

Abschlußbericht

**Untersuchungen zur Entwicklung und Optimierung von
Elutionsverfahren für die Beurteilung von Grundwasser-
gefährdungen durch organische Schadstoffe aus Altlasten oder
Schadensfällen**

Auftraggeber:

Landesanstalt für Umweltschutz Baden-Württemberg

Auftragnehmer:

DVGW-Technologiezentrum Wasser Karlsruhe

Juli 1996

Die im folgenden in alphabetischer Reihenfolge genannten Personen trugen zu der Erfüllung des Auftrags bei:

D. Bethmann

Dr. H.-J. Brauch

U. Braun

B. Kairies

R. Kühner

M. Lucas

M. Merklinger

Dr. M. Stieber

Inhaltsverzeichnis	Seite
Zusammenfassung	I
Teil 1: Optimierung des Elutionsverfahrens nach DEV S4 für die Anwendung bei PCB kontaminierten Böden	1
1.1 Einleitung	1
1.2 Experimentelle Durchführung	2
1.2.1 Herstellen der Modelllösung	2
1.2.2 Filtration feststofffreier Lösungen	3
1.2.3 Zentrifugation feststofffreier Lösungen	4
1.2.4 Elutionsverfahren	4
1.2.4.1 Elution	4
1.2.4.2 Abtrennung der Trübstoffe	5
1.2.4.3 Zentrifugation trübstoffhaltiger Eluate	5
1.2.4.4 Filtration trübstoffhaltiger Eluate	6
1.2.5 Analysenverfahren	7
1.2.5.1 PCB Bestimmung aus Bodenproben	8
1.2.6 Reinigung der verwendeten Gefäße und Apparaturen	9
1.2.6.1 Steilbrustflaschen und Meßkolben	9
1.2.6.2 Zentrifugenbecher aus Edelstahl	9
1.2.6.3 Druckfiltrationsapparaturen	9
1.2.6.4 Filtermedien	10
1.3 Ergebnisse und Diskussion	11
1.3.1 Adsorptionsverluste bei Untersuchungen mit Modelllösungen	11
1.3.2 Zusammenhang zwischen Resttrübung und PCB-Gehalt in Bodeneluaten	15

1.3.3 Vergleich der PCB-Konzentrationen im Eluat nach Zentrifugation bzw. Direktfiltration	19
1.3.4 Zusammenhang zwischen PCB-Konzentrationen in Böden und in deren wäßrigen Eluaten	21
1.4 Schlußfolgerungen	24
Teil 2: Laborvergleich zur Elution von PAK- bzw. MKW-kontaminierten Bodenproben mit einer auf der Grundlage des DEV-S4-Verfahrens optimierten Methode	26
2.1 Einleitung	26
2.2 Bereitstellung der Bodenproben als Ausgangsmaterial für die Elutionsversuche	27
2.3 Homogenisierung der Bodenproben	27
2.4 Verteilung der Bodenproben an die Teilnehmer des Laborvergleiches	32
2.5 Auswertung der Ergebnisse	33
2.5.1 Resttrübung im Eluat nach erfolgter Trübstoffabtrennung	33
2.5.2 Filtrationszeiten der verschiedenen Eluate	35
2.5.3 Eluatkonzentrationen der Bodenprobe PAK 1	36
2.5.4 Eluatkonzentrationen der Bodenprobe PAK 2	40
2.5.5 Eluatkonzentrationen der Bodenproben MKW 1 und MKW 2	44
2.5.6 Zusammenhang zwischen Filtrationszeit und PAK- bzw. MKW-Eluatkonzentrationen	47
2.6 Schlußfolgerungen	47
2.7 Literatur	49
Anhang A (Teil 1)	A1
Anhang B (Teil 2)	B1

Zusammenfassung

Umfangreiche Untersuchungen an PCB-haltigen Modellösungen und realen Bodeneluaten sollten zeigen, inwiefern das für die Stoffgruppen der PAK und MKW vorgeschlagene Elutionsverfahren auch für die Substanzgruppe der PCB geeignet ist. Zur Überprüfung der Anwendbarkeit des optimierten Elutionsverfahrens wurden Versuche mit dotierten PCB-Modellösungen (P28, P52, P101, P118, P138, P153, P170, P180 und P194) sowie mit Eluaten realer Bodenproben durchgeführt.

Für die Substanzgruppen PAK und MKW wurde als Methode zur Trübstoffabtrennung eine Direktfiltration mit einer Filterkombination aus Glasfaservorfilter und einer Membran mit der Porenweite von 0,45 µm aus regenerierter Cellulose in einer Teflonapparatur mit 158 cm² Filtrationsfläche verwendet. Bei den Filtrationsversuchen mit den PCB-Modellösungen unter den genannten Randbedingungen wurden sehr hohe Adsorptionsverluste festgestellt. Die Wiederfindungen für die Substanzen P28 und P52 betragen lediglich 25 bzw. 15 %, alle anderen PCB wurden vollständig adsorbiert. Aufgrund dieser Ergebnisse kann die angewandte Methode zur Trübstoffentfernung in PCB-haltigen Eluaten nicht empfohlen werden.

Da für eine nachweisstarke PCB-Analytik mit einer Bestimmungsgrenze von 10 ng/L im Gegensatz zu den PAK und MKW nur 100 mL Filtrat benötigt werden, wurden Versuche mit einer Apparatur mit einer Filtrationsfläche von 17 cm² durchgeführt. In dieser Apparatur können unter Einsatz der oben genannten Filterkombination i.d.R. 100 mL Eluat ohne Filterwechsel filtriert werden. Aufgrund der wesentlich kleineren Filterfläche waren geringere Adsorptionsverluste zu erwarten.

Die Verringerung der Filtrationsfläche führte zwar erwartungsgemäß zu einer Reduzierung der auftretenden PCB-Adsorptionsverluste, die Substanzen P170, P180 und P194 wurden jedoch wie bei der "großen" Apparatur vollständig von den Filtermedien adsorbiert, bei den Verbindungen P138 und P153 betragen die Adsorptionsverluste noch mehr als 80 % der eingesetzten Einzelstoffkonzentration von 120 ng/L. Die PCB P28 und P52 adsorbierten kaum am Filtermaterial und erreichten Wiederfindungen von 80 bis 85 % im Filtrat der Modellösung. Bei den Substanzen P101 und P118 betragen die Wiederfindungen 35 bis 50 %. Weitere Untersuchungen zeigten, daß bei Verwendung von Polycarbonat- und besonders beim Einsatz von Celluloseacetatmembranen höhere PCB-Adsorptionsverluste auftraten als unter Verwendung von Membranen aus regenerierter Cellulose.

Eine alternative Methode zur Trübstoffabtrennung aus Eluaten besteht in der Zentrifugation. Modelluntersuchungen zu Adsorptionsverlusten der PCB während der Zentrifugation in verschlossenen Edelstahlbehältern zeigten für alle neun untersuchten PCB mit Wiederfindungen von 70 bis 85 % im Vergleich zur Filtration wesentlich bessere Ergebnisse.

Im Vordergrund der weitergehenden Untersuchungen an Eluaten realer Bodenproben stand die Abtrennung der Bodentrübstoffe und die hieraus resultierende Beeinflussung des Analyseergebnisses. Zu diesem Zweck wurden in Eluaten PCB-kontaminierter Bodenproben gezielt unterschiedliche Resttrübungen eingestellt und die PCB-Konzentrationen im Eluat bestimmt.

Aus unseren Untersuchungen geht eindeutig hervor, daß im Zentrifugat verbleibende Trübstoffe durch ihre Beladung mit PCB die entsprechenden Eluatkonzentrationen signifikant beeinflussen. Selbst bei Resttrübungen zwischen 2 und 20 FNU war eine deutliche Abhängigkeit nachzuweisen.

Bewertet man sämtliche von uns durchgeführten Untersuchungen, so wird ersichtlich, daß die Zentrifugation als alleiniger Verfahrensschritt zur Trübstoffabtrennung ausscheidet, da einerseits die damit erreichbare Resttrübung i.d.R. deutlich über der Trübung eines Grundwasserleiters liegt, und andererseits eine einheitliche Einstellung der Trübung durch unterschiedliche Laboratorien unrealistisch ist, da im allgemeinen keine identische Zentrifugenausstattung vorliegt.

Insgesamt ist festzuhalten, daß für die Gruppe der neun untersuchten PCB weder die Zentrifugation noch die Filtration mit den Randbedingungen, die für die Substanzgruppen der PAK und MKW empfohlen wurden, geeignet sind. Beschränkt man die Gruppe der PCB auf die Verbindungen P28, P52, P101 und P 118 so ist der Einsatz einer Druckfiltrationsapparatur aus Teflon mit einer Filtrationsfläche von 17 cm² und einer Filterkombination aus Glasfaservorfilter ohne Bindemittel und einer Membran der Porenweite 0,45 µm aus regenerierter Cellulose denkbar. Mit dieser Methode können Resttrübungen im Bereich von 1 FNU gewährleistet werden. Ein Vergleich der Eluatkonzentrationen im Zentrifugat und Filtrat der vier genannten Verbindungen deutete allerdings darauf hin, daß es während der Filtration realer Bodeneluate auch in der "kleinen" Filtrationsapparatur zu höheren Verlusten der vier Verbindungen kommt als bei den Untersuchungen mit Modellösungen.

Im zweiten Teil des Projektes wurde zur Verifizierung des für PAK- bzw. MKW-kontaminierte Bodenproben vorgeschlagenen Elutionsverfahrens ein Laborvergleich durchgeführt. Im Rahmen des Laborvergleiches wurden von den acht teilnehmenden Laboratorien zwei PAK- und zwei MKW-kontaminierte Bodenproben jeweils im dreifachen Ansatz eluiert und die entsprechenden Konzentrationen im Eluat bestimmt. Die statistische Auswertung erfolgte nach DIN 384002 Teil 42.

Zur Trübstoffentfernung wurde die Direktfiltration in einer Druckfiltrationsapparatur aus Teflon mit einer Filtrationsfläche von 158 cm² und einer Filterkombination aus Glasfaservorfilter ohne Bindemittel sowie einer Membran der Porenweite 0,45 µm aus regenerierter Cellulose verwendet. In allen Eluaten konnte damit eine weitgehende Trübstoffentfernung mit Resttrübungen unter 2 FNU erzielt werden. Eine Beeinflussung der PAK- bzw. MKW-Eluatkonzentrationen durch im Laborvergleich verzeichnete geringe Schwankungen der Resttrübungswerte wurde nicht festgestellt.

Auch die unterschiedlichen Eluatabsetzzeiten vor der Filtration der Probe beeinflussten die Ergebnisse nicht. Die Auswertung der Filtrationszeiten ergab, daß ein Zusammenhang zwischen Filtrationsdauer und PAK- bzw. MKW-Eluatkonzentration nicht auszuschließen ist.

Die Ergebnisse der beiden PAK-Eluate wurden sowohl summarisch als auch hinsichtlich der Einzelstoffkonzentrationen statistisch ausgewertet. Bei dem hoch belasteten PAK-Eluat ergab die Auswertung der wesentlich zu der Summe beitragenden Einzelsubstanzen sowie der PAK-Summenkonzentration Wiederholvariationskoeffizienten von etwa 9 %. Dieser Wert steht für eine gute Ergebnisreproduzierbarkeit innerhalb der einzelnen Laboratorien. Die ermittelten Vergleichsvariationskoeffizienten, ein Kennwert für die laborübergreifende Ergebnisstreuung, betragen zwischen 40 und 50 %. In der Wasseranalytik wird als Qualitätskriterium für Ringversuche bzw. zur Verfahrensstandardisierung die Unterschreitung eines Vergleichsvariationskoeffizienten von 30 % genannt [1]. Durch eine statistisch unbegründete, jedoch aufgrund des Gesamtbildes sinnvolle Eliminierung der Daten eines Labors sank der Vergleichsvariationskoeffizient bei der summarischen Auswertung auf 30 %. Die Auswertung der Daten für das hoch belastete PAK-Eluat spricht für eine mögliche Anwendung des Elutionsverfahrens in der Praxis.

Die Auswertung der PAK-Eluatergebnisse des niedrig belasteten Bodens, dessen Eluatkonzentrationen im Bereich des in Baden-Württemberg geltenden Prüfwertes von 150 ng/L Summe EPA-PAK ohne Naphthalin lagen, ergab laborübergreifende Ergebnisstreungen von mehr als 100 %. Der Wiederholvariationskoeffizient stieg mit Werten von 35 bis 90 % ebenfalls stark an. Hinsichtlich der laborübergreifenden und laborinternen Reproduzierbarkeit kam bei diesen Eluaten vermutlich erschwerend hinzu, daß sich die detektierten PAK-Konzentrationen überwiegend im Bereich der Bestimmungsgrenzen bewegten, was erfahrungsgemäß zu größeren Ergebnisunsicherheiten führt.

Übereinstimmend zeigte die Auswertung beider PAK-belasteter Eluate bei dem angewendeten Elutionsverfahren, daß die PAK Benz(a)anthracen bis Indeno(1,2,3-c,d)perylen der EPA-Liste praktisch keinen Beitrag zum PAK-Gesamtgehalt im Eluat leisteten. Ferner war bei diesen Verbindungen die Streuung der Ergebnisse deutlich höher als bei den niedermolekularen PAK. Da dieses Ergebnis weitgehend den Erfahrungen des zurückliegenden Projektes vom November 1995 entsprach, sollte bei Anwendung des Elutionsverfahrens in der Praxis in Erwägung gezogen werden, die Konzentrationen der genannten PAK nur in begründeten Ausnahmefällen im Eluat zu bestimmen und zur Bewertung heranzuziehen.

Bei den MKW-haltigen Eluaten wurden die Analysendaten vor und nach Extrakt-clean-up über Aluminiumoxid separat ausgewertet. Vor dem clean-up-Schritt wurden Vergleichsvariationskoeffizienten von 86 (MKW 1) bzw. 67 % (MKW 2) festgestellt. Nach dem Extrakt-clean-up stieg die Ergebnisstreuung noch einmal deutlich an, was zu Vergleichsvariationskoeffizienten von 145 und 117 % führte. Diese Tendenz wurde ebenfalls in bezug auf die laborinterne Reproduzierbarkeit festgestellt. Nahm der Wiederholvariationskoeffizient vor clean-up noch Werte von 35 bzw. 14 %

an, so unterlagen die Ergebnisse nach dem clean-up-Schritt innerhalb der Laboratorien mit Kenndaten von 93 und 46 % einer wesentlich höheren Streuung. Es ist anzunehmen, daß es im Verlauf des Extrakt-clean-up-Schrittes über Aluminiumoxid zu nicht reproduzierbaren Verlusten an partiell oxidierten bzw. aromatischen Kohlenwasserstoffen kam.

Diese Ergebnisse deuten aufgrund ihrer großen Streuweite sowohl auf einen Verbesserungsbedarf des Elutions- als auch des Analysenverfahrens hin. Der derzeitige Stand des Elutionsverfahrens und der Analyseverfahren nach DEV H18 stellt eine Anwendung des Gesamtverfahrens in Frage. Sobald ein alternatives Analyseverfahren vorliegt, erscheint eine erneute Überprüfung des Gesamtverfahrens sinnvoll.

Teil 1: Optimierung des Elutionsverfahrens nach DEV S4 für die Anwendung bei PCB kontaminierten Böden

1.1 Einleitung

Im Bereich kontaminierter Gelände auftretende Sicker- bzw. Grundwasserbelastungen durch organische Schadstoffe sollen mit Hilfe von Elutionsverfahren beurteilt werden. Eine genormte Standardmethode zur Herstellung wäßriger Eluate, die auch in gesetzlichen Vorschriften gefordert wird, ist das Verfahren nach DEV S4. Obwohl diese Methode ursprünglich zur Beurteilung der Auslaugung anorganischer Verbindungen aus kontaminierten Schlämmen und Abfall entwickelt wurde, wird sie zwischenzeitlich auch zur Untersuchung und Beurteilung von kontaminierten Böden aus dem Altlastenbereich herangezogen. Erfahrungen aus der Praxis zeigen jedoch, daß die Anwendung des DEV S4-Verfahrens zur Abschätzung des Elutionsverhaltens gering wasserlöslicher organischer Schadstoffe wie der polycyclischen aromatischen Kohlenwasserstoffe (PAK), aliphatischer Mineralölkohlenwasserstoffe (MKW) oder polychlorierter Biphenyle (PCB) oft zu nicht reproduzierbaren Ergebnissen führt.

Probleme dieser Art treten unter anderem auf, weil die Angaben im DEV S4-Verfahren in der Regel sehr allgemein gehalten sind. Bei Anwendung des Elutionsverfahrens auf mit organischen Schadstoffen belastete Böden kann jedoch schon die Verwendung von Filtern oder Zentrifugenbechern unterschiedlicher Materialien zu stark voneinander abweichenden Ergebnissen führen. Daher müssen die einzelnen Abschnitte des Elutionsverfahrens im Hinblick auf eine erweiterte Anwendung auf PCB überprüft, Fehlerquellen aufgezeigt und durch Verfahrensverbesserungen bzw. Verfahrensspezifizierung weitgehend ausgeschlossen werden.

Das Ziel besteht darin, ein praxisnahes Elutionsverfahren zu entwickeln, bei dem die einzelnen Verfahrensschritte so weit wie möglich detailliert festgelegt werden. Dadurch sollte es möglich werden, aussagekräftige und vergleichbare Ergebnisse zu erzielen.

Im ersten Teil des Abschlußberichtes werden die Ergebnisse dargestellt, inwiefern das im Rahmen vorausgegangener Projekte optimierte Elutionsverfahren auf PCB-kontaminierte Böden anwendbar ist.

1.2 Experimentelle Durchführung

1.2.1 Herstellen der Modellösung

Zur Herstellung der Modellösung wurde demin. Wasser mit folgenden 9 polychlorierten Biphenylen dotiert:

PCB 28, C₁₂H₇Cl₃ 2,4,4'-Trichlorbiphenyl
PCB 52, C₁₂H₆Cl₄ 2,5,2',5'-Tetrachlorbiphenyl
PCB 101, C₁₂H₅Cl₅ 2,4,5,2',5'-Pentachlorbiphenyl
PCB 118, C₁₂H₅Cl₅ 2,3',4,4',5-Pentachlorbiphenyl
PCB 138, C₁₂H₄Cl₆ 2,3,4,2',4',5-Hexachlorbiphenyl
PCB 153, C₁₂H₄Cl₆ 2,4,5,2',4',5'-Hexachlorbiphenyl
PCB 170, C₁₂H₃Cl₇ 2,2'3,3'4,4',5-Heptachlorbiphenyl
PCB 180, C₁₂H₃Cl₇ 2,3,4,5,6,2',3'-Heptachlorbiphenyl
PCB 194, C₁₂H₂Cl₈ 2,2'3,3',4,4'5,5'-Octachlorbiphenyl

In einen Meßkolben, Nennvolumen 25 mL, wurden 25 mg jeder Einzelsubstanz gegeben. Anschließend wurde der Kolben mit Aceton bis zur Marke aufgefüllt. Daraus resultierte eine Einzelstoffkonzentration der Stammlösung von 1 g/L. Zur Herstellung einer 1000-fachen Verdünnung wurde in einem Meßkolben, Nennvolumen 10 mL, etwas Aceton vorgelegt und mittels Mikroliterspritze 10 µL der Stammlösung injiziert. Anschließend wurde der Meßkolben mit Aceton bis zur Marke aufgefüllt. Die resultierende Einzelstoffkonzentration betrug 1 mg/L oder 1 ng/µL.

Zur Herstellung einer dotierten wäßrigen Lösung - im weiteren Modellösung genannt - wurde 1 Liter demin. Wasser in eine braune Steilbrustflasche, Nennvolumen 1 L, gegeben und 120 µL der verdünnten Stammlösung eingespritzt. Abschließend wurde die Lösung 30 min im Überkopfschüttler homogenisiert. Die Ausgangskonzentrationen der PCB betragen folglich 120 ng/L je Einzelsubstanz.

In der folgenden Tabelle sind Löslichkeiten von PCB in Wasser aufgeführt.

Tabelle 1: PCB-Löslichkeiten in Wasser; Quelle: R. Koch, Umweltchemikalien - Physikalisch-chemische Daten, Toxizitäten, Grenz- und Richtwerte, Umweltverhalten, VCH-Verlagsgesellschaft, Weinheim 1989

Substanz	Wasserlöslichkeit in µg/L
P28	407
P52	121
P101	13,3
P118	keine Angabe
P138	keine Angabe
P153	1,32
P170	keine Angabe
P180	keine Angabe
P194	2,0

1.2.2 Filtration feststofffreier Lösungen

Die Filtrationen feststofffreier PCB-haltiger Modellösungen wurden durchgeführt, um Adsorptionseffekte an Filtermedien und Gefäßmaterialien zu untersuchen. Im Rahmen dieser Versuche wurden zwei Teflonfiltrationsapparaturen unterschiedlicher Größe eingesetzt. Zum einen wurde eine Druckfiltrationsapparatur mit einer Filterfläche von 158 cm² (d = 142 mm) und einem Füllvolumen von 1,5 Litern verwendet, zum anderen erfolgte die Filtration in einer Druckfiltrationsapparatur mit einer Filterfläche von 17 cm² (d = 47 mm) und einem Füllvolumen von etwa 200 mL.

1 Liter der nach Kap. 1.2.1 bereiteten Modellösung wurde in die entsprechende Filtrationsapparatur gefüllt. Bei der Apparatur mit einem Füllvolumen von etwa 200 mL war es notwendig, die Filtration chargenweise durchzuführen, was ein wiederholtes Befüllen der Apparatur zur Folge hatte. Die Druckdifferenz während der Filtration betrug 0,2 bar.

