0,004	0,000	0,019		0,007	0,001	0,017	0,008	0,000	0,000	0,008	0,007
Chrysen	2. Säule	0,004	0,000	0,039		0,013	0,002	0,018	0,009	0,000	0,000	0,007	0,012
Benzo b	1. Säule	0,008	0,000	0,003		0,010	0,001	0,026	0,000	0,000	0,000	0,005	
Benzo b	2. Säule	0,009	0,000	0,008		0,014	0,003	0,020	0,006	0,000	0,006	0,000	0,009
Benzo k	1. Säule	0,004	0,000	0,003		0,002	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,005	0,012
Benzo k	2. Säule	0,003	0,000	0,008		0,004	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	
Benzo a py	1. Säule	0,011	0,000	0,004		0,008	0,001	0,025	0,000	0,000	0,000	0,006	0,002
Benzo a py	2. Säule	0,014	0,000	0,010		0,012	0,002	0,011	0,000	0,000	0,000	0,006	0,003
Dibenz	1. Säule	0,000	0,000	0,000		0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
Dibenz	2. Säule	0,000	0,000	0,002		0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
Benzo ghi	1. Säule	0,000	0,000	0,000		0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,002
Benzo ghi	2. Säule	0,000	0,000	0,000		0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,002
Indeno	1. Säule	0,000	0,000	0,000		0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
Indeno	2. Säule	0,000	0,000	0,000		0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
Summe oNaph	1. Säule	0,135	0,165	0,457		0,563	0,003	0,252	0,080	0,035	0,044	0,159	0,113
Summe oNaph	2. Säule	0,138	0,179	1,104		0,693	0,007	0,151	0,098	0,138	0,122	0,111	0,136
Bodenmasse	1. Säule	526	567	531		414	387	630	528	539	477	540,1	500
Bodenmasse	2. Säule	513	580	597		471	381	416	558	513	419	511,6	500

Tabelle E5: Zur Auswertung verwendete Daten zu den Eluatanalysen der Bodenprobe A;
3. Probenahme nach 7 Tagen

PAK A: 3. Probenahme nach 7 Tagen, c in µg/L													
		Labor 1	Labor 2	Labor 3	Labor 4	Labor 5	Labor 6	Labor 7	Labor 8	Labor 9	Labor 10	Labor 11	Labor 12
Naphthalin	1. Säule	0,171	0,000	0,016		0,240	0,000	0,084	0,000	0,372	0,000	0,008	0,033
Naphthalin	2. Säule	0,150	0,000	0,025		0,300	0,000	0,010	0,000	0,305	0,000	0,000	0,025
Acenaphthy	1. Säule	0,048	0,015	0,003		0,088	0,003	0,020	0,000	0,000	0,000	0,005	0,005
Acenaphthy	2. Säule	0,033	0,020	0,002		0,075	0,004	0,013	0,000	0,000	0,000	0,000	0,004
Acenaphth	1. Säule	0,022	0,000	0,011		0,086	0,000	0,000	0,000	0,044	0,000	0,007	0,006
Acenaphth	2. Säule	0,016	0,000	0,009		0,120	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,008	0,005
Fluoren	1. Säule	0,063	0,000	0,002		0,079	0,000	0,000	0,000	0,091	0,000	0,009	0,004
Fluoren	2. Säule	0,044	0,000	0,002		0,070	0,000	0,040	0,000	0,073	0,009	0,006	0,005
Phenanth	1. Säule	0,146	0,000	0,003		0,400	0,006	0,019	0,000	0,317	0,009	0,018	0,015
Phenanth	2. Säule	0,089	0,000	0,001		0,350	0,000	0,000	0,000	0,318	0,032	0,009	0,015
Anthracen	1. Säule	0,080	0,000	0,002		0,130	0,001	0,000	0,000	0,095	0,000	0,008	0,002
Anthracen	2. Säule	0,054	0,000	0,001		0,110	0,000	0,026	0,000	0,094	0,009	0,006	0,003
Fluoranthen	1. Säule	0,177	0,050	0,006		0,240	1,380	0,000	0,012	0,234	0,032	0,016	0,021
Fluoranthen	2. Säule	0,132	0,050	0,009		0,200	0,002	0,016	0,010	0,000	0,048	0,010	0,018
Pyren	1. Säule	0,157	0,033	0,014		0,190	0,068	0,000	0,000	0,152	0,031	0,020	0,024
Pyren	2. Säule	0,113	0,035	0,021		0,160	0,000	0,014	0,000	0,130	0,040	0,016	0,021
Benzo a	1. Säule	0,026	0,000	0,002		0,027	0,003	0,010	0,000	0,000	0,000	0,006	0,009
Benzo a	2. Säule	0,022	0,000	0,002		0,028	0,000	0,000	0,000	0,020	0,008	0,000	0,008
Chrysen	1. Säule	0,022	0,000	0,003		0,016	0,004	0,000	0,000	0,017	0,000	0,008	0,008
Chrysen	2. Säule	0,012	0,000	0,004		0,017	0,000	0,000	0,000	0,017	0,007	0,000	0,007
Benzo b	1. Säule	0,011	0,000	0,003		0,012	0,003	0,000	0,000	0,000	0,000	0,006	
Benzo b	2. Säule	0,009	0,000	0,002		0,015	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,006
													0,006
Benzo k	1. Säule	0,006	0,000	0,003		0,003	0,001	0,000	0,000	0,000	0,000	0,006	0,005
Benzo k	2. Säule	0,005	0,000	0,002		0,004	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	
Benzo a py	1. Säule	0,017	0,000	0,003		0,009	0,005	0,000	0,000	0,000	0,000	0,006	0,002
Benzo a py	2. Säule	0,014	0,000	0,004		0,014	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,002
Dibenz	1. Säule	0,000	0,000	0,000		0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
Dibenz	2. Säule	0,000	0,000	0,001		0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
Benzo ghi	1. Säule	0,000	0,000	0,000		0,004	0,001	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
Benzo ghi	2. Säule	0,000	0,000	0,000		0,005	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,001
Indeno	1. Säule	0,000	0,000	0,000		0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
Indeno	2. Säule	0,000	0,000	0,000		0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
Summe oNaph	1. Säule	0,775	0,098	0,055		1,284	1,475	0,049	0,012	0,950	0,072	0,115	0,102
Summe oNaph	2. Säule	0,543	0,105	0,060		1,168	0,006	0,109	0,010	0,652	0,153	0,055	0,095
Bodenmasse	1. Säule	526	567	531		414	387	630	528	539	477	540,1	500
Bodenmasse	2. Säule	513	580	597		471	381	416	558	513	419	511,6	500

Tabelle E6: Zur Auswertung verwendete Daten zu den Eluatanalysen der Bodenprobe B;
1. Probenahme nach 24 h (Labor 6 lieferte aufgrund von Eluatverlusten je
Verbindung nur einen Wert)

PAK B: 1. Probenahme nach 24 h, c in µg/L													
		Labor 1	Labor 2	Labor 3	Labor 4	Labor 5	Labor 6	Labor 7	Labor 8	Labor 9	Labor 10	Labor 11	Labor 12
Naphthalin	1. Säule	1620	137	640		243	113	382	634	3090	196	692	2368
Naphthalin	2. Säule	1089	150	624		221		115	338	3170	234	156	2062
Acenaphthy	1. Säule	684	445	388		455	323	467	304	1050	394	485	486
Acenaphthy	2. Säule	648	485	444		398		229	158	798	348	295	472
Acenaphth	1. Säule	227,0	190,0	154,0		220,0	95,7	182,0	94,8	260,0	138,0	232,0	187,0
Acenaphth	2. Säule	220,0	200,0	190,0		201,0		108,0	57,1	253,0	118,0	152,0	180,0
Fluoren	1. Säule	427,0	240,0	269,0		341,0	160,0	231,0	169,0	297,0	196,0	330,0	280,0
Fluoren	2. Säule	413,0	246,0	308,0		284,0		158,0	126,0	290,0	177,0	242,0	276,0