Pro Liter filtrierter Modellösung wurden unabhängig von der verwendeten Filtrationsapparatur drei Teilproben je 100 mL aufgefangen und zur Analyse bereitgestellt. Die detaillierte Vorgehensweise ist in Tabelle 2 dargestellt.

Tabelle 2: Vorgehensweise bei der Filtration von Modellösungen

Filtrat	Verwendungszweck	Bezeichnung
0-50 mL	verworfen	
50-150 mL	zur Analyse	1. Teilfiltrat
150 - 450 mL	verworfen	
450 - 550	zur Analyse	2. Teilfiltrat
550 - 850 mL	verworfen	
850 - 950 mL	zur Analyse	3. Teilfiltrat
950 - 1000 mL	verworfen	

Durch diese Vorgehensweise konnten PCB-Adsorptionsverluste in Abhängigkeit der Filtratmenge ermittelt werden.

1.2.3 Zentrifugation feststofffreier Lösungen

Anhand der Zentrifugation feststofffreier Modellösungen erfolgte die Bestimmung der PCB-Adsorptionsverluste an der Oberfläche der verwendeten Zentrifugenbecher. Die Zentrifugation der Modellösung erfolgte in verschleißbaren Edelstahlbehältern mit der Zentrifuge 8 K 10 von Sigma bei einer Beschleunigung von 8500 x g und bei einer Temperatur von 10 °C. Weitere Zentrifugendaten wurden unter Pkt. 1.2.4.3 des Berichtes angegeben. Anschließend wurde ein Teil des Behälterinhalts in Meßkolben, Nennvolumen 100 mL, überführt und zur Analyse bereitgestellt.

1.2.4 Elutionsverfahren

Das Elutionsverfahren nach DIN 38414 Teil 4 (DEV S4) läßt sich im wesentlichen in folgende drei Verfahrensschritte unterteilen:

1. Elution der Bodenprobe
2. Abtrennung der Trübstoffe
3. Analyse

1.2.4.1 Elution

Der erste Verfahrensschritt zur Durchführung des Elutionsverfahrens nach DEV S4 ist die Behandlung der Bodenprobe mit Wasser, um in der Bodenmatrix gebundene Schadstoffe zu eluieren. Die für die vorliegenden Untersuchungen angewendeten Elutionsbedingungen, die gemeinsam mit dem Auftraggeber festgelegt wurden, sind in Tabelle 3 aufgeführt. Im Rahmen der zur Optimierung des Verfahrens durchgeführten Versuche wurden diese Bedingungen nicht verändert. Zur Einwaage

von 100 g Trockensubstanz eines Bodens wurde dessen Wassergehalt nach DIN 38414 S2 bestimmt.

Tabelle 3: *Elutionsbedingungen*

Schüttelmethode	Überkopfschüttler
Schüttelzeit / Absetzzeit	24 h / 1 h
Schüttelintensität	≈ 5 Upm
Schütteltemperatur	18-22 °C
Elutionsmittel	demineralisiertes Wasser
L/S-Verhältnis (Wasser/Boden-Verhältnis)	10 (1000 mL Wasser/100 g Boden, TS)
Behältnis	1000 mL Steilbrust-Braunglas-Flasche mit Vollstopfen

Um den Einfluß einer mechanischen Zerkleinerung der Bodenpartikel während der Elution möglichst gering zu halten, wurden die Suspensionen sehr langsam mit einer Geschwindigkeit von etwa 5 Upm überkopf geschüttelt. Es wurden Bodenproben unterschiedlicher Bodenzusammensetzung verwendet. Pro Bodenprobe wurden zehn Elutionen parallel durchgeführt. Sechs dieser zehn Eluate wurden zentrifugiert, die verbleibenden vier wurden direkt filtriert. Die Direktfiltrationen erfolgten in Druckfiltrationsapparaturen aus Vollteflon mit Filtrationsflächen von 17 cm² bzw. 158 cm². Die genannten Verfahrenstechniken werden im nächsten Abschnitt näher erläutert.

1.2.4.2 Abtrennung der Trübstoffe

Nach beendeter Elution und Absetzzeit wurden etwa 800 mL des wäßrigen Überstandes dekantiert. Da dieser Überstand noch zahlreiche Trübstoffe enthielt, mußten diese anschließend abgetrennt werden, um eine Beeinflussung der Analysenergebnisse durch an Trübstoffen sorbierte Schadstoffe zu vermeiden. Zur Trübstoffabtrennung wurden zwei Verfahrenstechniken angewandt:

1. Zentrifugation
2. Filtration

Im folgenden wird die experimentelle Vorgehensweise bei der Anwendung der beiden genannten Verfahren erläutert.

1.2.4.3 Zentrifugation trübstoffhaltiger Eluate

In der Praxis finden zur Feststoffabtrennung im Eluat häufig Becherzentrifugen Verwendung. Im Rahmen der durchgeführten Untersuchungen wurde eine Hochleistungsbecherzentrifuge mit einem

Bechervolumen von 1000 mL eingesetzt. Durch die einsetzbare Beschleunigung von 8500 x g (8500 x Erdbeschleunigung) wurde eine weitgehende Trübstoffentfernung erreicht. In Tabelle 4 sind die entsprechenden Zentrifugendaten aufgeführt.

Tabelle 4: *Zentrifugendaten der 8 K 10, Fa Sigma*

Temperierung	- 10 °C - + 40 °C
Rotor	Ausschwingrotor
Zentrifugenbecher	Edelstahl, verschließbar
max. einsetzbares Behältervolumen	1000 mL
maximale radiale Zentripetalbeschleunigung	8500 x g

Das Dekantieren des wäßrigen Überstandes erfolgte direkt in die verschließbaren Zentrifugenbecher aus Edelstahl. Anschließend wurden die Proben bei 10 °C zentrifugiert.

Durch gezielte Wahl der Zentrifugationsbedingungen wie g-Zahl und Zentrifugierzeit wurden in parallel angesetzten Eluaten einer Bodenprobe unterschiedliche Resttrübungen eingestellt. Die Randbedingungen wurden so gewählt, daß i.d.R. Resttrübungen zwischen 1 und 50 FNU resultierten.

Nach der Zentrifugation wurden etwa 750 mL des Zentrifugats in eine 1000 mL Steilbrustflasche manuell dekantiert. Die Probe wurde geschüttelt, um eine Homogenisierung zu gewährleisten. Anschließend erfolgte die Eluatanalyse nach Abschnitt 1.2.5.

1.2.4.4 Filtration trübstoffhaltiger Eluate

Zur Filtration trübstoffhaltiger Eluate wurden zwei Druckfiltrationsapparaturen aus Vollteflon unterschiedlicher Größe verwendet. Es wurde jeweils mit einer Filterkombination bestehend aus einem Membran- und einem darüber gelegten Vorfilter filtriert. Bei der Filtration des gesamten anfallenden Eluates wurde die bereits in den vorausgegangenen Teilprojekten eingesetzte Filtrationsapparatur mit einer Filterfläche von 158 cm² (d = 142 mm) und einem Füllvolumen von 1,5 Litern verwendet. Da bei der PCB-Analytik im Gegensatz zur PAK- und MKW-Bestimmung bereits 100 mL Probe zur Gewährleistung einer ausreichend niederen Bestimmungsgrenze von 10 ng/L genügen, wurde hier zur Direktfiltration trübstoffhaltiger Eluate auch eine Filtrationsapparatur mit einer Filterfläche von etwa 17 cm² (d = 47 mm) eingesetzt, ohne einen frühzeitigen Filterwechsel aufgrund von Verstopfungen befürchten zu müssen. Überlegungen zur Filterfläche und Filtratvolumen

ergaben, daß die Filtration von 800 bis 900 mL Eluat in der größeren Apparatur mit der 9-fachen Filterfläche in etwa so lange dauern sollte wie die Filtration von 100 mL Eluat in der kleineren Filtrationsapparatur. Diese Annahme konnte experimentell bestätigt werden. In Tabelle 5 sind die wichtigsten Kenngrößen der Filtrationsapparaturen aufgeführt.

Tabelle 5: Angaben zu den verwendeten Filtrationsapparaturen

	"große Apparatur"	"kleine Apparatur"
Material	Vollteflon	Vollteflon
Material der Dichtungsringe	Teflon	Teflon
Füllvolumen	1,5 L	250 mL
Filtrationsfläche (Filterdurchmesser)	158 cm ² (142 mm)	17 cm ² (47 mm)
Druckdifferenz max.	3,5 bar	3,5 bar

Aus den Untersuchungsergebnissen zu PAK- und MKW-Adsorptionsverlusten sowie aus den unter Pkt. 1.3 diskutierten Ergebnissen ging eindeutig hervor, daß bei der Verwendung der Membran aus regenerierter Cellulose die entsprechenden Substanzverluste vergleichsweise gering waren. Daher wurden zur Filtration folgende Filtermaterialien verwendet:

- Vorfilter: Glasfaserfilter ohne Bindemittel, $\varnothing = 135$ mm bzw. 42 mm (Gf 51 von Schleicher & Schüll)
- Membranfilter: Regenerierte Cellulose, $\varnothing = 142$ mm bzw. 47 mm, Porenweite 0,45 μm (RC 55 von Schleicher & Schüll)

Der wäßrige Überstand wurde direkt in die Filtrationsapparatur dekantiert. Nach Verschließen der Apparatur wurde ein Überdruck von 3 bis 3,5 bar angelegt. Zur Erzeugung des Überdrucks wurde Stickstoff der Reinheit 4.0 verwendet. Das Filtrat wurde in einer 1000 mL bzw. in einer 250 mL Steilbrustflasche aufgefangen.

1.2.5 Analysenverfahren

In den nach 1.1.2 aufbereiteten Eluaten wurde die Resttrübung, der pH-Wert, die elektrische Leitfähigkeit, der DOC-Gehalt und die Konzentrationen von folgenden neun PCB bestimmt:

- PCB 28, C₁₂H₇Cl₃ 2,4,4'-Trichlorbiphenyl
- PCB 52, C₁₂H₆Cl₄ 2,5,2',5'-Tetrachlorbiphenyl
- PCB 101, C₁₂H₅Cl₅ 2,4,5,2',5'-Pentachlorbiphenyl
- PCB 118, C₁₂H₅Cl₅ 2,3',4,4',5'-Pentachlorbiphenyl
- PCB 138, C₁₂H₄Cl₆ 2,3,4,2',4',5'-Hexachlorbiphenyl
- PCB 153, C₁₂H₄Cl₆ 2,4,5,2',4',5'-Hexachlorbiphenyl
- PCB 170, C₁₂H₃Cl₇ 2,2'3,3'4,4',5'-Heptachlorbiphenyl

PCB 180, C₁₂H₃Cl₇ 2,3,4,5,6,2',3'-Heptachlorbiphenyl
PCB 194, C₁₂H₂Cl₈ 2,2',3,3',4,4',5,5'-Octachlorbiphenyl

Die Bestimmung der Resttrübung erfolgte photometrisch nach DIN 38404 bzw. ISO 7027. Die Messung des pH-Wertes wurde nach DIN 38404-C5 durchgeführt, die elektrische Leitfähigkeit wurde nach EN 27888 ermittelt. Der DOC-Gehalt der Eluate wurde nach DIN 38409 H 3-1 bestimmt.

Die PCB-Konzentrationen im Eluat wurden nach dem DIN-Vorschlag DEV F2 mittels Gaschromatographie mit Electron-Capture-Detektor bestimmt. Zur Extraktion der Zielsubstanzen wurden 100 mL der Wasserprobe in ein 100 mL Meßkolben gefüllt, mittels Mikroliterspritzen mit 1 mL n-Hexan und 10 µL Internen Standard (10 ng Hexachlorxylo) versetzt und 30 Minuten im Überkopfschüttler intensiv durchmischt.

Die Hexanphase wurde mittels Pasteurpipette bzw. bei Emulsionsbildung mittels Mikroseparator abgetrennt, über Natriumsulfat getrocknet und im Stickstoffstrom auf ca. 200 µL eingengt. Danach wurde das verwendete Natriumsulfat mit 1 mL n-Hexan nachgespült und noch einmal im Stickstoffstrom auf ca. 200 µL eingengt.

Ein Aliquot der organischen Phase wurde nach dem Einengen mittels Pasteurpipette in ein Autosamplervial überführt. Anschließend wurde die Probe vermessen.

Die Kalibrierfunktionen wurden unter Verwendung von externen Standards über das Gesamtverfahren, d.h. von der Extraktion der wäßrigen Probe bis zur GC/ECD-Analyse aufgenommen. Zur Kontrolle der GC/ECD-Analysen wurde ein interner Standard herangezogen.

1.2.5.1 PCB Bestimmung aus Bodenproben

Zur PCB-Bestimmung aus Bodenproben wurde die 1 g Trockensubstanz entsprechende Menge Boden in einen Erlenmeyerkolben, Nennvolumen 100 mL, gegeben und solange mit Natriumsulfat verrieben bis der Boden nicht mehr an der Glaswandung haftete. Nach Zugabe von 10 mL Hexan/Aceton (2:1) und dem Internen Standard (HCX) wurde die Suspension 15 min im Ultraschallbad behandelt. Im Anschluß wurde die Suspension weitere zwei Stunden auf einen Horizontalschüttler gestellt.

Nach Abschluß der Extraktion erfolgte die Abtrennung der organische Phase von den Feststoffen mittels quarzwollegefülltem Mikroseparator. Die wäßrige Phase im Mikroseparator wurde anschließend zweimal mit 1 mL Hexan gespült. Nach Vereinigung der organischen Phasen wurde sie am Rotationsverdampfer auf ca. 2 mL eingengt und in ein Reagenzglas mit Schliffstopfen überführt.

Zur Schwefelabtrennung wurde der Extrakt mit 1 mL Tetrabutylammonium-Reagenz sowie 1 mL Isopropanol versetzt und 1 min geschüttelt. Nach 15-minütiger Standzeit wurden der Lösung 5 mL demin Wasser zugefügt, so daß sich der entstandene Niederschlag auflöst. Zur weitergehenden

Extraktreinigung wurde die Hexanphase mit einer Pasteurpipette abgenommen und auf 0,5 g konditioniertes Florisil gegeben. Mit 10 mL Isooctan/Toluol (90:10) wurden die Zielsubstanzen eluiert. Anschließend wurde die Lösung am Rotationsverdampfer auf ca. 1,5 mL und nach Überführen in ein 2 mL Vial im Stickstoffstrom auf 0,5 mL eingengt. Abschließend erfolgte die Analyse mittels GC/ECD.

1.2.6 Reinigung der verwendeten Gefäße und Apparaturen

Ergebnisse der ersten Teilprojekte belegten, daß insbesondere mehrkernige Organika mit ausgeprägt lipophilem Charakter aus wäßrigen Lösungen aufgrund ihrer physikalisch-chemischen Eigenschaften an den verschiedensten Gefäßmaterialien adsorbieren. Daher mußte sicher gestellt werden, daß die bei den Versuchen verwendeten Gerätschaften durch geeignete Reinigungsmethoden vollständig von adsorbierten PCB befreit wurden. Im folgenden wird auf die Reinigung der einzelnen Gefäße und Apparaturen näher eingegangen.

1.2.6.1 Steilbrustflaschen und Meßkolben

Die Reinigung von Steilbrustflaschen und Meßkolben, in denen PCB-haltige Eluate aufbewahrt wurden, erfolgte folgendermaßen: Nach einer gründlichen Vorreinigung mit Leitungs- und demineralisiertem Wasser wurden die Flaschen samt Stopfen mit Aceton p.a. ausgeschwenkt. Zur Entfernung von Acetonresten wurden die Flaschen erneut mit demin. Wasser gespült. Anschließend wurden die Flaschen im Trockenschrank bei 160 °C getrocknet. Blindversuche mit demin. Wasser bestätigten, daß nach diesen Reinigungsschritten keine PCB mehr in den Flaschen nachzuweisen waren.

1.2.6.2 Zentrifugenbecher aus Edelstahl

Die Zentrifugenbecher wurden nach Gebrauch mit einer Mucosol-haltigen Lösung befüllt und über Nacht stehen gelassen. Nachdem die Becher mit heißem Wasser und Spülbürste gründlich ausgespült wurden, erfolgte eine Reinigung mit Aceton p.a.. Abschließend wurden die Becher mit demineralisiertem Wasser gespült. Blindversuche bestätigten, daß nach dieser Reinigung keine PCB mehr in den Zentrifugenbechern nachzuweisen waren.

1.2.6.3 Druckfiltrationsapparaturen

Bei der Filtration wäßriger PCB-haltiger Lösungen traten Substanzverluste durch Adsorption an Filtermaterialien bzw. in geringem Maße an Filtrationsapparaturen auf. Zur Entfernung der an den Apparaturen adsorbierten PCB wurde folgende Reinigungsprozedur eingesetzt.

Nach Zerlegung der Filtrationsapparatur wurde deren Korpus und die Filterunterlage mit warmem Leitungswasser und einer weichen Bürste gründlich gereinigt. Anschließend wurden die beiden Teile mit Aceton p.a. mittels Spritzflasche abgespült und zusätzlich mit einem Aceton getränkten Tuch

manuell abgerieben. Die Teflondichtungen und die Olive des Filtratauslaufs wurden ebenfalls gründlich mit Aceton gereinigt. Abschließend wurden sämtliche Teile der Filtrationsapparatur mit demineralisiertem Wasser nachgespült, die Apparatur zusammengesetzt und mittels Stickstoff getrocknet. Diese Reinigung erfolgte grundsätzlich nach jeder durchgeführten Filtration. Blindversuche zeigten, daß nach dieser Reinigung keine Substanzverschleppungen auftraten.

1.2.6.4 Filtermedien

Vor der Eluatfiltration wurde der Membran- und Vorfilter in die Filtrationsapparatur eingelegt und etwa 1500 mL demin. Wasser in die "große" bzw. 250 mL demin. Wasser in die "kleine" Apparatur gegeben. Zur Reinigung der Filtermedien wurde das demin. Wasser bei einem Überdruck von etwa 0,2 bar filtriert. Es zeigte sich, daß nach dieser Reinigung keine durch Filtermedien verursachte Blindwerte auftraten.

1.3 Ergebnisse und Diskussion

1.3.1 Adsorptionsverluste bei Untersuchungen mit Modellösungen

Vor der Übertragung des für PAK- bzw. MKW-kontaminierte Böden optimierten Elutionsverfahrens auf PCB-belastete Feststoffproben, in dessen Verlauf zur Trübstoffentfernung eine Druckfiltration in einer Teflonfiltrationsapparatur mit einer Filtrationsfläche von 158 cm² mit eingelegter Filterkombination aus Glasfaservorfilter Gf 51 und einer Membran aus regenerierter Cellulose (RC 55) eingesetzt wird, war die Bestimmung der PCB-Adsorptionsverluste, die im Verlauf des angewandten Verfahrens auftreten können, erforderlich. Ferner wurden die PCB-Adsorptionsverluste bei möglichen Verfahrensalternativen ermittelt.

In Bild 1 sind die PCB-Wiederfindungen aus einer nach Punkt 1.2.1 hergestellten Modellösung bei verschiedenen Untersuchungen dargestellt. Neben der Bestimmung der WF nach Filtration unter den oben genannten Randbedingungen wurden die PCB-Verluste bei der Zentrifugation im verschlossenen Edelstahlbehälter bei zwei Zentrifugierzeiten und bei einmaligem Umfüllen der Modellösung in eine zweite Glasflasche ermittelt.

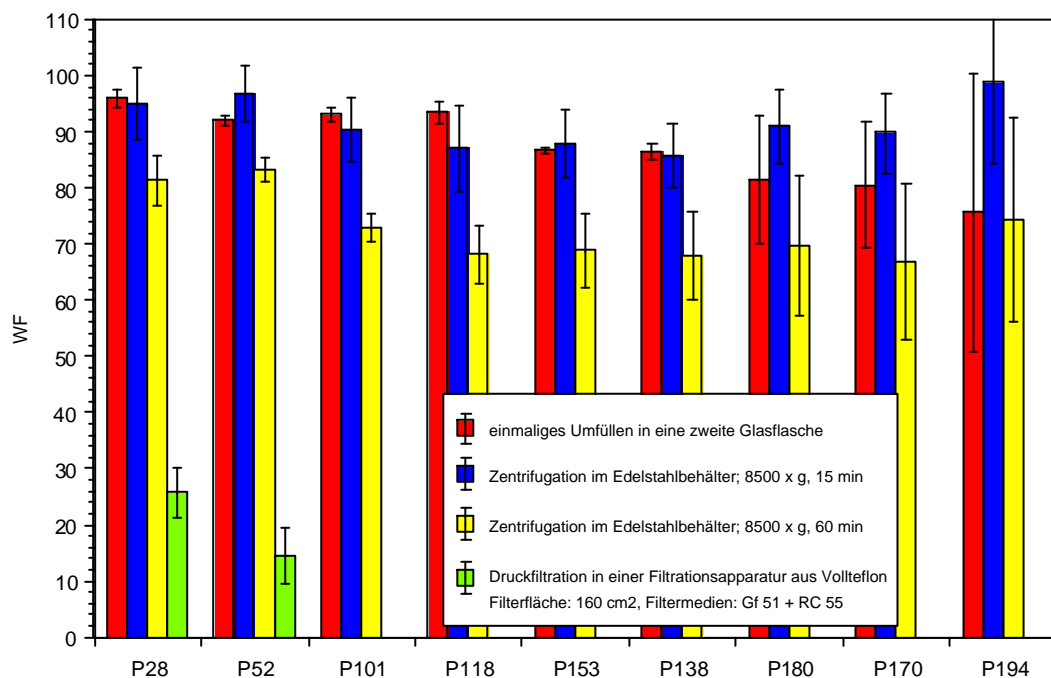


Bild 1: PCB-Wiederfindungen nach verschiedenen Untersuchungen; Ausgangsbedingungen: 1 Liter Modellösung mit einer Konzentration von 120 ng/L je Einzelsubstanz; Mittelwerte +/- 1 Stdabw. aus Dreifachbestimmungen

Bild 1 ist zu entnehmen, daß die PCB-Adsorptionsverluste bei der Filtration sehr hoch waren. Die fünffach und höher chlorierten PCB wurden während der Filtration von den Filtermedien vollständig adsorbiert, die Wiederfindung des dreifach-chlorierten P28 betrug lediglich 25 % des vierfach-

chlorierten P52 etwa 15 % der eingesetzten Konzentration. Diese hohen Adsorptionsverluste sprechen gegen eine Anwendung der Filtration unter den genannten Randbedingungen zur Trübstoffentfernung aus PCB-haltigen Eluaten.

Ferner ist Bild 1 zu entnehmen, daß PCB sowohl an Glas- als auch an Edelstahlflächen adsorbieren. Bereits nach einmaligem Umfüllen der Modellösung in eine zweite Glasflasche wurden im Mittel Substanzverluste zwischen 5 und 20 % verzeichnet. Bei der Zentrifugation im verschlossenen Edelstahlbehälter waren die PCB-Verluste von der Zentrifugationsdauer abhängig. Nach 60-minütiger Zentrifugation fiel die WF je nach Substanz zwischen 10 und 20 %-Punkte geringer aus als nach 15-minütiger Zentrifugation. Insgesamt fielen die PCB-Adsorptionsverluste bei der Zentrifugation im verschlossenen Edelstahlbehälter deutlich geringer aus als bei der Filtration.

Wie zurückliegende Untersuchungen gezeigt haben, wachsen PAK-Adsorptionsverluste bei der Filtration mit zunehmender Filterfläche an. Inwiefern dieses Ergebnis auf die Substanzgruppe der PCB übertragbar ist, sollten vergleichende Untersuchungen mit Filtrationsapparaturen unterschiedlicher Filtrationsfläche zeigen. Ferner wurde untersucht, ob die PCB-Adsorption am Filtermaterial während der Filtration von einem Liter Modellösung konstant ist oder ob ein Zusammenhang zwischen PCB-Adsorption und bereits filtrierte Flüssigkeitsvolumen besteht, d.h. ob eine gewisse Sättigung des Filtermaterials zu erkennen ist. Hierzu wurden wie unter 1.2.2 beschrieben während der Filtration 3 Teilproben aufgefangen und analysiert. Bild 2 zeigt die Ergebnisse dieser Untersuchungen.

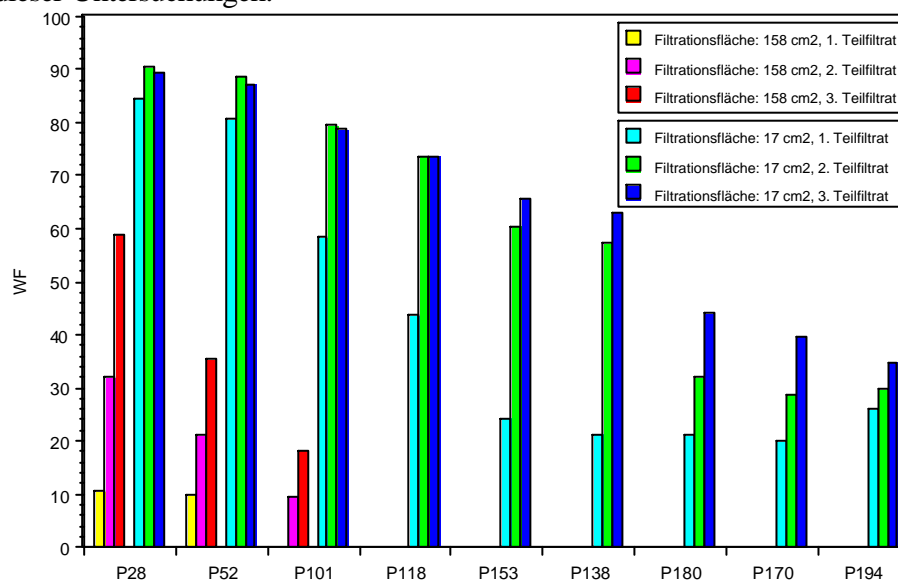


Bild 2: PCB-Wiederfindungen in Abhängigkeit von Filterfläche und Filtratvolumen; Mittelwerte aus Dreifachbestimmungen; Druckfiltrationsapparaturen aus Vollteflon, Filtermaterial: Membran aus regenerierter Cellulose, Porenweite: 0,45 µm, Gesamtfiltrat: 1 L, filtrierte wurde eine Modellösung mit einer Einzelstoffkonzentration von 120 ng/L

Die in Bild 2 dargestellten PCB-Wiederfindungen bestätigten die Annahme, daß auch die Adsorptionsverluste von polychlorierten Biphenylen an Filtermaterialien eindeutig von dessen Fläche

abhängen. Bei der Verwendung von RC-Membranfiltern einer Fläche von 158 cm² wurden lediglich die Substanzen P28, P52 und P101 mit über das Gesamtfiltrat gemittelten Wiederfindungen von 10 bis 30 % im Filtrat nachgewiesen. P118 und alle höher chlorierten PCB wurden während der Filtration vollständig adsorbiert.

Im Filtrat der Filtrationsapparatur mit einer Filtrationsfläche von 17 cm² fielen die Wiederfindungen deutlich höher aus. Während sie bei P28 und P52 nahezu 90 % betragen, nahmen die Adsorptionsverluste mit steigendem Chlorierungsgrad der Biphenyle zu, so daß die mittlere Wiederfindung bei P194 nur noch etwa 30 % betrug.

Eine Betrachtung der Wiederfindung der drei Teilproben während einer Filtration verdeutlicht, daß die PCB-Adsorptionen am Filtermaterial mit fortschreitender Filtration abnahmen. Wie die mit der kleineren Filtrationsfläche erhaltenen Daten zeigen, war dabei der Rückgang der Adsorptionsverluste während der Filtration der ersten 500 mL ausgeprägter als im Filtrationsverlauf der zweiten 500 mL.

Da bei alleiniger Verwendung der Druckfiltrationsapparatur mit einer Filtrationsfläche von 17 cm² zur Trübstoffentfernung in Eluaten mit vertretbarem Zeitaufwand und ohne Filterwechsel kaum mehr als 100 mL Eluat filtrierbar sind, waren insbesondere die Wiederfindungen des 1. Teilfiltrates von Interesse. Im folgenden Bild sind entsprechende Ergebnisse mit verschiedenen Filtermedien dargestellt. Es wurden Membranfilter aus regenerierter Cellulose (RC), Polycarbonat und Celluloseacetat sowie eine Kombination aus Glasfaservorfilter und RC-Membran untersucht. Zur Klärung der Frage inwiefern die Teflonfiltrationsapparatur selbst zu PCB-Adsorptionsverlusten beiträgt, wurde die Modellösung ohne Einlegen eines Filters "filtriert" und wiederum drei Teilfiltrate aufgefangen und analysiert.

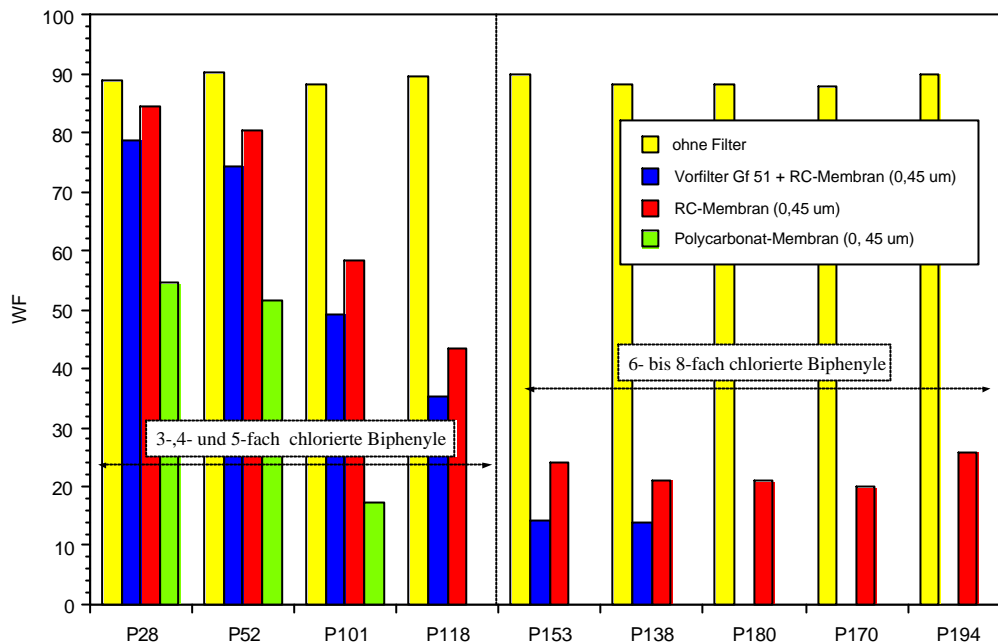


Bild 3: PCB-Adsorptionsverluste zu Beginn der Filtration in einer Druckfiltrationsapparatur aus Teflon in Abhängigkeit der eingesetzten Filtermaterialien; 1. Teilfiltrat, Filterfläche: 17 cm², Ausgangskonzentration der Modellösung: 120 ng/L je Einzelstoff; Mittelwerte einer Dreifachbestimmung

Die für alle Verbindungen erreichten hohen Wiederfindungen von 90 % bei der "Filtration" ohne Filter belegten, daß PCB in dem untersuchten Konzentrationsbereich praktisch nicht am Teflonmaterial der verwendeten Druckfiltrationsapparatur adsorbieren.

Die Wiederfindungen in Bild 3 bei alleiniger Verwendung von Membranfiltern zeigen, daß bei der Filtration über einer Membran aus regenerierter Cellulose wie schon bei den PAK und MKW die höchsten Wiederfindungen erzielt wurden. Allerdings waren auch hier die Adsorptionsverluste vor allem bei den 6- bis 8-fach chlorierten Biphenylen erheblich, so daß die WF bei diesen Verbindungen lediglich etwa 20 % betragen.

Die Wiederfindungen bei Einsatz von Polycarbonatmembranen waren für alle PCB deutlich niedriger. Hier wurden lediglich die Verbindungen P28, P52 und P101 mit Werten zwischen 20 und 55 % im 1. Teilfiltrat nachgewiesen, alle anderen PCB wurden vom Filtermaterial vollständig adsorbiert. Analysen der zweiten und dritten Polycarbonat-Teilfiltrate, deren Ergebnisse nicht graphisch dargestellt wurden, ergaben um etwa 5 bis 10 % - Punkte höhere Wiederfindungen der zuvor genannten Verbindungen. Daneben wurde in diesen Filtraten auch die Substanzen P118 und P153 mit Wiederfindungen zwischen 10 und 20 % nachgewiesen.

Bei den Filtrationen der Modellösung über Membranen aus Celluloseacetat wurden weder im 1. Teilfiltrat noch im 2. oder 3. Teilfiltrat PCB nachgewiesen. Hier adsorbierten sämtliche PCB am Filtermaterial.

Wie schon erwähnt, ist es in der Laborpraxis bei der Direktfiltration von trübstoffhaltigen Eluaten erforderlich eine Kombination aus einem Membran- und einem Vorfilter zu verwenden. Aus einem

Vergleich der roten und blauen Balken in Bild 3 läßt sich ableiten, daß die PCB-Wiederfindungen durch die zusätzliche Verwendung eines Vorfilters aus Glasfasern abnahmen. Bei der Mehrzahl der verwendeten PCB erhöhten sich die Adsorptionsverluste um etwa 10 %-Punkte, bei den 7- und 8-fach chlorierten Biphenylen P170, P180 und P194 führte die Addition des Vorfilters zu einem vollständigen Substanzverlust während der Filtration.

Bei Betrachtung der praxisrelevanten Filtrationsergebnisse mit einer Filterkombination aus Glasfaservorfilter und Membranfilter aus regenerierter Cellulose wird deutlich, daß sich diese Verfahrenstechnik zur Trübstoffabtrennung aus Eluaten nicht für alle neun untersuchten PCB in gleichem Maße eignet. Die Wiederfindungen für P28 und P52 fielen mit 75 bis 80 % vergleichsweise hoch aus, während sie für die 5-fach chlorierten Verbindungen P101 und P118 nur noch 50 bzw. 35 % betragen. Mit steigendem Chlorierungsgrad sanken die Wiederfindungen weiter, so daß P170, P180 und 194 im Filtrat nicht mehr nachzuweisen waren.

Wenn man allein die bislang diskutierten Untersuchungsergebnisse zu PCB-Adsorptionsverlusten bei verschiedenen Verfahrenstechniken zur Trübstoffabtrennung betrachtet, ist festzuhalten, daß die Zentrifugation im Edelstahlbehälter aufgrund der vergleichsweise geringen PCB-Adsorptionsverluste der Filtration vorzuziehen ist. Bevor die Zentrifugation als Methode zur Trübstoffabtrennung aus PCB-haltigen Eluaten empfohlen werden konnte, mußten weitere umfangreiche Untersuchungen zeigen, ob ein Zusammenhang zwischen verbleibender Resttrübung und PCB-Konzentrationen in Bodeneluaten besteht. Nur wenn im Eluat vorliegende Resttrübungen im Bereich < 20 bis 30 FNU, wie sie mit Becherzentrifugen ausreichender Leistung i.a. erreicht werden, die quantifizierten PCB-Eluatkonzentrationen nicht beeinflussen, wäre die Zentrifugation die geeignete Verfahrenstechnik zur Trübstoffentfernung aus PCB-haltigen Bodeneluaten.

1.3.2 Zusammenhang zwischen Resttrübung und PCB-Gehalt in Bodeneluaten

In den Untersuchungen des vorausgegangenen Teilprojektes wurde gezeigt, daß die gemessene Konzentration der vier- bis sechskernigen PAK im Eluat signifikant von dessen Resttrübung nach erfolgter Feststoffabtrennung abhängt. Da die hier untersuchten neun Verbindungen aus der Gruppe der PCB hinsichtlich ihrer physiko-chemischen Eigenschaften den genannten PAK ähneln, war davon auszugehen, daß für die neun PCB ein vergleichbar ausgeprägter Zusammenhang zwischen Konzentration und Resttrübung im Eluat besteht.

Zur Bewertung des Trübstoffeinflusses auf das Analysenergebnis wurden mehrere Eluate der gleichen Bodenprobe parallel hergestellt, die sich nur hinsichtlich der Resttrübung unterschieden. Es wurden insgesamt acht Bodenproben unterschiedlicher Zusammensetzung untersucht. Pro Bodenprobe wurden sechs Eluate hergestellt, die zur Einstellung von drei verschiedenen Resttrübungen unter drei Randbedingungen zentrifugiert wurden. Zur Einstellung unterschiedlicher Resttrübungen mittels Zentrifugation wurden die Versuchsbedingungen von der Elution über die Trübstoffabtrennung bis zur

PCB-Analyse nur in 2 Punkten variiert. Es wurden zum einen die Zentrifugierzeit, zum anderen die zur Zentrifugation verwendete g -Zahl verändert. Mit Hilfe der genannten Vorgehensweise wurden jeweils zwei Eluate mit nahezu gleichen Trübstoffgehalten erhalten. Die nach Zentrifugation resultierenden Eluatkonzentrationen unter Verwendung der acht Bodenproben sind in den Bildern 4 bis 6 graphisch dargestellt. Aufgrund der unterschiedlichen Summenkonzentrationen wurden die Zentrifugatkonzentrationen der acht Bodenproben zur besseren Übersicht in drei Bildern dargestellt. Sämtliche Einzelergebnisse sind im Anhang tabellarisch dargestellt. Auf den Ordinaten sind die aufsummierten Eluatkonzentrationen der 9 untersuchten PCB, auf den Abzissen die entsprechenden Resttrübungen im Eluat aufgetragen.

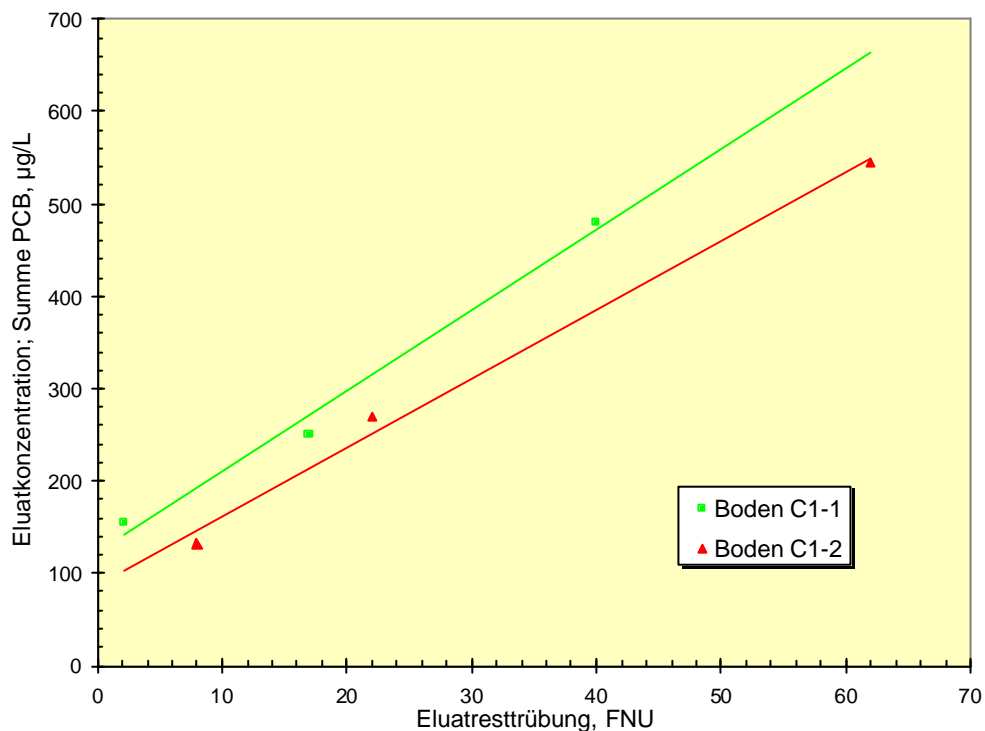


Bild 4: *Einfluß der Resttrübung auf den PCB-Gehalt in zentrifugierten Eluaten; Summe der 9 untersuchten PCB; Mittelwerte aus Doppelbestimmungen mit Ausgleichsgerade*

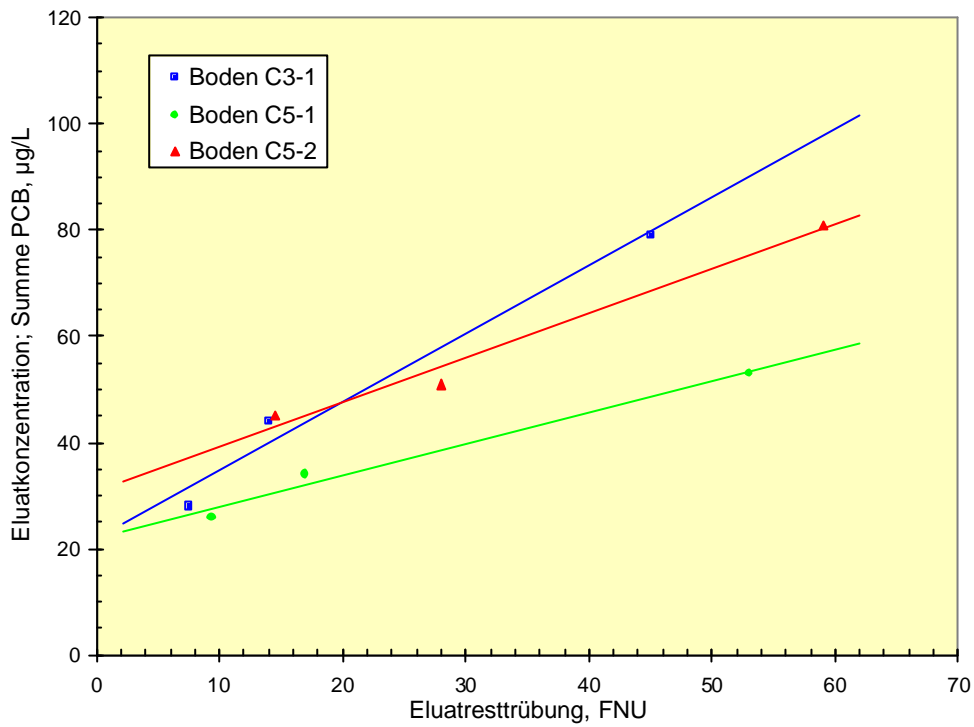


Bild 5: *Einfluß der Resttrübung auf den PCB-Gehalt in zentrifugierten Eluaten; Summe der 9 untersuchten PCB; Mittelwerte aus Doppelbestimmungen mit Ausgleichsgerade*

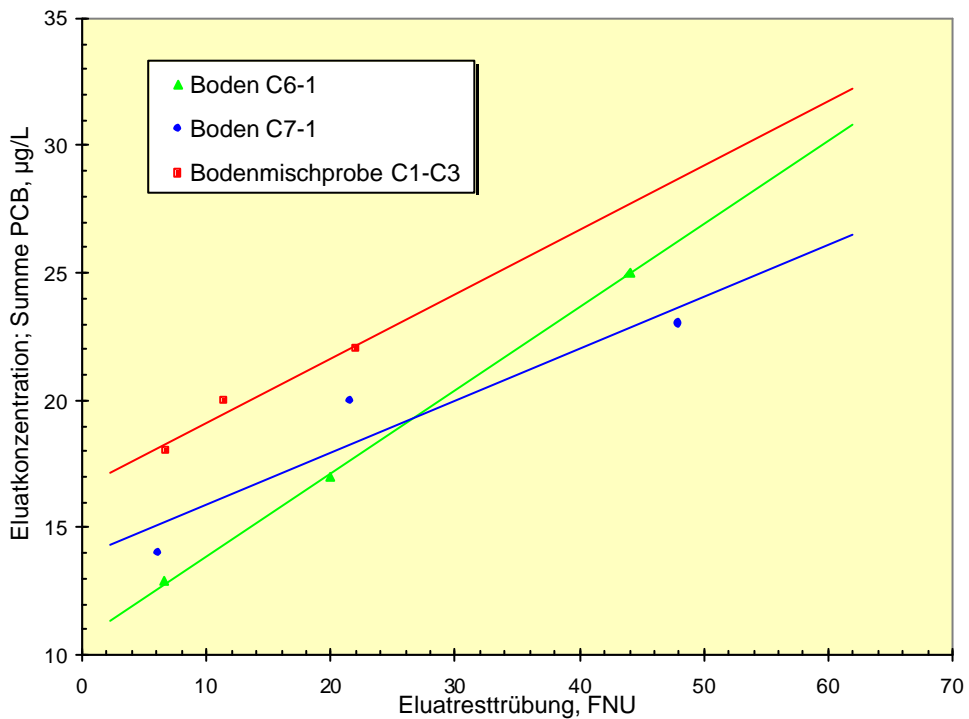


Bild 6: *Einfluß der Resttrübung auf den PCB-Gehalt in zentrifugierten Eluaten; Summe der 9 untersuchten PCB; Mittelwerte aus Doppelbestimmungen mit Ausgleichsgerade*

Die Ergebnisse zeigen eindeutig, daß in den Eluaten aller verwendeten Bodenproben ein signifikanter Zusammenhang zwischen PCB-Eluatkonzentration und Resttrübung bestand. Die Summe der PCB-Gehalte im Eluat nahm mit steigender Resttrübung deutlich zu.