Phenanth	1. Säule	327,0	55,0	242,0		227,0	155,0	77,7	140,0	310,0	146,0	252,0	236,0
Phenanth	2. Säule	301,0	54,0	270,0		185,0		67,0	126,0	304,0	151,0	210,0	237,0
Anthracen	1. Säule	49,300	32,000	48,000		51,000	36,800	173,000	22,100	35,900	33,800	44,300	41,900
Anthracen	2. Säule	48,100	33,000	59,000		42,000		128,000	13,000	35,400	31,600	39,500	41,300
Fluoranth	1. Säule	84,000	68,000	68,000		49,000	50,800	38,800	11,400	35,900	35,400	36,200	28,100
Fluoranth	2. Säule	54,400	71,000	70,000		47,000		33,000	13,000	36,700	33,000	36,000	29,000
Pyren	1. Säule	32,000	46,000	49,000		30,000	28,300	18,600	14,300	21,000	20,600	24,300	15,800
Pyren	2. Säule	27,800	48,000	48,000		29,000		16,140	6,900	20,300	20,100	25,100	16,300
Benzo a	1. Säule	1,748	7,000	3,550		3,940	2,790	4,535	0,900	1,360	2,110	2,450	1,670
Benzo a	2. Säule	1,496	9,400	4,270		3,480		2,509	0,800	1,520	2,090	2,830	2,040
Chrysen	1. Säule	0,788	4,500	2,930		2,990	1,700	2,901	0,600	1,360	2,300	1,650	1,570
Chrysen	2. Säule	0,688	6,300	2,870		2,700		1,549	0,500	1,770	1,880	1,890	1,590
Benzo b	1. Säule	0,246	0,600	0,610		0,850	0,560	1,976	0,100	0,410	0,400	0,450	
Benzo b	2. Säule	0,136	1,400	0,750		0,860		0,746	0,000	0,392	0,340	0,440	0,731
Benzo k	1. Säule	0,108	0,600	0,497		0,980	0,350	0,675	0,000	0,190	0,260	0,550	0,765
Benzo k	2. Säule	0,068	1,400	0,568		0,950		0,261	0,000	0,190	0,220	0,410	
Benzo a py	1. Säule	0,294	0,800	0,650		0,860	0,660	1,810	0,200	0,370	0,520	0,520	0,280
Benzo a py	2. Säule	0,170	1,400	0,805		0,900		0,663	0,000	0,354	0,440	0,530	0,268
Dibenz	1. Säule	0,020	0,000	0,203		0,220	0,077	0,237	0,000	0,036	0,068	0,051	0,053
Dibenz	2. Säule	0,008	0,000	0,218		0,180		0,078	0,000	0,032	0,069	0,050	0,032
Benzo ghi	1. Säule	0,082	0,000	0,059		0,150	0,330	0,558	0,000	0,124	0,120	0,090	0,039
Benzo ghi	2. Säule	0,037	0,000	0,073		0,220		0,172	0,000	0,125	0,092	0,100	0,040
Indeno	1. Säule	0,081	0,000	0,163		0,190	0,000	0,748	0,000	0,099	0,190	0,120	0,107
Indeno	2. Säule	0,023	0,000	0,186		0,260		0,240	0,000	0,082	0,150	0,120	0,058
Summe oNaph	1. Säule	1833,7	1089,5	1226,7		1383,2	856,1	1201,5	757,4	2013,7	969,8	1409,7	1279,3
Summe oNaph	2. Säule	1714,9	1156,9	1398,7		1195,6		745,4	501,3	1741,9	884,0	1006,0	1256,4
Bodenmasse	1. Säule	510,0	448,0	485,0		427,0	344,0	507,0	544,0	457,0	440,0	490,3	510,1
Bodenmasse	2. Säule	514,0	514,0	589,0		488,0	386,0	526,0	495,0	491,0	486,0	537,3	601,0

Tabelle E7: Zur Auswertung verwendete Daten zu den Eluatanalysen der Bodenprobe B;
2. Probenahme nach 48 h (Labor 6 lieferte aufgrund von Eluatverlusten keine
Werte)

PAK B: 2. Probenahme nach 48 h, c in µg/L													
		Labor 1	Labor 2	Labor 3	Labor 4	Labor 5	Labor 6	Labor 7	Labor 8	Labor 9	Labor 10	Labor 11	Labor 12
Naphthalin	1. Säule	1037	57	432		232		96	506	2600	181	230	1618
Naphthalin	2. Säule	822	80	405		265		60	421	2410	212	105	1029
Acenaphthy	1. Säule	506	290	360		378		581	247	410	389	272	397
Acenaphthy	2. Säule	578	335	344		404		166	314	355	321	198	382