Wie schon bei den 4- bis 6-kernigen PAK, war bei der Substanzgruppe der PCB kein Trübungswert auszumachen, bei dem diese Abhängigkeit abnimmt oder ganz ausbleibt. Die Bilder 4 bis 6 verdeutlichen hingegen, daß auch im Bereich von Resttrübungen < 20 FNU an Trübstoffen sorbierte PCB entscheidend zu den quantifizierten PCB-Konzentrationen im Eluat beigetragen haben. Ferner geht aus einer Betrachtung der Ordinatenkalierung in den Bildern 4 bis 6 hervor, daß der diskutierte Zusammenhang zwischen Substanzkonzentration und Resttrübung im Eluat unabhängig von dem Ausmaß der quantifizierten PCB-Konzentrationen war.

Die beiden folgenden Bilder zeigen, daß die bisher für die Summenkonzentration der untersuchten PCB gemachten Aussagen gleichermaßen für 8 der zu der Summe beitragenden Einzelverbindungen gültig sind. Über das Verhalten der Verbindung P28 können keine eindeutigen Aussagen getroffen werden, da zu den Konzentrationen dieser Substanz kein ausreichender Datensatz vorliegt. Bei einigen untersuchten Eluaten war eine Auswertung im Hinblick auf P28 aufgrund von Peaküberlagerungen nicht einwandfrei durchzuführen. Ferner bewegten sich die Eluatkonzentrationen von P28 zum Teil unterhalb der Bestimmungsgrenze.

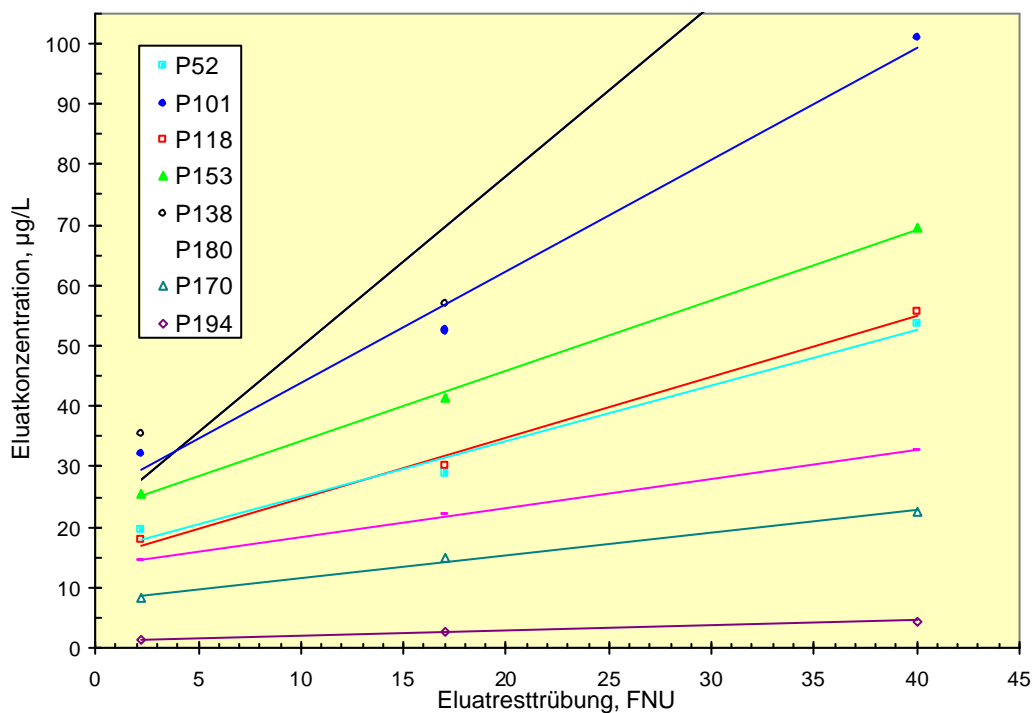


Bild 7: *Einfluß der Resttrübung auf die Konzentration einzelner PCB in zentrifugierten Eluaten; Mittelwerte aus Doppelbestimmungen mit Ausgleichsgerade*

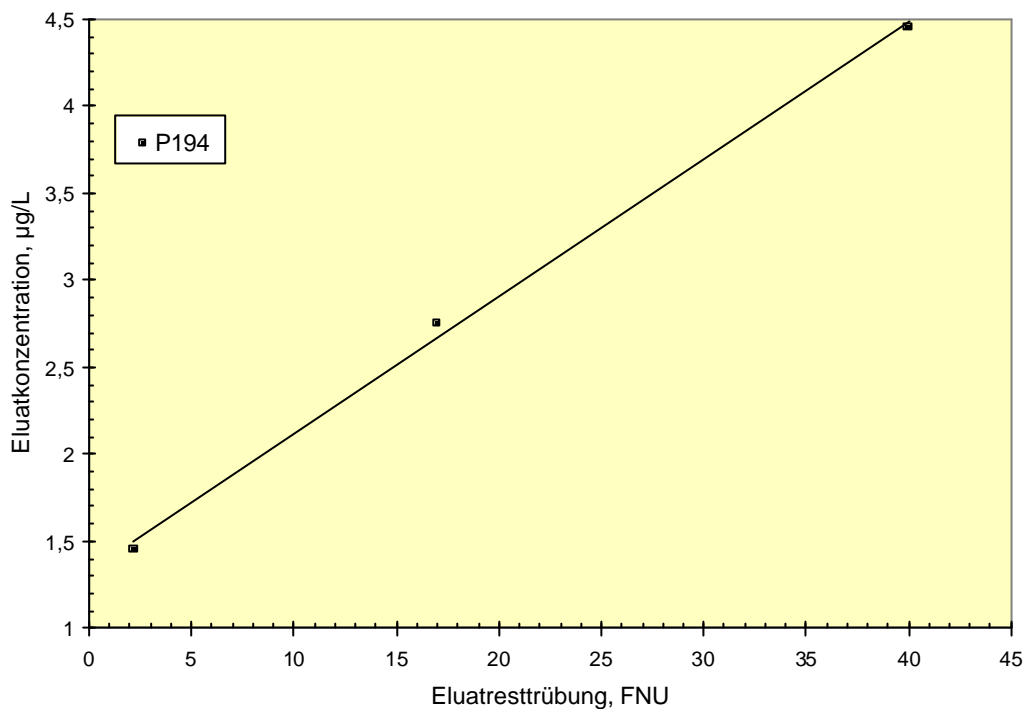


Bild 8: *Einfluß der Resttrübung auf die Konzentration von P194 in zentrifugierten Eluaten; Mittelwerte aus Doppelbestimmungen mit Ausgleichsgerade*

Als Konsequenz aus diesen Untersuchungsergebnissen ergibt sich die Forderung, die Trübstoffe aus dem wäßrigen Eluat möglichst weitgehend zu entfernen, um Mehrbefunde durch trübstoffsorbierte PCB auszuschließen. Um einen Bezug zur Praxis herzustellen, muß dabei nach unserer Auffassung die Trübung, die i.d.R. in Grundwässern vorgefunden wird, in den Eluaten eingestellt werden. Da erfahrungsgemäß die Trübungswerte in den meisten Grundwässern unter 1 FNU liegen, ist auch in den Eluaten ein Trübungswert unter 1 FNU anzustreben. Wie unsere Untersuchungen zur Trübstoffentfernung gezeigt haben, wird eine Trübung im Bereich von 1 FNU durch alleinige Zentrifugation mit praxisrelevanten Zentrifugen i.d.R. nicht erreicht. Eluatresttrübung im Bereich von 1 FNU können nur mittels Membranfiltration zuverlässig eingestellt werden. Aufgrund dieser Ergebnisse kann die alleinige Zentrifugation zur Trübstoffabtrennung aus PCB-haltigen Eluaten nicht empfohlen werden.

1.3.3 Vergleich der PCB-Konzentrationen im Eluat nach Zentrifugation bzw. Direktfiltration

Neben den oben beschriebenen zentrifugierten Eluaten wurden pro Bodenprobe vier Eluate unter den in Abschnitt 1.2.4.4 genannten Bedingungen direkt filtriert und analysiert. Dabei wurden je zwei Eluate über einer Filtrationsfläche von 158 cm² bzw. 17 cm² filtriert. Die Filtrationsdauer betrug zwischen 30 und 60 min. Ein Ergebnisvergleich von zentrifugierten und filtrierten Eluaten sollte zeigen, inwiefern PCB-Konzentrationsunterschiede in Eluaten real kontaminierter Bodenproben in Abhängigkeit der eingesetzten Methode zur Trübstoffabtrennung auftreten. Mit einem Vergleich der

Filtrationsergebnisse untereinander wurde überprüft, inwiefern sich die unter Punkt 1.3.1 nachgewiesenen von der Filtrationsfläche abhängigen PCB-Adsorptionsverluste in den Eluatgehalten realer Bodenproben widerspiegeln. In Tabelle 6 sind die aufsummierten PCB-Konzentrationen jeweils nach Zentrifugation und nach den Direktfiltrationen dargestellt. In der Spalte "Zentrifugation" wurden die Ergebnisse mit der geringsten mittels Zentrifugation erreichten Resttrübung herangezogen, die Spalten "Direktfiltration" geben die PCB-Konzentrationen der Eluate nach Filtration wieder.

Tabelle 6: Vergleich der nach Zentrifugation bzw. Filtration aufsummierten PCB-Eluatkonzentrationen und Resttrübungen; Mittelwerte aus Doppelbestimmungen; Filtrationen über einer Filterkombination von Glasfaservorfilter und einer Membran (0,45 µm) aus regenerierter Cellulose

Bodenprobe	Zentrifugation		Direktfiltration; Filtrationsfläche 158 cm ²		Direktfiltration; Filtrationsfläche 17 cm ²	
	PCB-Summe in µg/L	Trübung in FNU	PCB-Summe in µg/L	Trübung in FNU	PCB-Summe in µg/L	Trübung in FNU
C1-1	155	2,2	2,7	2,0	2,1	0,3
C1-2	132	8,0	3,1	1,1	0,9	1,3
C3	28	7,4	0,84	0,8	1,1	0,25
C5-1	26	9,4	0,89	1,5	2,0	1,3
C5-2	45	14,5	0,46	1,8	1,2	0,9
C6	13	6,5	0,98	0,25	2,5	1,3
C7	14	6,1	0,46	1,8	1,7	1,4
C1/C3	18	6,8	0,86	0,5	1,5	0,35

Ein Vergleich der fettgedruckten Zahlenwerte zeigt, daß die PCB-Konzentrationen in den filtrierten Eluaten bei allen betrachteten Bodeneluaten wesentlich niedriger lagen als im Zentrifugat. Im Filtrat der großen Druckfiltrationsapparatur waren die aufsummierten PCB-Konzentrationen um den Faktor 15 bis 100 niedriger als im Zentrifugat. Trotz gleicher Resttrübung der Eluate der Bodenprobe C1-1 betrug der PCB-Gehalt im Zentrifugat 155 µg/L, im Filtrat hingegen lediglich 2,7 µg/L. Da in beiden Eluaten die gleiche Resttrübung vorlag, ist diese hohe Differenz allein auf die sehr hohen PCB-Adsorptionsverluste während der Filtration zurückzuführen. Bei den verbleibenden Bodeneluaten sind die Differenzen auf Mehrbefunde durch trübstoffsorbierte PCB im Zentrifugat sowie auf PCB-Adsorptionsverluste bei der Filtration zurückzuführen.

Ein Vergleich der PCB-Konzentrationen in den beiden Filtraten zeigte erwartungsgemäß, daß im Filtrat der Apparatur mit der wesentlich kleineren Filtrationsfläche i.d.R. höhere Konzentrationen

vorlagen. Die nachgewiesenen PCB-Gehalte waren um den Faktor 2 bis 3 höher als im Filtrat der großen Apparatur. Da die in den Filtraten in etwa gleiche Resttrübungen vorlagen sowie die Filtrationszeiten vergleichbar waren, sind die Konzentrationsdifferenzen allein mit PCB-Adsorptionsverlusten unterschiedlichen Ausmaßes aufgrund verschiedener Filtrationsflächen zu begründen.

In Kap. 1.3.1 wurde ausgeführt, daß die Adsorptionsverluste der Verbindungen P28, P52, P101 und P118 während der Filtration in der "kleinen" Apparatur vergleichsweise gering waren. Wie in den Tabellen A1 bis A8 im Anhang A dargestellt ist, deutet ein Vergleich der PCB-Konzentrationen im Zentrifugat und Filtrat allerdings darauf hin, daß die Adsorptionsverluste der betreffenden Substanzen im Verlauf der Filtration realer Bodeneluate anwachsen.

1.3.4 Zusammenhang zwischen PCB-Konzentrationen in Böden und in deren wäßrigen Eluaten

Zur Diskussion der Frage inwiefern eine Korrelation zwischen PCB-Konzentration im Boden und dem entsprechenden wäßrigen Eluat besteht, sind in Bildern 9 bis 11 entsprechende Untersuchungsergebnisse graphisch dargestellt. Auf den Abzissen sind die aus Doppelbestimmungen resultierenden Mittelwerte der PCB-Originalgehalte logarithmisch, auf den Ordinaten die PCB-Konzentrationen im Eluat nach unterschiedlichen Methoden zur Trübstoffabtrennung dargestellt. In Bild 9 wurden zur Angabe der aufsummierten PCB-Konzentrationen im Zentrifugat die Daten bei kleinster erreichter Resttrübung, in den Bildern 10 und 11 die PCB-Konzentrationen der Filtrate unter Verwendung von Filtrationsflächen von 158 cm² bzw. 17 cm² herangezogen. Im Anhang sind sämtliche Ergebnisse tabellarisch aufgeführt.

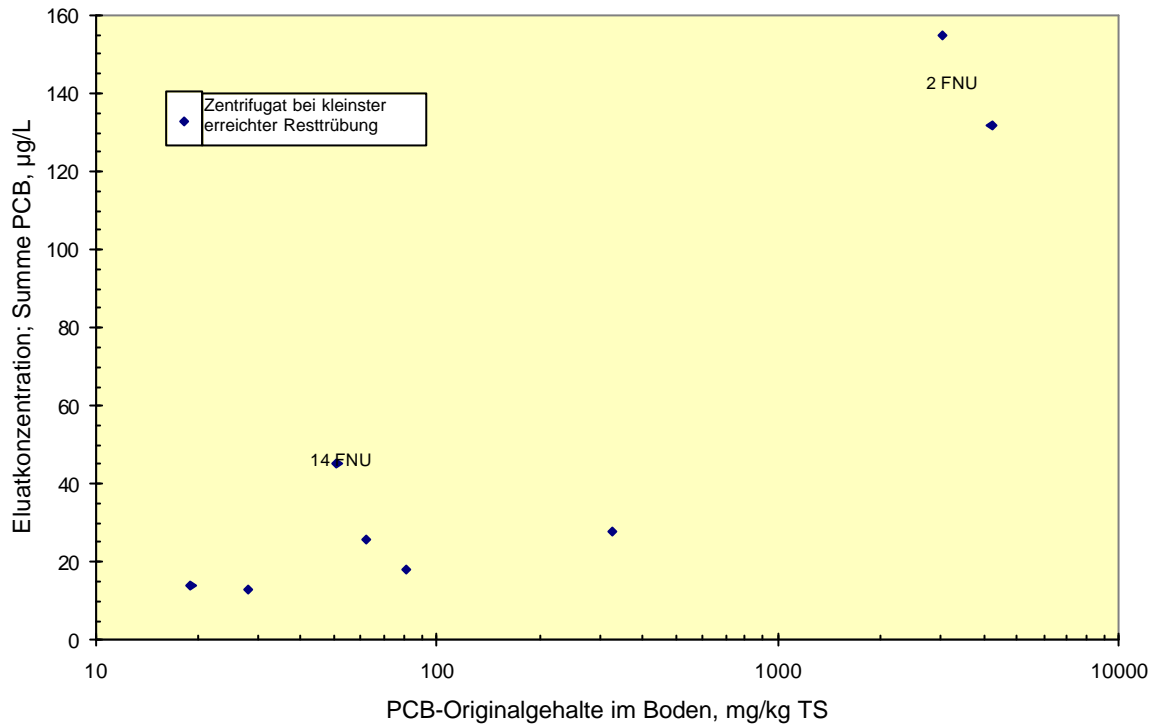


Bild 9: Zusammenhang zwischen PCB-Eluatkonzentration nach Zentrifugation und PCB-Gehalt in der Originalsubstanz

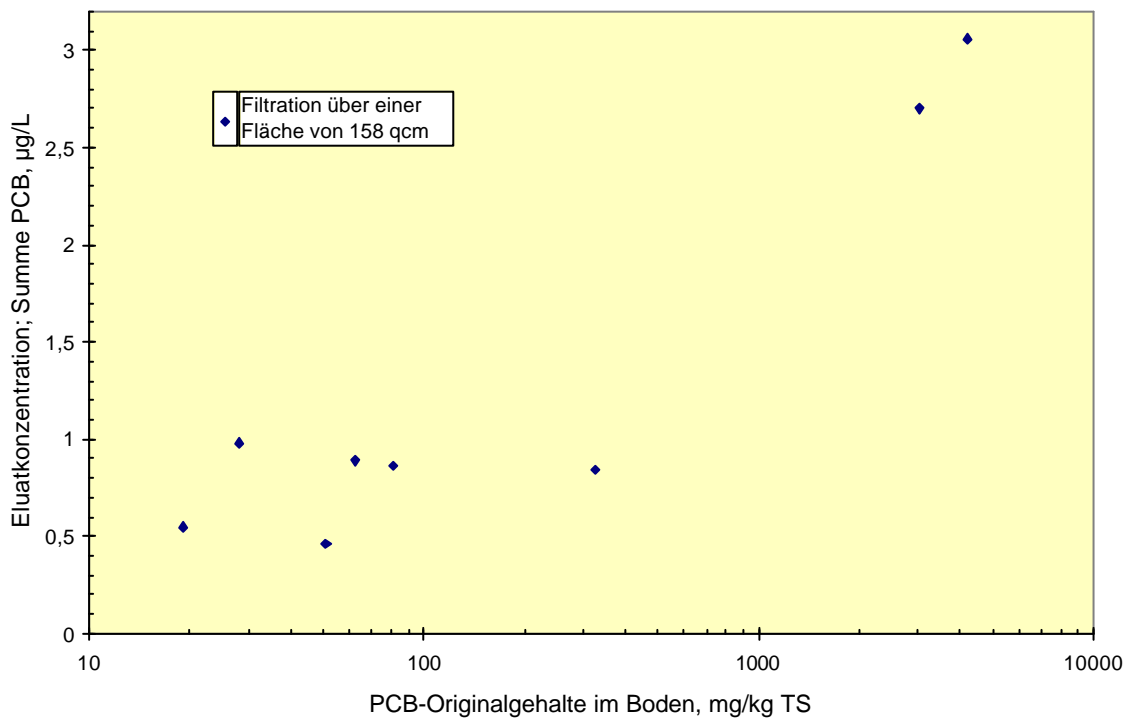


Bild 10: Zusammenhang zwischen PCB-Eluatkonzentration nach Filtration über einer Filtrationsfläche von 158 cm² und PCB-Gehalt in der Originalsubstanz

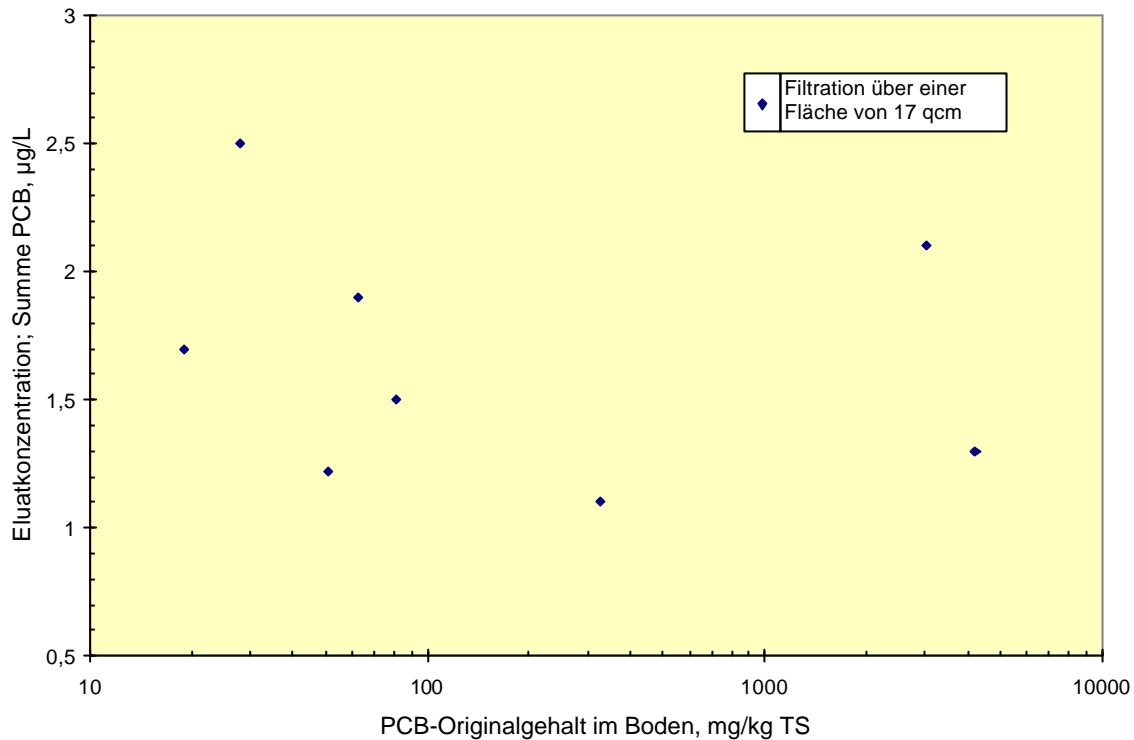


Bild 11: Zusammenhang zwischen PCB-Eluatkonzentration nach Filtration über einer Filtrationsfläche von 17 cm² und PCB-Gehalt in der Originalsubstanz

Die Ergebnisse in Bild 9 zeigen, daß sich die PCB-Eluatkonzentrationen aus Bodenproben mit Originalgehalten von 20 bis 300 mg/kg TS zwischen 15 und 40 µg/L bewegten, ohne einen eindeutige Abhängigkeit vom vorliegenden Originalgehalt im Boden erkennen zu lassen. Die Eluate der beiden mit mehr als 1000 mg/kg TS belasteten Bodenproben wiesen allerdings deutlich höhere Konzentrationen auf. Ein Vergleich der Zentrifugatkonzentrationen untereinander ist zulässig, da mit Ausnahme der in Bild 9 explizit angegebenen Trübungswerte die Zentrifugate nahezu gleiche Resttrübungen zwischen 6 und 8 FNU aufwiesen und somit der Einfluß trübstoffsorbierter PCB auf ein Minimum reduziert war. Die Frage, ob die Konzentrationsdifferenzen durch in der wäßrigen Phase gelöste PCB oder von unterschiedlich hoch belasteten Resttrübstoffen im Eluat verursacht werden, kann jedoch allein anhand dieser Daten nicht beantwortet werden.

Die in Bild 10 dargestellten PCB-Eluatkonzentrationen nach Filtration in der "großen" Apparatur zeigen ähnliche Tendenzen wie die PCB-Zentrifugatkonzentrationen. In den Eluaten der beiden sehr hoch belasteten Bodenproben wurden hier ebenfalls deutlich höhere PCB-Konzentrationen nachgewiesen als in den Eluaten der geringer belasteten Bodenproben. Ein eindeutiger Zusammenhang zwischen Originalgehalt und Eluatkonzentration wurde jedoch nicht festgestellt. Ein Vergleich der Ordinatenkalierung der Bilder 9 und 10 verdeutlicht das bereits im vorangegangenen Kapitel diskutierte Ergebnis, daß die PCB-Konzentrationen im Filtrat der "großen" Apparatur wesentlich geringer waren als im Zentrifugat.

Bei Betrachtung der PCB-Konzentrationen im Filtrat der kleinen Apparatur ist auffällig, daß die PCB-Eluatkonzentrationen der sehr hoch belasteten Bodenproben nicht wie bei den bisher angesprochenen Methoden zur Trübstoffabtrennung angestiegen sind. Die PCB-Konzentrationen im Filtrat bewegten sich unabhängig vom Originalgehalt des Bodens zwischen 1 und 2,5 µg/L. Insgesamt verdeutlichen die Ergebnisse in den Bildern 10 und 11, daß aus den PCB-Gehalten im Filtrat keine Rückschlüsse auf die Belastung der Originalprobe möglich waren.

1.4 Schlußfolgerungen

Die Modelluntersuchungen zu PCB-Adsorptionsverlusten im Verlauf verschiedener Methoden zur Trübstoffabtrennung zeigten, daß die für die Substanzgruppen PAK und MKW verwendete Methode der Direktfiltration über 158 cm² Filtrationsfläche mit einer Filterkombination aus Glasfaservorfilter und einer Membran (0,45 µm) aus regenerierter Cellulose hinsichtlich PCB-haltiger Eluate aufgrund zu hoher PCB-Adsorptionsverluste nicht empfohlen werden kann. Die Wiederfindungen für die Substanzen P28 und P52 betragen hier lediglich 25 bzw. 15 %, alle anderen PCB wurden vollständig adsorbiert.

Da für eine nachweisstarke PCB-Analytik mit Bestimmungsgrenzen von 10 ng/L im Gegensatz zu den PAK und MKW jedoch nur 100 mL Filtrat benötigt werden, wurden entsprechende Versuche mit einer Filtrationsapparatur von 17 cm² durchgeführt. In dieser Apparatur können unter Einsatz der oben genannten Filterkombination i.d.R. 100 mL Eluat ohne Filterwechsel filtriert werden. Aufgrund der wesentlich kleineren Filtrationsfläche waren geringere Adsorptionsverluste zu erwarten.

Die Verringerung der Filtrationsfläche bewirkte zwar erwartungsgemäß eine Reduzierung der während der Filtration auftretenden PCB-Adsorptionsverluste, die Substanzen P170, P180 und P194 wurden jedoch wie bei der "großen" Apparatur vollständig von den Filtermedien adsorbiert, bei den Verbindungen P138 und P153 betragen die Adsorptionsverluste mehr als 80 % der eingesetzten Einzelstoffkonzentration von 120 ng/L. Die PCB P28 und P52 adsorbierten kaum am Filtermaterial und erreichten Wiederfindungen von 80 % bis 85 % im Filtrat der Modellösung. Bei den Substanzen P101 und P118 sanken die Wiederfindungen auf 35 bis 50 %. Ein Membranvergleich (0,45 µm) zeigte, daß bei Verwendung von Polycarbonat- und besonders beim Einsatz von Celluloseacetatmembranen höhere PCB-Adsorptionsverluste auftraten als unter Verwendung von Membranen aus regenerierter Cellulose.

Eine alternative Methode zur Trübstoffabtrennung aus Eluaten besteht in der Zentrifugation. Modelluntersuchungen zu PCB-Adsorptionsverlusten während der Zentrifugation in verschlossenen Edelstahlbehältern zeigten mit Wiederfindungen für alle neun untersuchten PCB von 70 bis 85 % im Vergleich zur Filtration wesentlich bessere Ergebnisse.

Aus unseren Untersuchungen mit Eluaten realer Bodenproben geht eindeutig hervor, daß im Zentrifugat verbleibende Trübstoffe durch ihre Beladung mit PCB die entsprechenden Eluatkon-

zentrationen signifikant beeinflussen. Selbst bei Resttrübungen zwischen 2 und 20 FNU war eine deutliche Abhängigkeit nachzuweisen.

Bewertet man sämtliche von uns durchgeführten Untersuchungen, so wird ersichtlich, daß die Zentrifugation als alleiniger Verfahrensschritt zur Trübstoffabtrennung ausscheidet, da einerseits die damit erreichbare Resttrübung i.d.R. deutlich über der Trübung eines Grundwasserleiters liegt, und andererseits eine einheitliche Einstellung der Trübung durch unterschiedliche Laboratorien unrealistisch ist, da im allgemeinen keine identische Zentrifugenausstattung vorliegt.

Beschränkt man die Gruppe der PCB auf die Verbindungen P28, P52, P101 und P 118 so ist der Einsatz einer Druckfiltrationsapparatur aus Teflon mit einer Filtrationsfläche von 17 cm² und einer Filterkombination aus Glasfaservorfilter ohne Bindemittel und einer Membran (0,45 µm) aus regenerierter Cellulose denkbar. Mit dieser Methode können Resttrübungen im Bereich von 1 FNU gewährleistet werden. Ein Vergleich der Eluatkonzentrationen im Zentrifugat und Filtrat der vier genannten Verbindungen deutete allerdings darauf hin, daß es während der Filtration realer Bodeneluate auch in der "kleinen" Filtrationsapparatur zu höheren Verlusten der vier Verbindungen kommt als bei den Untersuchungen mit Modellösungen.

Teil 2: Laborvergleich zur Elution von PAK- bzw. MKW-kontaminierten Bodenproben mit einer auf der Grundlage des DEV-S4-Verfahrens optimierten Methode

2.1 Einleitung

Im Auftrag der Landesanstalt für Umweltschutz Baden-Württemberg beschäftigt sich das Technologiezentrum Wasser Karlsruhe seit Herbst 1994 intensiv mit der Weiterentwicklung des Elutionsverfahrens nach DEV S4 hinsichtlich seiner Anwendung auf lipophile, in Wasser schwer lösliche organische Substanzen. Für die Substanzgruppen der PAK und MKW wurde vom Auftragnehmer zwischenzeitlich ein Vorschlag für eine Verfahrensempfehlung zur Herstellung wäßriger Eluate erarbeitet. Bevor diese Methode, in deren Verlauf zur Trübstoffabtrennung eine Druckfiltration mit einer Filtrationsapparatur aus Teflon mit eingelegtem Vorfilter aus Glasfasern ohne Bindemittel und einer Membran (0,45 µm) aus regenerierter Cellulose angewendet werden soll, in die Praxis umgesetzt wird, sollte eine Laborvergleich zeigen, inwiefern die resultierenden Eluatkonzentrationen laborübergreifend vergleichbar sind bzw. übereinstimmen.

Die Vorauswahl von in Frage kommenden Laboratorien wurde vom Auftraggeber vorgenommen. Von insgesamt 17 ausgewählten und angesprochenen Laboratorien verblieben schließlich 9 Laboratorien, die die erforderliche Geräteausstattung bereits aufwiesen bzw. bereit waren, die notwendigen Anschaffungen zu tätigen. Daher wurde gemeinsam mit dem Auftraggeber in Abweichung des erstellten Angebots vom 01.02.96 vereinbart, daß nicht 5 sondern 9 Laboratorien an dem Laborvergleich teilnehmen sollten. Als Grundlage der Untersuchungen sollten 2 PAK- und 2 MKW-kontaminierte Bodenproben dienen. Die Bodenproben sollten jeweils im dreifachen Ansatz eluiert werden. Eine detaillierte Vorschrift zur praktischen Durchführung der entsprechenden Versuche findet sich im Anhang dieses Berichtes.

2.2 Bereitstellung der Bodenproben als Ausgangsmaterial für die Elutionsversuche

Die Elution der Bodenproben nach DEV S4 (siehe Pkt. 1.2.4.1) erforderten mit den genannten Randbedingungen von neun teilnehmenden Laboratorien und der Durchführung eines Dreifachansatzes eine Masse von mindestens 2,7 kg Trockensubstanz (TS) pro Bodenprobe. Unter Berücksichtigung der notwendigen Vorversuche wurden mehr als 3 kg TS benötigt. Zur Gewährleistung einer ausreichenden Homogenität der Bodenproben wurden für den Laborvergleich nur sandige bzw. kiesige Böden eingesetzt. Da dem Auftragnehmer keine geeignete Einzelprobe im erforderlichen Umfang zur Verfügung stand, wurde die Herstellung von Mischproben notwendig. Als weitere Randbedingung wurde mit dem Auftraggeber vereinbart, daß die resultierende PAK-Belastung einer der beiden Bodenproben zwischen 5 und 10 mg/kg (Summe EPA-PAK) betragen sollte. Daraus sollte im herzustellenden Eluat eine PAK-Konzentration im Bereich des Prüfwertes von 150 ng/L (Summe EPA-PAK ohne Naphthalin) resultieren.

2.3 Homogenisierung der Bodenproben

Nach Auswahl geeigneter dem Auftragnehmer aus vorausgegangen Projekten vorliegenden Bodenproben erfolgte die Herstellung der vier Mischproben. Dabei wurden nur Bodenproben mit einer Schadstoffbelastung in gleicher Größenordnung miteinander vermischt, um sogenannte Schadstoffnester weitgehend ausschließen zu können. Ferner wurde zur Vermeidung einer zu weit gefaßten Korngrößenverteilung innerhalb einer Bodenprobe eine Fraktionierung durchgeführt. Jede einzelne verwendete Bodenprobe wurde mit einem Sieb der Maschenweite 6,2 mm behandelt und die Fraktion > 6,2 mm verworfen.

Anschließend wurden die vier Mischproben mit einer Schaufel jeweils in einem Metallbehälter, Nennvolumen 12 Liter, manuell verrührt. Eine Mehrfachbestimmung der jeweiligen Originalgehalte der Bodenproben ergab, daß sich die resultierenden Schadstoffbelastungen im gewünschten Bereich bewegten, die Standardabweichungen (σ_{n-1}) der durchgeführten Mehrfachbestimmungen mit mehr als 10 % des Mittelwertes jedoch zu hoch ausgefallen waren. Daraufhin wurden die Bodenproben maschinell homogenisiert. Hierzu wurde ein im Handel erhältlicher Bohrmaschineneinsatz verwendet, der laut Hersteller insbesondere zur Vermischung von festen und pastösen Materialien geeignet ist. Alle vier Bodenproben wurden mit einer Bohrmaschine samt Einsatz 15 bis 20 min intensiv verrührt. Die Ergebnisse der erneut durchgeführten Bodenanalysen sind in den Tabellen 1 bis 3 dargestellt. In Tabelle 4 sind die zugehörigen Wassergehalte aufgeführt.

Tabelle 1: Originalgehalte der Bodenprobe PAK 1, Angaben in mg/kg TS; Vierfachbestimmung; Bestimmungsgrenze: 2 mg/kg TS

Bodenprobe PAK 1	1	2	3	4	Mittelwert +/- Standardabweichung
Naphthalin	45	43	43	47	45 +/- 1,9
Acenaphthylen	112	115	110	110	112 +/- 2,4
Acenaphthen	46	50	43	46	46,3 +/- 2,9
Fluoren	140	150	140	140	143 +/- 5
Phenanthren	480	530	490	460	490 +/- 29
Anthracen	180	200	180	180	185 +/- 10
Fluoranthren	380	420	390	360	388 +/- 25
Pyren	250	270	310	260	273 +/- 26
Benzo(a)anthracen	140	160	140	130	143 +/- 13
Chrysen	86	98	89	84	89,3 +/- 6,2
Benzo(b)fluoranthren	83	98	90	84	88,8 +/- 6,7
Benzo(k)fluoranthren	42	45	41	38	42 +/- 2,9
Benzo(a)pyren	85	98	90	84	89,3 +/- 6,4
Dibenzo(a,h)anthracen	6,7	8,8	11	10	9,1 +/- 1,9
Benzo(g,h,i)perylen	49	57	52	50	52,0 +/- 3,6
Indeno(1,2,3-c,d)pyren	44	51	45	43	45,8 +/- 3,6
Summe 16 EPA-PAK	2169	2394	2221	2126	2240 +/-150

Tabelle 2: Originalgehalte der Bodenprobe PAK 2, Vierfachbestimmung; Angaben in mg/kg TS; Bestimmungsgrenze: 50 µg/kg

Bodenprobe PAK 2	1	2	3	4	Mittelwert +/- Standardabweichung
Naphthalin	0,102	0,097	0,105	0,114	0,105 +/- 0,007
Acenaphthylen	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	-
Acenaphthen	0,083	0,075	0,101	0,097	0,089 +/- 0,012
Fluoren	0,063	0,071	0,079	0,093	0,077 +/- 0,013
Phenanthren	0,468	0,454	0,525	0,547	0,499 +/- 0,045
Anthracen	0,303	0,275	0,302	0,349	0,307 +/- 0,031
Fluoranthren	0,909	0,939	1,049	1,221	1,030 +/- 0,141
Pyren	0,661	0,713	0,787	0,884	0,761 +/- 0,098
Benzo(a)anthracen	0,523	0,518	0,525	0,589	0,539 +/- 0,034
Chrysen	0,441	0,421	0,568	0,632	0,516 +/- 0,101
Benzo(b)fluoranthren	0,578	0,518	0,568	0,674	0,585 +/- 0,065
Benzo(k)fluoranthren	0,275	0,243	0,254	0,307	0,270 +/- 0,028
Benzo(a)pyren	0,578	0,551	0,525	0,589	0,561 +/- 0,029
Dibenzo(a,h)anthracen	0,077	0,071	0,074	0,114	0,084 +/- 0,020
Benzo(g,h,i)perylene	0,496	0,454	0,437	0,547	0,484 +/- 0,049
Indeno(1,2,3-c,d)pyren	0,413	0,327	0,240	0,198	0,294 +/- 0,095
Summe 16 EPA-PAK	5,97	5,73	5,61	6,96	6,1 +/- 0,61

Tabelle 3: Originalgehalte der beiden MKW-belasteten Bodenproben; Angaben in mg/kg TS

		MKW 1	MKW 2
ohne clean up	1	532	1197
	2	495	1267
	3	537	1172
	4	476	1195
	Mittelwert +/- Stdabw.	510 +/- 29	1210 +/- 41
mit clean up	1	439	1045
	2	414	1111
	3	439	1020
	4	367	1055
	Mittelwert +/- Stdabw.	410 +/- 34	1060 +/- 38

Tabelle 4: Wassergehalte der im Rahmen des Laborvergleichs verwendeten Bodenproben

Bodenprobe	MKW 1	MKW 2	PAK 1	PAK 2
	11,0	10,5	6,7	11,9
Wassergehalt in %	11,4	10,3	6,2	11,9
	10,9	10,5	6,4	11,3
Mittelwert +/- Standardabweichung	11,1 +/- 0,26	10,4 +/- 0,11	6,4 +/- 0,25	11,7 +/- 0,35

Nachdem eine ausreichende Homogenität hinsichtlich der Schadstoffverteilung in den Bodenproben nachgewiesen wurde, erfolgte die Aufteilung der vier Mischproben in je neun Teilproben. Hierzu wurde je ein Eßlöffel Bodenprobe in Behälter 1, ein Eßlöffel Bodenprobe in Behälter 2 usw. gegeben. Nachdem alle neun Behältern ein Löffel Bodenprobe enthielten, wurde ein zweiter Löffel Bodenprobe in Behälter 1 gegeben. Diese Prozedur wurde solange fortgesetzt bis die gesamte Bodenprobe in neun gleiche Teile aufgeteilt war. Die anschließend vom Auftragnehmer

durchgeführten Elutionsversuche bestätigten die Eignung der Bodenproben für den Laborvergleich. In den Tabelle 5 und 6 sind die entsprechenden Eluatkonzentrationen angegeben.

Tabelle 5: Eluatkonzentrationen der PAK-haltigen Bodenproben, Angaben in $\mu\text{g/L}$,
BG = 0,01 $\mu\text{g/L}$

	PAK 1			PAK 2		
Naphthalin	19	17	16	< 0,01	< 0,01	< 0,01
Acenaphthylen	290	290	290	0,035	n.a.	0,028
Acenaphthen	100	99	98	0,010	0,012	0,013
Fluoren	160	150	150	0,011	0,014	0,012
Phenanthren	160	150	160	0,027	0,034	0,018
Anthracen	30	25	28	0,013	0,015	0,011
Fluoranthen	12	11	12	0,020	0,021	0,014
Pyren	7,7	4,8	7,9	0,020	0,020	0,014
Benzo(a)anthracen	0,15	0,33	0,280	< 0,01	< 0,01	< 0,01
Chrysen	0,094	0,19	0,190	< 0,01	< 0,01	< 0,01
Benzo(b)fluoranthen	0,082	0,10	0,1	< 0,01	< 0,01	< 0,01
Benzo(k)fluoranthen	0,048	0,061	0,082	< 0,01	< 0,01	< 0,01
Benzo(a)pyren	0,10	0,110	0,11	< 0,01	< 0,01	< 0,01
Dibenzo(a,h)anthracen	< 0,01	< 0,01	< 0,01	< 0,01	< 0,01	< 0,01
Benzo(g,h,i)perylene	0,055	0,063	0,072	< 0,01	< 0,01	< 0,01
Indeno(1,2,3-c,d)pyren	0,056	0,063	0,05	< 0,01	< 0,01	< 0,01
Summe EPA-PAK ohne Naphthalin	760	731	747	0,136	0,116	0,110

n.a.: nicht auswertbar

Tabelle 6: Eluatkonzentrationen der MKW-haltigen Eluate, Angaben in mg/L, BG = 0,01 mg/L

		MKW 1	MKW 2
	1	0,190	0,430
ohne clean up	2	0,160	0,440
	3	0,180	0,410
	1	<0,01	0,046
mit clean up	2	0,014	0,034
	3	0,025	0,048

2.4 Verteilung der Bodenproben an die Teilnehmer des Laborvergleiches

Zur Verteilung der Bodenproben und zur Diskussion eventueller Fragen zur Durchführung des Laborvergleiches trafen sich die unten aufgeführten Vertreter der einzelnen Laboratorien am 22.03.1996 im Technologiezentrum Wasser in Karlsruhe.