Acenaphth	1. Säule	179,0	142,0	153,0		200,0		232,0	83,1	250,0	136,0	150,0	149,0
Acenaphth	2. Säule	208,0	150,0	144,0		196,0		85,7	100,0	241,0	109,0	118,0	147,0
Fluoren	1. Säule	340,0	154,0	246,0		331,0		305,0	164,0	270,0	186,0	232,0	232,0
Fluoren	2. Säule	396,0	165,0	254,0		313,0		155,9	194,0	279,0	157,0	185,0	237,0
Phenanth	1. Säule	242,0	3,0	212,0		282,0		95,5	147,0	270,0	133,0	187,0	206,0
Phenanth	2. Säule	282,0	7,0	232,0		268,0		89,9	209,0	292,0	127,0	138,0	217,0
Anthracen	1. Säule	44,100	16,500	47,170		55,000		218,000	24,700	31,000	33,400	36,800	38,000
Anthracen	2. Säule	49,100	18,000	50,700		54,000		136,980	33,700	34,300	29,900	31,900	38,400
Fluoranthen	1. Säule	56,500	46,000	46,880		49,000		36,900	16,900	32,300	35,200	34,200	27,200
Fluoranthen	2. Säule	62,000	44,000	62,600		50,000		48,690	26,700	36,800	31,500	33,500	29,100
Pyren	1. Säule	27,100	30,000	29,520		29,000		18,300	14,300	18,600	20,700	23,500	15,200
Pyren	2. Säule	29,200	29,000	38,200		29,000		23,850	25,300	21,600	17,900	20,500	16,300
Benzo a	1. Säule	1,947	5,000	3,350		3,230		3,215	0,900	1,740	1,300	2,350	1,070
Benzo a	2. Säule	1,736	4,500	3,540		3,050		3,544	1,100	2,030	1,420	2,350	1,400
Chrysen	1. Säule	0,877	3,300	2,220		2,240		2,218	0,600	1,740	1,010	1,520	1,020
Chrysen	2. Säule	0,828	3,000	2,340		2,160		2,185	0,700	1,400	1,090	1,660	1,140
Benzo b	1. Säule	0,191	0,600	0,358		0,550		1,184	0,000	0,261	0,200	0,360	
Benzo b	2. Säule	0,137	0,800	0,395		0,490		0,998	0,000	0,406	0,180	0,340	
													0,266
Benzo k	1. Säule	0,081	0,500	0,290		0,620		0,400	0,000	0,124	0,140	0,450	0,299
Benzo k	2. Säule	0,065	0,600	0,319		0,610		0,336	0,000	0,203	0,120	0,460	
Benzo a py	1. Säule	0,212	0,700	0,380		0,560		1,076	0,200	0,236	0,270	0,410	0,093
Benzo a py	2. Säule	0,166	0,700	0,455		0,530		0,852	0,000	0,393	0,240	0,410	0,089
Dibenz	1. Säule	0,019	0,000	0,092		0,068		0,130	0,000	0,016	0,000	0,034	0,053
Dibenz	2. Säule	0,007	0,000	0,110		0,082		0,089	0,000	0,034	0,000	0,050	0,025
Benzo ghi	1. Säule	0,031	0,000	0,030		0,092		0,291	0,000	0,052	0,000	0,060	0,014
Benzo ghi	2. Säule	0,020	0,000	0,033		0,110		0,191	0,000	0,127	0,000	0,035	0,017
Indeno	1. Säule	0,048	0,000	0,082		0,110		0,409	0,000	0,032	0,110	0,010	0,047
Indeno	2. Säule	0,024	0,000	0,093		0,130		0,274	0,000	0,014	0,098	0,085	0,049
Summe oNaph	1. Säule	1398,1	691,6	1101,4		1331,5		1495,6	698,7	1286,1	935,3	940,7	1067,0
Summe oNaph	2. Säule	1607,3	757,6	1133,1	0,0	1321,2		715,9	904,5	1264,3	796,4	730,3	1069,8
Bodenmasse	1. Säule	510,0	448,0	485,0		427,0	344,0	507,0	544,0	457,0	440,0	490,3	510,1
Bodenmasse	2. Säule	514,0	514,0	589,0		488,0	386,0	526,0	495,0	491,0	486,0	537,3	601,0

Tabelle E8: Zur Auswertung verwendete Daten zu den Eluatanalysen der Bodenprobe B; 3. Probenahme nach 7 Tagen (Labor 6 lieferte aufgrund von Eluatverlusten je Verbindung nur einen Wert)

PAK B: 3. Probenahme nach 7 Tagen, c in µg/L													
		Labor 1	Labor 2	Labor 3	Labor 4	Labor 5	Labor 6	Labor 7	Labor 8	Labor 9	Labor 10	Labor 11	Labor 12