Tabelle 7: Liste der am Laborvergleich teilnehmenden Laboratorien mit den zuständigen Vertretern

Name	Institution
Herr Tokarsky	Labor Dr. Haller
Herr Schulz	Vedewa
Frau Blankenhorn / Frau Schäfer	LfU
Herr Klaas	VEGAS
Frau Seidel	Labor Dr. Lörcher
Herr Haaff	Institut Berghof
Herr Hock	DVGW-Forschungsstelle Gastechnik
Herr Kares	Labor Dr. v. Nagel
Herr Stieber / Herr Bethmann	Technologiezentrum Wasser

Im Rahmen dieser Zusammenkunft wurden den Laborvertretern neben den einzelnen Bodenproben eine detaillierte Vorschrift zur praktischen Durchführung der Bodenelutionen und Trübstoffabtrennung ausgehändigt. Die genannte Vorschrift liegt dem Bericht als Anlage bei.

2.5 Auswertung der Ergebnisse

Durch den plötzlichen Tod von Dipl.-Chem. F. Hock von der DVGW-Forschungsstelle Gastechnik der Universität Karlsruhe und den daraus resultierenden organisatorischen Veränderungen und Schwierigkeiten war es der genannten Institution trotz intensiver Bemühungen nicht möglich am Laborvergleich teilzunehmen. Dies hatte zur Folge, daß dem Auftragnehmer lediglich die Ergebnisse von acht Laboratorien zur Auswertung vorlagen. Die Auswertung der Ergebnisse erfolgte nach DIN 38402 Teil 42. Statistisch ausgewertet wurden die Resttrübungswerte in den Eluaten, die benötigten Filtrationszeiten sowie die Eluatkonzentrationen der entsprechenden Zielsubstanzen bzw. Zielgruppe. Im Rahmen der Auswertung wurden die Laboratorien mit den Ziffern 1 bis 8 gekennzeichnet. Sämtliche Einzelergebnisse der Laboratorien sind im Anhang aufgeführt. Die im Anhang gewählte Reihenfolge der Laboratorien entspricht nicht der Reihenfolge bei der Ergebnisauswertung.

2.5.1 Resttrübung im Eluat nach erfolgter Trübstoffabtrennung

Die Trübungsangaben von Labor 1 mit < 1 FNU für sämtliche Eluate konnten nicht zur statistischen Auswertung herangezogen werden. Aufgrund der gerätetechnischen Ausstattung waren dem Labor keine präziseren Angaben möglich. In Labor 7 wurden die Resttrübungen in den Eluaten entgegen der Vereinbarung nicht ermittelt. Aus den genannten Gründen verblieben die Eluattrübungswerte von sechs Laboratorien zur statistischen Auswertung. In Tabelle 8 sind die entsprechenden Kenndaten aufgeführt. Die entsprechenden graphischen Darstellungen finden sich in den Bildern B1 bis B4 im Anhang.

Tabelle 8: Endkenndaten der statistisch ausgewerteten Eluatresttrübungswerte

Probenbezeichnung	m	PAK 1	PAK 2	MKW 1	MKW 2
Anzahl der ausreißerfreien Analysenwerte	N	18	18	18	18
Anzahl der Laboratorien	L	6	6	6	6
Anzahl der Ausreißerwerte	NA	0	0	0	0
Gesamtmittelwert	\bar{X}	0,66 FNU	0,85 FNU	1,70 FNU	1,40 FNU
Vergleichsstandardabweichung	SR	0,27 FNU	0,38 FNU	0,57 FNU	0,32 FNU
Vergleichsvariationskoeffizient	VR	41 %	45 %	34 %	23 %
Wiederholstandardabweichung	SI	0,17 FNU	0,38 FNU	0,57 FNU	0,15 FNU
Wiederholvariationskoeffizient	VI	26 %	45 %	34 %	11 %
Ausreißerlaboratorien		-	-	-	-

Die Gesamtmittelwerte der PAK-haltigen Eluate bewegten sich mit 0,66 und 0,85 FNU im Bereich < 1 FNU. Die Kenndaten des Vergleichsvariationskoeffizienten, ein Maß zur Bewertung der Abweichung der Einzelmeßwerte vom Gesamtmittelwert, und des Wiederholvariationskoeffizienten, ein Maß zur Bewertung der Ergebnisreproduzierung innerhalb der teilnehmenden Laboratorien, weisen mit Werten um 40 % daraufhin, daß die Reproduzierung der Einzelmeßwerte insgesamt sowie innerhalb der Laboratorien nicht optimal war. Die Zahlenwerte der Vergleichsstandardabweichung bzw. die Bilder B1 und B2 im Anhang zeigen jedoch, daß trotz der vergleichsweise hohen relativen Abweichungen die absoluten Schwankungen der Resttrübung mit 0,3 und 0,4 FNU sehr gering ausfielen.

Die Gesamtmittelwerte der Trübung in den MKW-haltigen Eluaten waren mit 1,70 und 1,40 etwa doppelt so hoch wie in den PAK-belasteten Eluaten. Die entsprechenden Variationskoeffizienten waren etwas niedriger, wobei besonders die Probe MKW 2 mit Werten von 23 bzw 11 % hervorzuheben ist.

Insgesamt begründeten diese Daten die Annahme, daß die aufgetretenen Schwankungen der Eluatresttrübungen die quantifizierten Eluatkonzentrationen der Zielsubstanzen nicht beeinflussten. Es darf hier vorweggenommen werden, daß die weitergehende Ergebnisauswertung diese Annahme bestätigte.

Als Konsequenz dieser Ergebnisse ist festzuhalten, daß durch die im Laborvergleich angewandte Filtration zur Trübstoffabtrennung mit einer Druckfiltrationsapparatur aus Teflon mit eingelegerter Filterkombination aus Glasfaservorfilter und einer Membran (0,45 µm) aus regenerierter Cellulose gewährleistet wurde, daß die jeweils ermittelten Eluatkonzentrationen der Zielsubstanzen nicht erkennbar durch trübstoffsorbierte Substanzen beeinflusst wurden. Folglich ist die genannte Methode der Trübstoffabtrennung aus PAK- und MKW-haltigen Eluaten geeignet, den Einfluß von trübstoffsorbierten Zielsubstanzen weitestgehend auszuschließen.

2.5.2 Filtrationszeiten der verschiedenen Eluate

Die Dokumentation und statistische Auswertung der zur Eluatfiltration benötigten Zeiten sollten Rückschlüsse zur möglichen Beeinflussung der Eluatkonzentration der beiden Substanzgruppen ermöglichen.

Tabelle 9: Endkenndaten der statistisch ausgewerteten Filtrationszeiten der Eluate

Probenbezeichnung	m	PAK 1	PAK 2	MKW 1	MKW 2
Anzahl der ausreißerfreien Analysenwerte	N	24	24	24	24
Anzahl der Laboratorien	L	8	8	8	8
Anzahl der Ausreißerwerte	NA	0	0	0	0
Gesamtmittelwert	\bar{X}	31,5 min	19,9 min	58,0 min	57,6 min
Vergleichsstandardabweichung	SR	15,4 min	11,0 min	24,6 min	22,7 min
Vergleichsvariationskoeffizient	VR	48,9 %	55,3 %	42,4 %	39,4 %
Wiederholstandardabweichung	SI	12,4 min	5,24 min	9,0 min	5,01 min
Wiederholvariationskoeffizient	VI	39,5 %	26,3 %	15,5 %	8,7 %
Ausreißerlabor		-	-	-	-

Die Gesamtmittelwerte in Tabelle 9 zeigen, daß die Filtrationszeiten der vier unterschiedlichen Bodeneluate zwischen 20 und 60 min betragen. Diese Differenzen sind im wesentlichen auf die unterschiedliche Bodenzusammensetzung der vier Bodenproben zurückzuführen. Ferner ist den Kenndaten zu entnehmen, daß die Vergleichsvariationskoeffizienten mit 40 bis 55 % unerwartet hohe Werte annahmen. Diese hohen Prozentzahlen zeigen, daß die laborübergreifende Reproduzierbarkeit der Filtrationszeiten vermeintlich gleicher Bodeneluate nicht zufriedenstellend war. Mit Ausnahme des Eluates PAK 1 resultierten für den Wiederholvariationskoeffizient mit 9 bis 26 % vergleichsweise niedrige Werte. Der hohe Wiederholvariationskoeffizient von 39,5 % wurde ausschließlich durch die stark schwankenden Filtrationszeiten in Labor 8 verursacht. Bei Ausschluß der Daten aus Labor 8

resultierte ein Wiederholvariationskoeffizient von nur noch 6%. Von dieser Ausnahme abgesehen stimmten die Filtrationszeiten innerhalb der Laboratorien also deutlich besser überein als das laborübergreifend der Fall war. Da von den Laboratorien zur Filtration gleiche Apparaturen und gleiche Filtermaterialien verwendet wurden, liegt die Schlußfolgerung nahe, daß unterschiedliche Filtrationstechniken angewendet wurden. Nach Aussagen eines für Filtration zuständigen Mitarbeiters eines Filterherstellers sind vor allem zwei Kriterien bei der Filtration für die Filtrationszeit verantwortlich. Zum Einen beeinflußt die Wartezeit zwischen Einfüllen der Probe in die Filtrationsapparatur und Anlegen des Überdruckes die Filtrationsgesamtdauer, zum anderen die Geschwindigkeit, mit der der Überdruck erhöht wird. In der Vorschrift zur Durchführung des Laborvergleiches wurde daraufhingewiesen, daß nach Verschließen der Apparatur der Überdruck langsam zu erhöhen ist. Offensichtlich verblieben dennoch genügend Variationsmöglichkeiten bei der Filtrationdurchführung, so daß laborübergreifend diese unerwartet großen Schwankungen auftreten konnten. In den Bildern B5 bis B8 wurden die ausgewerten Daten graphisch dargestellt.

2.5.3 Eluatkonzentrationen der Bodenprobe PAK 1

Mit PAK 1 wurde die mit einem PAK-Originalgehalt von 2240 +/- 150 mg/kg TS relativ hoch belastete Bodenprobe bezeichnet. Diese stark kontaminierte Bodenprobe wurde im Rahmen des Laborvergleiches eingesetzt, um sicher zu stellen, daß auch die 5- und 6-kernigen PAK, die überwiegend trübstoffsorbiert vorliegen sowie vermehrt am Filtermaterial adsorbieren, im nahezu trübstofffreien Filtrat in meßbaren Konzentrationsbereichen im Eluat enthalten sind und somit in die Auswertung integriert werden können.

Labor 7 konnte wiederum nicht in die Auswertung einbezogen werden. In Labor 7 wurde in zwei Analysen der vereinbarten Dreifachbestimmung in den Eluaten lediglich die Verbindungen Acenaphthen, Fluoren und Phenanthren nachgewiesen, bei der dritten Analyse wurde keine Verbindung aus der Liste der 16 EPA-PAK im Eluat identifiziert, während in den verbleibenden 7 Labors praktisch alle 16 EPA-PAK im Eluat nachgewiesen wurden. Die Konzentrationsangaben der genannten drei Verbindungen waren von Labor 7 um etwa drei Größenordnungen höher als die der verbleibenden Laboratorien. Da es sich auf Nachfrage nicht um einen Rechenfehler handelte, wurden die Daten von Labor 7 aufgrund der sehr großen Diskrepanzen nicht zur Auswertung herangezogen.

Die statistische Auswertung der Eluatanalysen der Bodenprobe PAK 1 beinhaltet sowohl die Summe der EPA-PAK ohne Naphthalin als auch die Einzelstoffe. In den Tabellen 10 und 11 sind die erhaltenen Kenndaten aufgeführt. Die zugehörigen graphischen Darstellungen der Auswertung befinden sich im Anhang in den Bildern B9 bis B25.

Tabelle 10: Endкенndaten der statistisch ausgewerteten PAK-Eluatkonzentrationen der Bodenprobe PAK 1

Probenbezeichnung	m	EPA-PAK o. Naph.	<i>EPA-PAK o. Naph.</i>	Acenaph- thylen	Acenaph- then	Fluoren	Phenan- thren	Anthracen	Fluoranthen	Pyren
Anzahl der ausreißer- freien Analysenwerte	N	21	18	21	21	21	21	21	21	21
Anzahl der Laboratorien	L	7	6	7	7	7	7	7	7	7
Anzahl der Ausreißerwerte	NA	0	(3)	0	0	0	0	0	0	0
Gesamtmittelwert	\bar{X}	520 µg/L	583 µg/L	177 µg/L	72,0 µg/L	120 µg/L	108 µg/L	24,5 µg/L	10,5 µg/L	7,17 µg/L
Vergleichsstandard- abweichung	SR	230 µg/L	178 µg/L	89 µg/L	29 µg/L	54 µg/L	51 µg/L	11,5 µg/L	4,7 µg/L	3,25 µg/L
Vergleichsvariations- koeffizient	VR	44 %	30,5 %	50 %	40 %	45 %	47 %	47 %	45 %	45 %
Wiederholstandard- abweichung	SI	46,5 µg/L	35,7	20 µg/L	5,7 µg/L	12,1 µg/L	11 µg/L	2,5 µg/L	1,7 µg/L	1,39 µg/L
Wiederholvariations- koeffizient	VI	9 %	6,1 %	11 %	7,9 %	10 %	10 %	10 %	16 %	19 %
Ausreißerlabor		-	(5)	-	-	-	-	-	-	-

Tabelle 11: Endkenndaten der statistisch ausgewerteten PAK-Eluatkonzentrationen der Bodenprobe PAK 1

Probenbezeichnung	m	Benzo(a)anthracen	Chrysen	Benzo(b)fluoranthen	Benzo(k)fluoranzhen	Benz(a)pyren	Dibenz(a,h)anthracen	Benzo(g,h,i)perylen	Indeno(1,2,3-c,d)perylen
Anzahl der ausreißerfreien Analysenwerte	N	21	21	21	18	21	18	18	18
Anzahl der Laboratorien	L	7	7	7	6	7	6	6	6
Anzahl der Ausreißerwerte	NA	0	0	0	3	0	3	3	3
Gesamtmittelwert	\bar{X}	0,357 µg/L	0,228 µg/L	0,189 µg/L	0,089 µg/L	0,129 µg/L	0,032 µg/L	0,044 µg/L	0,063 µg/L
Vergleichsstandardabweichung	SR	0,225 µg/L	0,096 µg/L	0,129 µg/L	0,062 µg/L	0,066 µg/L	0,038 µg/L	0,029 µg/L	0,05 µg/L
Vergleichsvariationskoeffizient	VR	63 %	42 %	68 %	69 %	51 %	119 %	66 %	79 %
Wiederholstandardabweichung	SI	0,099 µg/L	0,058 µg/L	0,071 µg/L	0,026 µg/L	0,0395 µg/L	0,031 µg/L	0,019 µg/L	0,028 µg/L
Wiederholvariationskoeffizient	VI	28 %	26 %	38 %	29 %	31 %	97 %	43 %	44 %
Ausreißerlabor		-	-	-	5, Typ 2	-	5, Typ 2	5, Typ 2	5, Typ 2

Wie Tabelle 10 zeigt, betrug der Gesamtmittelwert bei der summarischen Auswertung 520 µg/L. Der aus dem Gesamtmittelwert und der Vergleichsstandardabweichung von 230 µg/L errechnete Vergleichsvariationskoeffizient von 44 % erfüllte nicht das für in der Wasseranalytik genannte Qualitätskriterium [1], wonach eine Abweichung von bis zu 30 % toleriert wird. Der vergleichsweise niedrige Wiederholvariationskoeffizient von 9 % und Bild B9 verdeutlichen, daß die analytische Wiederholpräzision innerhalb der Laboratorien als gut zu bezeichnen ist. Der relativ hohe Vergleichsvariationskoeffizient wurde im wesentlichen durch die im Vergleich zu den anderen Labors niedrigen Konzentrationsangaben von Labor 5 und 6 hervorgerufen. Die entsprechenden Labormittelwerte wurden jedoch nach Durchführung der Ausreißertests nicht als Ausreißer ausgewiesen.

Aus Gründen der Anschaulichkeit wurden trotzdem die Werte von Labor 5 für eine weitere Auswertung aus dem Datensatz eliminiert und wiederum die in Tabelle 10 kursiv dargestellten Kenndaten berechnet. Wie der Tabelle zu entnehmen ist, führte der Ausschluß der Werte von Labor 5 unmittelbar zu deutlich besseren Kenndaten. Mit 30,5 % liegt der Vergleichsvariationskoeffizient jetzt im akzeptablen Bereich und der um ein Drittel auf 6 % gesunkene Wiederholvariationskoeffizient deutete daraufhin, daß die Meßwertschwankungen im Rahmen der Dreifachbestimmung in Labor 5 vergleichsweise hoch waren. Eine Betrachtung der Originaldaten aus Labor 5 bestätigte diese Annahme. Bild B10 zeigt, daß sich die Werte von fünf der sechs verbleibenden Labors im Vertrauensbereich von +/- 30 % des Gesamtmittelwertes befinden. Es sei allerdings noch einmal darauf hingewiesen, daß die Eliminierung der Werte von Labor 5 aus den genannten Gründen zwar nahe lag, statistisch jedoch unbegründet waren.

Die Auswertung der Naphthalinkonzentrationen ergab, daß eine Bestimmung der Kenndaten nicht sinnvoll ist, da drei der sieben Labors als Ausreißerlabor gekennzeichnet werden mußten und somit weniger als zwei Drittel der Daten verwertbar waren. Eine Analyse der verbleibenden Einzelstoffkenndaten der Tabellen 10 und 11 legte die Einteilung der EPA-PAK in zwei Gruppen nahe. Gruppe 1 umfaßt die Substanzen Acenaphthylen bis Pyren, Gruppe 2 die Verbindungen Benzo(a)anthracen bis Indeno(1,2,3-c,d)perylen. Die Vergleichsvariationskoeffizienten der Verbindungen aus Gruppe 1 betragen übereinstimmend etwa 45 %, die Wiederholvariationskoeffizienten bewegten sich überwiegend bei 10 %. Ein Vergleich mit den Daten der summarischen Auswertung verdeutlicht eine gute Übereinstimmung der Koeffizienten. Tabelle 10 zeigt weiter, daß die Gesamtmittelwerte der Verbindungen Acenaphthylen bis Phenanthren bereits 92 % des Summenmittelwertes ausmachen. Nach Addition der Gesamtmittelwerte von Anthracen, Fluoranthren und Pyren wird der Summenmittelwert zu 100 % erreicht, d.h. die verbleibenden Verbindungen der Gruppe 2 bleiben praktisch ohne Einfluß auf die summarische Auswertung. Dennoch wird an dieser Stelle näher auf die Kenndaten dieser Substanzen eingegangen. Der Tabelle 11 ist zu entnehmen daß die Vergleichs- und die Wiederholvariationskoeffizienten bei den Verbindungen der Gruppe zwei i.d.R. anstiegen, was für eine größere Abweichung aller Daten untereinander sowie für eine Abnahme der Analysenpräzision innerhalb der Laboratorien spricht.

Ferner mußte das Labor 5 bei vier Verbindungen dieser Gruppe im Gegensatz zu den Substanzen aus Gruppe 1 als Ausreißerlabor ausgewiesen werden.

Diese Ergebnisse legen in Verbindung mit den Untersuchungen zu PAK-Adsorptionsverlusten bei der Filtration nahe, Eluatanalysen hinsichtlich ihres PAK-Gehaltes auf die Substanzen Naphthalin, Acenaphthylen, Acenaphthen, Fluoren, Phenanthren, Anthracen, Fluoranthen und Pyren zu beschränken. Aufgrund der deutlich geringeren Wasserlöslichkeit der Verbindungen aus Gruppe 2 liegen diese Substanzen weitestgehend trübstoffsorbiert vor. Untersuchungen zu PAK-Adsorptionsverlusten während der Filtration unter optimierten Randbedingungen zeigten, daß die Adsorptionsverluste bei den Verbindungen der Gruppe 2 besonders ausgeprägt waren. Das hat zur Folge, daß die gemessenen Eluatkonzentrationen nach Filtration zwar praktisch nicht mehr durch trübstoffsorbiert vorliegende PAK, jedoch mit hoher Wahrscheinlichkeit durch hohe Adsorptionsverluste verfälscht werden.

Dagegen zeigt die Auswertung des Laborvergleiches hinsichtlich der Eluatkonzentrationen der Verbindungen aus Gruppe 1, daß das angewandte Elutionsverfahren in der Praxis eingesetzt werden kann. Die Ergebnisbeeinflussung durch trübstoffsorbierte Substanzen ist hier ebenfalls weitestgehend ausgeschlossen und die bei der Filtration auftretende Adsorptionsverluste sind nach den vom Auftragnehmer durchgeführten Untersuchungen wesentlich geringer als bei den Verbindungen der Gruppe 2.

2.5.4 Eluatkonzentrationen der Bodenprobe PAK 2

Mit PAK 2 wurde die mit einem PAK-Originalgehalt von 6,1 +/- 0,61 mg/kg TS relativ niedrig belastete Bodenprobe bezeichnet. Diese schwach kontaminierte Bodenprobe wurde im Rahmen des Laborvergleiches eingesetzt, da anhand dieses Bodens erhaltene Eluatanalysen des Auftragnehmers gezeigt hatten, daß sich die aufsummierten Eluatkonzentrationen der EPA-PAK ohne Naphthalin im Bereich des in Baden-Württemberg geltenden Eluatprüfwertes von 0,15 µg/L bewegen. Durch diese gezielte Verwendung des Bodens bzw. durch die resultierenden Eluatkonzentrationen konnte insbesondere die Präzision der PAK-Eluatherstellung einschließlich nachfolgender Analyse im Bereich des Prüfwertes überprüft werden.

Im folgenden wird näher auf die Ergebnisse sowie auf die Auswertung der erhaltenen PAK-Eluatkonzentrationen eingegangen. Die Substanzen Naphthalin und mit Benz(a)anthracen, Chrysen, Benzo(b)fluoranthen, Benz(a)pyren, Dibenz(a,h)anthracen, Benzo(g,h,i)perylen sowie Indeno(1,2,3-c,d)perylen alle Verbindungen aus Gruppe 2 wurden in den Eluaten der Bodenprobe PAK 2 mit Ausnahme von Labor 1 nicht nachgewiesen. Für die summarische sowie für die Einzelstoffauswertung wurden daher nur die Verbindungen aus Gruppe 1 herangezogen, die von den Laboratorien 1, 2, 3, 4 und 6 überwiegend nachgewiesen und quantifiziert wurden. Die Laboratorien 5, 7 und 8 detektierten in den Eluaten keine Verbindung der EPA-PAK. Um trotzdem eine Auswertung der Ergebnisse zu ermöglichen, wurde als Zahlenwerte der Laboratorien 5, 7 und 8 für

die Verbindungen aus Gruppe 1 bei allen Dreifachbestimmungen der Wert Null eingesetzt. Aufgrund unterschiedlicher Bestimmungsgrenzen in den genannten Laboratorien erschien eine laborübergreifenden Verwendung eines Bruchteils der Bestimmungsgrenze nicht sinnvoll. Aus dieser Vorgehensweise resultierten geringere Gesamtmittelwerte, als durch alleinige Verwendung der Daten oberhalb der Bestimmungsgrenze.

Ferner kam es vereinzelt vor, daß innerhalb eines Labors ein oder zwei Werte der Dreifachbestimmung mit $< BG$ angegeben wurden. In dem ersten Fall wurde diese Angabe mit dem Zahlenwert von 70 % der jeweiligen BG ersetzt. Wenn hingegen zwei der drei angegebenen Werte $< BG$ waren, wurde die verbleibende Konzentrationsangabe ebenfalls $< BG$ und somit alle drei Werte gleich Null gesetzt. Die Verbindung Acenaphthen wurde als Einzelstoff nicht ausgewertet, da lediglich von zwei Laboratorien Werte oberhalb der Bestimmungsgrenze vorlagen, im Rahmen der summarische Auswertung wurden die entsprechenden Angaben berücksichtigt.

Die resultierenden Kenndaten sind in Tabelle 12 aufgeführt, die entsprechenden Graphiken sind in den Bildern B28 bis B32 im Anhang dargestellt.

Tabelle 12: Endkenndaten der statistisch ausgewerteten PAK-Eluatkonzentrationen der Bodenprobe PAK 2

Probenbezeichnung	m	PAK2 Summe EPA o. Naphthalin	Acenaphthylen	Fluoren	Phenanthren	Anthracen	Fluoranthren	Pyren
Anzahl der ausreißerfreien Analysenwerte	N	21	21	21	21	21	21	21
Anzahl der Laboratorien	L	7	7	7	7	7	7	7
Anzahl der Ausreißerwerte	NA	3	0	3	3	3	3	3
Gesamtmittelwert	\bar{X}	0,051 µg/L	0,011 µg/L	0,0044 µg/L	0,0086 µg/L	0,007 µg/L	0,0075 µg/L	0,0073 µg/L
Vergleichsstandardabweichung	SR	0,056 µg/L	0,016 µg/L	0,0069 µg/L	0,010 µg/L	0,008 µg/L	0,011 µg/L	0,011 µg/L
Vergleichsvariationskoeffizient	VR	110 %	143 %	137 %	116 %	114 %	147 %	150 %
Wiederholstandardabweichung	SI	0,018 µg/L	0,010 µg/L	0,0156 µg/L	0,0048 µg/L	0,004 µg/L	0,0037 µg/L	0,0026 µg/L
Wiederholvariationskoeffizient	VI	35 %	93 %	354 %	56 %	56 %	50 %	35 %
Ausreißerlabor		3, Typ 3	(3)*	3, Typ 3	3, Typ 3	3, Typ 3	3, Typ 3	3, Typ 3

*: Labor 3 wurde aufgrund der Angaben < BG bei einer Bestimmungsgrenze von 2 µg/L in der Auswertung nicht berücksichtigt

Den Kenndaten zur summarischen Auswertung in Tabelle 12 und Bild B26 ist zu entnehmen, daß die Ergebnisse der Laboratorien einer starken Steuerung unterlagen. Der Vergleichsvariationskoeffizient lag bei der summarischen Auswertung bei 110 %. Die Ergebnisreproduzierung innerhalb der einzelnen Laboratorien war etwas besser, muß jedoch mit einem Wiederholvariationskoeffizient von 35 % als nicht zufriedenstellend bezeichnet werden.

Grundsätzlich ist festzuhalten, daß bei diesem Laborvergleich vor der Analyse der wäßrigen Phase noch weitere die Präzision vermindernde Probenvorbereitungsschritte durchgeführt wurden. Ferner kam erschwerend hinzu, daß auch eine sorgfältig homogenisierte und verteilte Bodenprobe nicht die Homogenität einer Wasserprobe erreichen kann. Da die genannten Kriterien gleichermaßen für die Untersuchungen mit der Probe PAK 1 gelten, deren Ergebnisse deutlich besser ausfielen, muß noch ein weiterer Punkt für die vergleichsweise mangelhafte Ergebnisübereinstimmung der Eluatkonzentrationen von Boden PAK 2 von Bedeutung sein. Da die Konzentrationsangaben in den Eluaten der Probe PAK 2 häufig im Bereich der Bestimmungsgrenze waren, ist anzunehmen, daß dieses dritte Kriterium in dem bekanntermaßen auftretenden Absinken der analytischen Präzision nahe der Bestimmungsgrenze bestand.

Durch eine kombinierte Auswertung von Eluatresttrübung und PAK-Eluatkonzentration konnte der Resttrübungseinfluß als Ursache der relativ hohen Schwankungen ausgeschlossen werden. Ferner wurde bei den Eluaten der Probe PAK 2 kein Einfluß von Filtrationszeit oder Absetzeit auf die Analyseergebnisse festgestellt.

Die weitergehende Einzelstoffauswertungen in Tabelle 12 bzw. in den Bildern B27 bis B32 bestätigten die bislang getroffenen Aussagen. Die Vergleichsvariationskoeffizienten überschritten alle die 100 % - Marke, die Wiederholvariationskoeffizienten stiegen im Vergleich zur summarischen Auswertung weiter an.

2.5.5 Eluatkonzentrationen der Bodenproben MKW 1 und MKW 2

Zur Durchführung des Laborvergleiches wurden den teilnehmenden Laboratorien zwei MKW-kontaminierte Bodenproben bereitgestellt. Die Bodenprobe MKW 1 war mit 510 +/- 29 mg/kg TS MKW vor clean up bzw. mit 410 +/- 34 mg/kg TS MKW nach clean up des Extraktes über Aluminiumoxid belastet. Die Bodenprobe MKW 2 war mit Konzentrationen von 1210 +/- 41 bzw. 1060 +/- 38 mg/kg TS MKW etwa um den Faktor 2,5 stärker kontaminiert. Die Konzentrationsangaben wurden anhand von Vierfachbestimmungen nach DEV H 18 ermittelt.

Wie bei den Eluaten der Bodenprobe PAK 2 kam es vereinzelt vor, daß ein Meßwert der durchzuführenden Dreifachbestimmung unterhalb der Bestimmungsgrenze lag. Für diesen Wert wurden zur statistischen Auswertung wiederum 70 % der entsprechenden Bestimmungsgrenze eingesetzt. Die Laboratorien 5 und 6 gaben als Ergebnis der dreifach durchgeführten Eluatherstellung und -analysen nach clean up bei beiden Bodenproben "< BG" an. Die Bestimmungsgrenzen in den beiden Laboratorien lagen mit jeweils 0,05 mg/L deutlich höher als die der anderen Laboratorien, die mit 0,01 bzw 0,02 mg/L angegeben wurden. Aufgrund der unterschiedlichen Bestimmungsgrenzen wurde bei den beiden Laboratorien für die entsprechenden Eluatanalysen im Rahmen der laborübergreifenden statistischen Auswertung der Wert "0" eingesetzt. In Tabelle 13 sind die resultierenden Kenndaten der Eluatanalysen dargestellt.

Tabelle 13: Endkennndaten der statistisch ausgewerteten MKW-Eluatkonzentrationen der Bodenproben MKW 1 und MKW 2

Probenbezeichnung	m	MKW1 ohne clean up	MKW1 mit clean up	MKW2 ohne clean up	MKW2 mit clean up
Anzahl der ausreißerfreien Analysenwerte	N	21	24	21	24
Anzahl der Laboratorien	L	7	8	7	8
Anzahl der Ausreißerwerte	NA	0	0	0	0
Gesamtmittelwert	\bar{X}	0,301 mg/L	0,125 mg/L	0,340 mg/L	0,107 mg/L
Vergleichsstandardabweichung	SR	0,259 mg/L	0,181 mg/L	0,227 mg/L	0,125 mg/L
Vergleichsvariationskoeffizient	VR	86 %	145 %	67 %	117 %
Wiederholstandardabweichung	SI	0,105 mg/L	0,116 mg/L	0,047 mg/L	0,049 mg/L
Wiederholvariationskoeffizient	VI	35 %	93 %	14 %	46 %
Ausreißerlabor		(3)*	-	(3)*	-

*: Die MKW Eluatkonzentrationen wurden in Labor 3 vor dem clean up über Aluminiumoxid nicht bestimmt.

Die Betrachtung der Kenndaten zeigt das unerwartete Ergebnis, daß sich die Gesamtmittelwerte der Eluatanalysen der Proben MKW 1 und 2 trotz unterschiedlicher Belastung der zur Elution verwendeten Originalsubstanz praktisch nicht unterschieden. Die Bilder B33 bis B36 im Anhang zeigen, daß sich die unterschiedlich hohe Belastung der Originalsubstanz nur in den Eluatanalysen der Laboratorien 4, 7 und 8 erwartungsgemäß widerspiegelte. In diesen Laboratorien wurden in den Eluaten der Probe MKW 2 höhere MKW-Konzentrationen bestimmt als in den Eluaten der Bodenprobe MKW 1.

Ferner ist Tabelle 13 zu entnehmen, daß die Ergebnisse der einzelnen Laboratorien mit Vergleichsvariationskoeffizienten von 67 bis 145 % stark streuten. Ein Vergleich der Koeffizienten ohne und mit clean up verdeutlicht, daß sowohl der Vergleichsvariations- als auch der Wiederholvariationskoeffizient durch die Anwendung des clean up-Schrittes im Verlauf der MKW-Analyse deutlich anstieg. Offensichtlich wurde die Ergebnisreproduzierbarkeit durch die Extraktreinigung deutlich reduziert. Dieses Ergebnis unterstreicht die bestehende Problematik des clean up Schrittes in dem Analysenverfahren nach DEV H18.

Vergleichsweise niedrige Koeffizienten wurden nur bei der Probe MKW 2 ohne clean up erzielt, wobei insbesondere der Wiederholvariationskoeffizient mit 14 % auffällt. Insgesamt war die Reproduzierbarkeit der Eluatkonzentrationen unter Verwendung der Bodenprobe MKW 2 besser als die der Bodenprobe MKW 1. Es ist denkbar, daß dieses Ergebnis auf die bei Originalgehaltbestimmung festgestellte weitreichendere Homogenisierung der Bodenprobe MKW 2 zurückzuführen ist.

Da der Extraktreinigungsschritt über Aluminiumoxid ein fester Bestandteil des Analysenverfahrens nach DEV H18 ist, sind für die Praxis überwiegend die Laborvergleichsergebnisse nach clean up von Bedeutung. Die entsprechenden Kenndaten in Tabelle 13 zeigen, daß die ermittelten MKW-Eluatkonzentrationen laborübergreifend sowie innerhalb der einzelnen Labors einer sehr hohen Schwankung unterlagen. Wie oben gezeigt wurde, sind diese Unsicherheiten zumindest teilweise auf das Analysenverfahren selbst zurückzuführen, zum Teil auf die umfangreichen Probenvorbereitungsschritte von der Elution der Bodenprobe bis zur Filtration des Eluates. Auf den Einfluß der Filtrationszeit wird im nächsten Abschnitt näher eingegangen.

2.5.6 Zusammenhang zwischen Filtrationszeit und PAK- bzw. MKW-Eluatkonzentrationen

2.5.6.1 Eluate PAK-haltiger Bodenproben

Bei den PAK-haltigen Eluaten wurde kein eindeutiger Zusammenhang zwischen PAK-Eluatkonzentration und Filtrationszeit festgestellt. Bei alleiniger Betrachtung der PAK 1-Daten aus den Laboratorien 1 bis 4 in den Bildern B5, B9 und B11 deutet sich zwar ein Zusammenhang an in der Form, daß längere Filtrationszeiten geringere PAK-Konzentrationen im Eluat bewirken. Vor allem die Werte aus Labor 8 widersprechen jedoch dieser Tendenz. In Labor 8 wurden bei stark schwankenden Filtrationszeiten weitgehend übereinstimmende und trotz der längsten Filtrationszeiten weit über dem Gesamtmittelwert befindliche PAK-Eluatkonzentrationen bestimmt. Die Bilder B6 und B26 im Anhang zeigen, daß die schwankenden PAK-Eluatkonzentrationen der Bodenprobe PAK 2 in keiner Weise mit den entsprechenden Filtrationszeiten in Verbindung gebracht werden konnten.

2.5.6.2 Eluate MKW-haltiger Bodenproben

Die Bilder B7, B33 und B34 (MKW 1) sowie B8, B35 und B36 (MKW 2) deuten einen Zusammenhang zwischen MKW-Konzentration im Eluat und der entsprechenden Filtrationsdauer an. In den Laboratorien 2 und 7 wurden bei jeweils kurzer Filtrationszeit vergleichsweise hohe MKW-Konzentrationen gemessen. Gleichzeitig wurden in Labor 5 bei sehr langen Filtrationszeiten die niedrigsten MKW-Gehalte im Eluat nachgewiesen. Wie schon bei den Eluaten der Bodenprobe PAK 1 widersprechen die Ergebnisse aus Labor 8 dieser Tendenz. Dort wurden bei sehr langen Filtrationszeiten MKW-Konzentrationen im Bereich des Gesamtmittelwertes und nicht etwa sehr niedrige Werte gemessen. Anhand der vorliegenden Daten liegt zwar die Vermutung nahe, daß die unterschiedlichen Filtrationszeiten die MKW-Eluatkonzentrationen beeinflussten und somit zum Teil zu den hohen Vergleichskoeffizienten beigetragen haben, eindeutig belegt werden konnte dieser Zusammenhang jedoch nicht.

2.6 Schlußfolgerungen

Aus den Ergebnissen des Laborvergleiches zur Eluatherstellung und -analyse von PAK- bzw. MKW-kontaminierten Bodenproben sind eine Reihe von Schlußfolgerungen zu ziehen. Zur Trübstoffentfernung wurde die Direktfiltration in einer Druckfiltrationsapparatur aus Teflon mit einer Filtrationsfläche von 158 cm² und einer Filterkombination aus Glasfaservorfilter ohne Bindemittel sowie einer Membran (0,45 µm) aus regenerierter Cellulose verwendet. In allen Eluaten konnte damit eine weitgehende Trübstoffentfernung mit Resttrübungen unter 2FNU erzielt werden. Eine Beeinflussung der PAK- bzw. MKW-Eluatkonzentrationen durch im Laborvergleich verzeichneten geringen Schwankungen der Resttrübungswerte wurde nicht festgestellt. Die unterschiedlich lang

ausgefallenen Eluatabsetzzeiten zwischen Elution und Filtration der Probe beeinflussten die Ergebnisse nicht.

Bei dem hoch belasteten PAK-Eluat ergab die Auswertung der wesentlich zu der Summe beitragenden Einzelsubstanzen sowie der PAK-Summenkonzentration Wiederholvariationskoeffizienten von etwa 9 %. Dieser Wert steht für eine gute Ergebnisreproduzierbarkeit innerhalb der einzelnen Laboratorien. Die ermittelten Vergleichsvariationskoeffizienten, ein Kennwert für die laborübergreifende Ergebnisstreuung, betragen zwischen 40 und 50 %. In der Wasseranalytik wird als Qualitätskriterium für Ringversuche bzw. zur Verfahrensstandardisierung die Unterschreitung eines Vergleichsvariationskoeffizienten von 30 % genannt [1]. Durch eine statistisch unbegründete, jedoch aufgrund des Gesamtbildes sinnvolle Eliminierung der Daten eines Labors sank der Vergleichsvariationskoeffizient bei der summarischen Auswertung auf 30 %. Die Auswertung der Daten für das hoch belastete PAK-Eluat spricht für eine mögliche Anwendung des Elutionsverfahrens in der Praxis. Ein nicht auszuschließender Zusammenhang zwischen Filtrationsdauer und Eluatkonzentration deutet auf Verbesserungsmöglichkeiten hin, falls es gelingt, die Vorgehensweise bei der Filtration weiter zu vereinheitlichen.

Die Auswertung der PAK-Eluatergebnisse des niedrig belasteten Bodens, dessen Eluatkonzentrationen im Bereich des in Baden-Württemberg geltenden Prüfwertes von 150 ng/L Summe EPA-PAK ohne Naphthalin lagen, ergab laborübergreifende Ergebnisstreungen von mehr als 100 %. Der Wiederholvariationskoeffizient stieg mit Werten von 35 bis 90 % ebenfalls stark an. Hinsichtlich der laborübergreifenden und laborinternen Reproduzierbarkeit kam bei diesen Eluaten vermutlich erschwerend hinzu, daß sich die detektierten PAK-Konzentrationen überwiegend im Bereich der Bestimmungsgrenzen bewegten, was erfahrungsgemäß zu größeren Ergebnisunsicherheiten führt.

Übereinstimmend zeigte die Auswertung beider PAK-belasteter Eluate bei dem angewendeten Elutionsverfahren, daß die PAK Benz(a)anthracen bis Indeno(1,2,3-c,d)perylen der EPA-Liste praktisch keinen Beitrag zum PAK-Gesamtgehalt im Eluat leisteten. Ferner war bei diesen Verbindungen die Streuung der Ergebnisse deutlich höher als bei den niedermolekularen PAK. Da diese Ergebnisse weitgehend den Erfahrungen des zurückliegenden Projektes vom November 1995 entsprachen, sollte bei Anwendung des Elutionsverfahrens in der Praxis darüber nachgedacht werden, die Konzentrationen der genannten PAK nur in begründeten Ausnahmefällen im Eluat zu bestimmen und zu bewerten.

Bei den MKW-haltigen Eluaten wurden vor dem clean-up-Schritt Vergleichsvariationskoeffizienten von 86 (MKW 1) bzw. 67 % (MKW 2) festgestellt. Nach dem Extrakt-clean-up stieg die Ergebnisstreuung noch einmal deutlich an, was zu Vergleichsvariationskoeffizienten von 145 und 117 % führte. Diese Tendenz wurde ebenfalls in bezug auf die laborinterne Reproduzierbarkeit festgestellt. Nahm der Wiederholvariationskoeffizient vor clean-up noch Werte von 35 bzw. 14 % an, so unterlagen die Ergebnisse nach dem clean-up-Schritt innerhalb der Laboratorien mit

Kenndaten von 93 und 46 % einer wesentlich höheren Streuung. Es ist anzunehmen, daß es im Verlauf des Extrakt-clean-up-Schrittes über Aluminiumoxid zu nicht reproduzierbaren Verlusten an partiell oxidierten bzw. aromatischen Kohlenwasserstoffen kam. Die separate Auswertung der Analysendaten vor und nach Extrakt-clean-up über Aluminiumoxid verdeutlichte aufgrund einer Verschlechterung der Ergebnisreproduzierbarkeit nach dem clean-up Schritt eine Schwäche des Analysenverfahrens nach DEV H18.

Durch eine weitreichendere Vereinheitlichung der Filtrationstechnik und eine Weiterentwicklung des Analysenverfahrens sind jedoch auch hier Verbesserungen zu erwarten und somit nach erneuter Prüfung ein Einsatz des Elutionsverfahrens in der Praxis denkbar.