Naphthalin	1. Säule	1813	34	327		196		237	334	1770	113	180	1494
Naphthalin	2. Säule	899	23	220		358	91	52	423	1170	104	178	1105
Acenaphthy	1. Säule	635	177	289		207		552	247	467	226	95	302
Acenaphthy	2. Säule	403	204	234		306	196	118	190	300	176	100	277
Acenaphth	1. Säule	218,0	100,0	129,5		107,0		255,1	87,0	253,0	85,7	51,3	124,0
Acenaphth	2. Säule	168,0	107,0	104,3		144,0	71,0	72,7	107,0	100,5	65,2	52,5	126,0
Fluoren	1. Säule	422,0	99,0	219,1		185,0		340,9	169,0	278,0	135,0	58,1	187,0
Fluoren	2. Säule	362,0	112,0	190,1		236,0	120,0	73,4	213,0	170,0	116,0	60,2	195,0
Phenanth	1. Säule	353,0	0,4	220,7		225,0		106,9	155,0	316,0	124,0	33,7	173,0
Phenanth	2. Säule	351,0	1,6	194,2		240,0	104,0	24,8	210,0	209,0	117,0	33,2	193,0
Anthracen	1. Säule	59,000	11,000	44,150		47,000		242,500	26,000	36,600	29,400	12,600	36,900
Anthracen	2. Säule	58,400	12,500	39,530		49,000	24,100	27,920	38,900	23,500	26,500	12,200	37,700
Fluoranth	1. Säule	43,600	37,000	66,900		52,000		43,180	19,500	37,900	31,500	19,200	32,700
Fluoranth	2. Säule	48,100	36,000	43,140		44,000	34,700	30,350	33,300	24,800	26,800	15,200	33,200
Pyren	1. Säule	30,800	35,000	42,570		30,000		20,890	13,000	25,300	18,200	14,200	19,000
Pyren	2. Säule	35,100	34,000	29,550		26,000	14,800	16,652	31,100	15,700	16,400	12,800	19,000
Benzo a	1. Säule	1,508	3,500	3,650		2,630		3,501	0,900	0,884	1,310	1,010	1,670
Benzo a	2. Säule	1,623	3,100	2,770		2,500	1,870	2,446	1,600	1,044	1,160	0,720	1,550
Chrysen	1. Säule	0,927	3,000	2,390		1,900		2,264	0,600	1,010	1,660	0,720	1,320
Chrysen	2. Säule	0,958	2,400	1,940		1,740	1,190	1,534	1,000	1,305	0,890	0,620	1,340
Benzo b	1. Säule	0,111	1,200	0,333		0,450		0,869	0,000	0,252	0,170	0,160	
Benzo b	2. Säule	0,110	0,900	0,357		0,330	0,370	0,539	0,000	0,183	0,150	0,160	0,416
Benzo k	1. Säule	0,062	1,100	0,273		0,520		0,292	0,000	0,124	0,091	0,200	0,366
Benzo k	2. Säule	0,059	0,900	0,249		0,380	0,230	0,184	0,000	0,084	0,085	0,190	
Benzo a py	1. Säule	0,122	1,100	0,356		0,470		0,712	0,000	0,250	0,160	0,120	0,133
Benzo a py	2. Säule	0,102	0,900	0,353		0,320	0,470	0,427	0,000	0,157	0,150	0,170	0,126
Dibenz	1. Säule	0,000	0,200	0,075		0,590		0,070	0,000	0,000	0,000	0,035	0,073
Dibenz	2. Säule	0,000	0,200	0,084		0,200	0,042	0,027	0,000	0,000	0,000	0,040	0,062
Benzo ghi	1. Säule	0,028	0,000	0,024		0,240		0,138	0,000	0,035	0,000	0,045	0,035
Benzo ghi	2. Säule	0,012	0,000	0,022		0,092	0,240	0,047	0,000	0,000	0,000	0,032	0,041
Indeno	1. Säule	0,037	0,200	0,059		0,310		0,198	0,000	0,000	0,000	0,055	0,069
Indeno	2. Säule	0,019	0,200	0,065		0,140	0,420	0,072	0,000	0,000	0,000	0,068	0,058
Summe oNaph	1. Säule	1764,2	469,7	1018,7		860,1		1569,0	718,0	1416,4	653,2	286,4	878,3
Summe oNaph	2. Säule	1428,5	515,7	841,1		1050,7	569,4	369,0	825,9	846,3	546,3	288,1	884,4
Bodenmasse	1. Säule	510,0	448,0	485,0		427,0	344,0	507,0	544,0	457,0	440,0	490,3	510,1
Bodenmasse	2. Säule	514,0	514,0	589,0		488,0	386,0	526,0	495,0	491,0	486,0	537,3	601,0