2.7 Literatur

- [1]: W. Funk, V. Dammann, G. Donnevert: Qualitätssicherung in der Analytischen Chemie, VCH Verlagsgesellschaft mbH Weinheim, 1992

3. Anhang A

PCB-Bodeneluat

Tabelle A1: **Boden: Container 1, Probe 1; Wassergehalt: 11,4 %; Angaben der PCB -Konzentrationen in µg/L**

Versuchsnr.	1/2	3/4	5/6	7/8	9/10
Trübung [FNU]	43/38	16/17	2,5/2,0	1,7/2,2	0,34/0,27
pH-Wert	8,2/7,9	7,8/7,8	8,2/8,2	8,1/8,1	8,1/8,1
Leitfähigkeit [µS/cm]	30/31	31/31	32/34	31/32	33/34
DOC [mg/L]	21/17	15/17	16/16	14/14	13,4/13,6/
P 28	2,1/2,0 (2,05)	1,1/1,4 (1,25)	< 1/< 1 (< 1)	0,04/0,05 (0,045)	0,10/0,083 (0,092)
P 52	61/46 (53,5)	32/26 (29)	16/23 (19,5)	0,58/0,58 (0,58)	1,1/1,2 (1,2)
P 101	116/86 (101)	56/49 (52,5)	25/39 (32)	0,66/0,52 (0,59)	0,29/0,31 (0,30)
P 118	63/48 (55,5)	32/28 (30)	15/21 (18)	0,37/0,31 (0,34)	0,11/0,11 (0,11)
P 153	78/61 (69,5)	45/38 (41,5)	20/31 (25,5)	0,57/0,42 (0,495)	0,11/0,12 (0,12)
P 138	188/91 (139,5)	63/51 (57)	28/43 (35,5)	0,8/0,61 (0,705)	0,15/0,15 (0,15)
P 180	37/28 (32,5)	24/18 (22)	11/18 (14,5)	0,34/0,27 (0,305)	0,054/0,046 (0,050)
P 170	25/20 (22,5)	17/13 (15)	8,7/7,9 (8,3)	0,23/0,18 (0,205)	0,035/0,030 (0,033)
P 194	4,5/4,4 (4,45)	2,4/3,1 (2,75)	1,5/1,4 (1,45)	0,04/0,04 (0,04)	<0,01/<0,01 (<0,01)
Summe	480,5	251	155	2,71	2,06

Versuche 1 und 2: RZB = 2500 x g; t_Z = 20 min

Versuche 3 und 4 RZB = 2500 x g; t_Z = 15 min + 3500 x g; t_Z = 15 min

Versuche 5 und 6: RZB = 8500 x g; t_Z = 30 min

Versuche 7 und 8: Druckfiltration in einer Teflonapparatur mit einer Kombination aus einem Glasfaserfilter und einem Membranfilter aus regenerierter Cellulose; Filterfläche: 158 cm²; Filtrationsdauer etwa 25 min

Versuche 9 und 10: Druckfiltration in einer Teflonapparatur mit einer Kombination aus einem Glasfaserfilter und einem Membranfilter aus regenerierter Cellulose; Filterfläche: 17 cm²; Filtrationsdauer etwa 60 min

fettgedruckte Zahlen in (**Klammern**): Mittelwerte der doppelt durchgeführten Eluatansätze und Konzentrationsbestimmungen

Tabelle A2: Boden: Container 1, Probe 2; Wassergehalt: 9,3 %; Angaben der PCB -Konzentrationen in µg/L

Versuchsnr.	1/2	3/4	5/6	7/8	9/10
Trübung [FNU]	62/62	22/21	8,0/8,0	0,73/1,4	1,04/0,71
pH-Wert	8,5/8,6	8,5/8,6	8,7/8,8	8,3/8,7	8,3/8,2
Leitfähigkeit [µS/cm]	89/82	80/78	82/78	79/79	84/83
DOC	19,0/17,7	15,4/15,1	14,0/11,9	13,9/12,2	-/-
P 28	2,2/2,0 (2,1)	na/na (na)	na/na (na)	0,045/0,038 (0,042)	na/na (na)
P 52	56/58 (57)	28/29 (29)	18/17 (18)	0,68/0,66 (0,67)	0,67/0,52 (0,60)
P 101	105/113 (109)	51/52 (52)	27/25 (26)	0,37/0,62 (0,50)	0,27/0,13 (0,20)
P 118	52/65 (59)	28/29 (29)	13/13 (13)	0,19/0,38 (0,29)	0,12/0,05 (0,085)
P 153	90/97 (94)	49/48 (49)	22/22 (22)	0,32/0,60 (0,46)	0,16/0,054 (0,11)
P 138	124/143 (134)	65/61 (63)	30/30 (30)	0,50/0,81 (0,66)	0,24/0,097 (0,18)
P 180	46/54 (50)	28/23 (26)	11/12 (12)	0,19/0,31 (0,25)	0,11/0,034 (0,072)
P 170	32/37 (35)	20/18 (19)	8,5/9,4 (9,0)	0,12/0,22 (0,17)	0,062/0,022 (0,042)
P 194	4,2/4,2 (4,2)	2,2/2,5 (2,4)	1,5/1,5 (1,5)	0,012/0,028 (0,020)	<0,02/<0,02 (<0,02)
Summe	544	269,4	131,5	3,06	1,29

Versuche 1 und 2: RZB = 4500 x g; t_Z = 15 min + 8500 x g; t_Z = 15 min

Versuche 3 und 4 RZB = 8500 x g; t_Z = 45 min

Versuche 5 und 6: RZB = 8500 x g; t_Z = 120 min

Versuche 7 und 8: Druckfiltration in einer Teflonapparatur mit einer Kombination aus einem Glasfaserfilter und einem Membranfilter aus regenerierter Cellulose; Filterfläche: 158 cm²; Filtrationsdauer etwa 60 min

Versuche 9 und 10: Druckfiltration in einer Teflonapparatur mit einer Kombination aus einem Glasfaserfilter und einem Membranfilter aus regenerierter Cellulose; Filterfläche: 17 cm²; Filtrationsdauer etwa 60 min

na: nicht auswertbar

fettgedruckte Zahlen in **(Klammern)**: Mittelwerte der doppelt durchgeführten Eluatansätze und Konzentrationsbestimmungen

Tabelle A3: **Boden: Container 3, Probe 1; Wassergehalt: 7,1 %; Angaben der PCB -Konzentrationen in µg/L**

Versuchsnr.	1/2	3/4	5/6	7/8	9/10
Trübung [FNU]	45/44	13/14	8,2/6,6	0,80/0,78	0,26/0,24
pH-Wert	5,6/5,6	5,7/5,7	5,8/5,7	6,3/6,4	6,1/6,3
Leitfähigkeit [µS/cm]	28/27	28/27	27/26	26/26	31/31
DOC [mg/L]	11/6,4	7,4/6,3	7,2/5,8	4,2/3,4	3,8/-
P 28	< 1/< 1 (< 1)	0,31/0,32 (0,32)	0,24/0,23 (0,24)	na/na (na)	na/0,05
P 52	11/11 (11)	7,2/7,9 (7,6)	6,0/5,9 (6,0)	0,47/0,72 (0,6)	0,98/0,89 (0,94)
P 101	14/16 (15)	8,2/11 (9,6)	6,0/5,8 (5,9)	0,08/0,09 (0,09)	0,1/0,11 (0,11)
P 118	7,4/10,6 (9)	3,9/4,7 (4,3)	2,8/2,8 (2,8)	0,03/0,03 (0,03)	0,02/0,02 (0,02)
P 153	12/13 (13)	5,6/7,3 (6,5)	3,9/3,6 (3,8)	0,04/0,03 (0,04)	0,01/<0,01 (0,01)
P 138	16/18 (17)	7,8/11 (9,4)	5,4/5,1 (5,3)	0,05/0,05 (0,05)	0,02/0,02 (0,02)
P 180	7,2/9,7 (8,5)	3,1/4,2 (3,7)	2,1/2,0 (2,1)	0,02/0,02 (0,02)	<0,01/<0,01 (< 0,01)
P 170	4,6/5,9 (5,3)	2,1/2,8 (2,5)	1,4/1,3 (1,4)	0,01/0,01 (0,01)	<0,01/<0,01 (<0,01)
P 194	< 1/< 1 (< 1)	0,34/0,35 (0,35)	0,20/0,19 (0,20)	< 0,01/<0,01 (<0,01)	<0,01/<0,01 (<0,01)
Summe	78,8	44,3	27,7	0,84	1,1

Versuche 1 und 2: RZB = 2500 x g; t_Z = 15 min + 5000 x g; t_Z = 15 min + 8500 x g; t_Z = 15 min

Versuche 3 und 4 RZB = 8500 x g; t_Z = 60 min

Versuche 5 und 6: RZB = 8500 x g; t_Z = 120 min

Versuche 7 und 8: Druckfiltration in einer Teflonapparatur mit einer Kombination aus einem Glasfaserfilter und einem Membranfilter aus regenerierter Cellulose; Filterfläche: 158 cm²; Filtrationsdauer etwa 60 min

Versuche 9 und 10: Druckfiltration in einer Teflonapparatur mit einer Kombination aus einem Glasfaserfilter und einem Membranfilter aus regenerierter Cellulose; Filterfläche: 17 cm²; Filtrationsdauer etwa 60 min

na: nicht auswertbar

fettgedruckte Zahlen in (**Klammern**): Mittelwerte der doppelt durchgeführten Eluatansätze und Konzentrationsbestimmungen

Tabelle A4: **Boden: Container 5, Probe 1; Wassergehalt: 17,2 %; Angaben der PCB -Konzentrationen in µg/L**

Versuchsnr.	1/2	3/4	5/6	7/8	9/10
Trübung [FNU]	54/52	17/16	8,8/10	1,1/1,95	1,7/0,8
pH-Wert	7,8/7,7	7,8/7,7	7,7/7,7	7,8/7,7	7,7/7,6
Leitfähigkeit [µS/cm]	71/82	74/66	75/69	66,4/65,8	75/71
DOC	15,5/16,3	19,8/17,4	18,0/18,6	15,1/16,0	-/-
P 28	0,25/0,21 (0,23)	na/na (na)	na/na (na)	na/na (na)	na/na (na)
P 52	8,3/6,7 (7,5)	5,6/6,1 (5,9)	5,2/4,9 (5,1)	0,69/0,59 (0,64)	1,0/0,92 (0,96)
P 101	12/10 (11)	6,6/7,7 (7,2)	5,9/5,2 (5,6)	0,12/0,089 (0,105)	0,22/0,15 (0,19)
P 118	4,6/4,7 (4,7)	2,9/3,5 (3,2)	2,6/2,2 (2,4)	0,035/0,026 (0,032)	0,51/0,029 (0,40)
P 153	9,6/8,0 (8,8)	4,7/5,7 (5,2)	4,1/3,5 (3,8)	0,037/0,029 (0,033)	0,037/<0,02 (0,024)
P 138	13/11 (12)	6,5/8,0 (7,3)	5,7/4,9 (5,3)	0,05/0,04 (0,05)	0,56/0,026 (0,41)
P 180	5,2/4,3 (4,8)	2,5/3,2 (2,9)	2,2/2,0 (2,1)	0,02/0,016 (0,018)	<0,02/<0,02 (<0,02)
P 170	3,4/2,9 (3,2)	1,7/2,2 (2,0)	1,5/1,3 (1,4)	0,013/0,012 (0,013)	<0,02/<0,02 (<0,02)
P 194	0,40/0,36 (0,38)	0,25/0,24 (0,25)	0,22/0,19 (0,21)	<0,01/<0,01 (<0,01)	<0,02/<0,02 (<0,02)
Summe	52,6	33,95	25,9	0,891	1,98

Versuche 1 und 2: RZB = 8500 x g; t_Z = 25 min

Versuche 3 und 4 RZB = 8500 x g; t_Z = 60 min

Versuche 5 und 6: RZB = 8500 x g; t_Z = 120 min

Versuche 7 und 8: Druckfiltration in einer Teflonapparatur mit einer Kombination aus einem Glasfaserfilter und einem Membranfilter aus regenerierter Cellulose; Filterfläche: 158 cm²; Filtrationsdauer etwa 60 min

Versuche 9 und 10: Druckfiltration in einer Teflonapparatur mit einer Kombination aus einem Glasfaserfilter und einem Membranfilter aus regenerierter Cellulose; Filterfläche: 17 cm²; Filtrationsdauer etwa 60 min

na: nicht auswertbar

fettgedruckte Zahlen in **(Klammern)**: Mittelwerte der doppelt durchgeführten Eluatansätze und Konzentrationsbestimmungen

Tabelle A5: Boden: Container 5, Probe 2; Wassergehalt: 12,5 %; Angaben der PCB -Konzentrationen in µg/L

Versuchsnr.	1/2	3/4	5/6	7/8	9/10
Trübung [FNU]	62/55	27/29	14,7/14,3	2,72/1,03	1,25/0,48
pH-Wert	7,7/7,8	7,8/8,1	7,9/7,7	7,7/7,7	7,8/7,8
Leitfähigkeit [µS/cm]	102/85	84/82	84/105	84/87	80/90
DOC	21,2/16,2	20,1/16,0	20,1/23,4	16,3/15,8	-/-
P 28	0,37/0,24 (0,32)	0,22/0,19 (0,21)	na/0,21 (0,21)	na/na (na)	na/na
P 52	15/8,0 (12)	7,4/6,9 (7,2)	5,6/8,6 (7,1)	0,18/0,34 (0,26)	0,88/0,94 (0,91)
P 101	26/13 (20)	11/10,4 (10,7)	8,2/12,5 (10,4)	0,053/0,052 (0,053)	0,15/0,14 (0,15)
P 118	10/5,5 (7,8)	4,5/4,5 (4,5)	3,5/4,6 (4,1)	0,025/0,018 (0,022)	0,049/0,032 (0,042)
P 153	14/9,7 (11,9)	8,5/7,9 (8,2)	5,8/7,7 (6,8)	0,044/0,022 (0,033)	0,059/0,019 (0,039)
P 138	22/14 (18)	12/11 (12)	8,6/11 (9,8)	0,065/0,034 (0,050)	0,078/0,026 (0,052)
P 180	6,8/5,4 (6,1)	4,7/4,3 (4,5)	3,5/4,0 (3,8)	0,034/0,015 (0,025)	0,030/<0,01 (0,015)
P 170	4,5/3,5 (4,0)	3,1/2,9 (3,0)	2,3/2,6 (2,5)	0,021/<0,01 (0,013)	0,019/<0,01 (0,01)
P 194	0,45/0,40 (0,43)	0,29/0,31 (0,30)	0,26/0,24 (0,25)	<0,01/<0,01 (<0,01)	< 0,01/<0,01 (<0,01)
Summe	80,5	50,6	45,0	0,456	1,218

Versuche 1 und 2: RZB = 8500 x g; t_Z = 25 min

Versuche 3 und 4 RZB = 8500 x g; t_Z = 45 min

Versuche 5 und 6: RZB = 8500 x g; t_Z = 120 min

Versuche 7 und 8: Druckfiltration in einer Teflonapparatur mit einer Kombination aus einem Glasfaserfilter und einem Membranfilter aus regenerierter Cellulose; Filterfläche: 158 cm²; Filtrationsdauer etwa 60 min

Versuche 9 und 10: Druckfiltration in einer Teflonapparatur mit einer Kombination aus einem Glasfaserfilter und einem Membranfilter aus regenerierter Cellulose; Filterfläche: 17 cm²; Filtrationsdauer etwa 60 min

na: nicht auswertbar

fettgedruckte Zahlen in **(Klammern)**: Mittelwerte der doppelt durchgeführten Eluatansätze und Konzentrationsbestimmungen

Tabelle A6: **Boden: Container 6, Probe 1; Wassergehalt: 6,7 %; Angaben der PCB -Konzentrationen in µg/L**

Versuchsnr.	1/2	3/4	5/6	7/8	9/10
Trübung [FNU]	45/43	19/20	6,5/6,6	0,32/0,18	1,3/1,3
pH-Wert	7,3/7,8	6,8/6,9	6,9/7,0	6,9/7,1	8,0/7,8
Leitfähigkeit [µS/cm]	10/12	8,8/11	10/11	18/27	12/14
DOC	1,6/1,7	1,2/1,9	1,4/2,0	1,4/1,5	-/-
P 28	0,27/na (0,27)	0,23/0,25 (0,24)	0,24/0,23 (0,24)	0,081/0,053 (0,067)	0,09/0,09 (0,09)
P 52	6,1/7,1 (6,6)	4,9/5,8 (5,4)	4,5/4,7 (4,6)	0,93/0,55 (0,74)	1,4/1,5 (1,5)
P 101	4,8/6,6 (5,7)	3,3/4,1 (3,7)	2,2/2,5 (2,4)	0,18/0,087 (0,134)	0,19/0,43 (0,26)
P 118	2,0/2,9 (2,5)	1,2/1,6 (1,4)	1,7/0,88 (1,3)	0,042/0,017 (0,030)	0,07/0,15 (0,11)
P 153	2,5/3,6 (3,1)	1,5/2,2 (1,9)	2,0/1,1 (1,6)	0,015/<0,01 (<0,01)	0,08/0,14 (0,11)
P 138	3,7/5,2 (4,5)	2,2/3,1 (2,7)	1,3/1,3 (1,3)	0,022/<0,01 (0,011)	0,14/0,26 (0,20)
P 180	1,3/1,7 (1,5)	0,87/1,1 (0,99)	1,2/0,52 (0,86)	<0,01/<0,01 (<0,01)	0,05/0,07 (0,06)
P 170	1,1/0,87 (0,99)	0,57/0,88 (0,73)	0,76/0,34 (0,55)	<0,01/<0,01 (<0,01)	0,035/0,05 (0,043)
P 194	0,18/0,14 (0,16)	0,11/0,16 (0,14)	0,12/0,05 (0,09)	<0,01/<0,01 (<0,01)	0,19/< 0,02 (0,10)
Summe	25,3	17,4	12,9	0,98	2,47

Versuche 1 und 2: RZB = 8500 x g; t_Z = 15 min

Versuche 3 und 4 RZB = 8500 x g; t_Z = 30 min

Versuche 5 und 6: RZB = 8500 x g; t_Z = 120 min

Versuche 7 und 8: Druckfiltration in einer Teflonapparatur mit einer Kombination aus einem Glasfaserfilter und einem Membranfilter aus regenerierter Cellulose; Filterfläche: 158 cm²; Filtrationsdauer etwa 60 min

Versuche 9 und 10: Druckfiltration in einer Teflonapparatur mit einer Kombination aus einem Glasfaserfilter und einem Membranfilter aus regenerierter Cellulose; Filterfläche: 17 cm²; Filtrationsdauer etwa 60 min

na: nicht auswertbar

fettgedruckte Zahlen in (**Klammern**): Mittelwerte der doppelt durchgeführten Eluatansätze und Konzentrationsbestimmungen

Tabelle A7: **Boden: Container 7, Probe 1; Wassergehalt: 9,2 %; Angaben der PCB -Konzentrationen in µg/L**

Versuchsnr.	1/2	3/4	5/6	7/8	9/10
Trübung [FNU]	47,7/48,5	22,6/20,8	6,0/6,2	1,6/1,7	1,9/0,99
pH-Wert	8,2/8,1	8,1/8,2	8,1/7,8	7,7/7,7	7,9/7,8
Leitfähigkeit [µS/cm]	33/19	24/26	26/27	21/22	18/19
DOC	3,7/16,8	2,4/3,4	2,6/4,7	1,6/1,7	
P 28	0,26/0,26 (0,26)	0,29/0,29 (0,29)	0,23/0,28 (0,26)	na/na (na)	0,082/0,090 (0,086)
P 52	6,2/6,1 (6,2)	5,4/5,7 (5,6)	4,8/5,1 (5,0)	0,66/0,30 (0,48)	1,1/1,33 (1,2)
P 101	4,7/5,0 (4,9)	4,0/4,5 (4,3)	2,7/3,2 (3,0)	0,073/0,024 (0,049)	0,17/0,23 (0,20)
P 118	2,1/2,0 (2,1)	1,6/2,2 (1,9)	0,96/1,2 (1,1)	0,012/<0,01 (0,009)	0,064/0,047 (0,056)
P 153	2,6/2,9 (2,8)	2,0/2,6 (2,3)	0,98/1,4 (1,2)	<0,01/<0,01 (<0,01)	0,068/0,032 (0,050)
P 138	3,8/4,1 (4,0)	2,9/3,8 (3,4)	1,5/2,1 (1,8)	0,017/0,013 (0,015)	0,109/0,053 (0,081)
P 180	1,3/1,4 (1,4)	1,3/1,2 (1,3)	0,42/0,81 (0,62)	<0,01/<0,01 (<0,01)	0,039/0,014 (0,027)
P 170	0,86/0,94 (0,90)	0,84/0,91 (0,88)	0,29/0,52 (0,42)	<0,01/<0,01 (<0,01)	0,028/0,011 (0,020)
P 194	0,15/0,15 (0,15)	0,14/0,16 (0,15)	< 0,1/0,1 (0,1)	<0,01/<0,01 (<0,01)	<0,01/<0,01 (<0,01)
Summe	22,7	20,1	13,5	0,553	1,72

Versuche 1 und 2: RZB = 8500 x g; t_Z = 15 min

Versuche 3 und 4 RZB = 8500 x g; t_Z = 30 min

Versuche 5 und 6: RZB = 8500 x g; t_Z = 120 min

Versuche 7 und 8: Druckfiltration in einer Teflonapparatur mit einer Kombination aus einem Glasfaserfilter und einem Membranfilter aus regenerierter Cellulose; Filterfläche: 158 cm²; Filtrationsdauer etwa 60 min

Versuche 9 und 10: Druckfiltration in einer Teflonapparatur mit einer Kombination aus einem Glasfaserfilter und einem Membranfilter aus regenerierter Cellulose; Filterfläche: 17 cm²; Filtrationsdauer etwa 60 min

na: nicht auswertbar

fettgedruckte Zahlen in **(Klammern)**: Mittelwerte der doppelt durchgeführten Eluatansätze und Konzentrationsbestimmungen

Tabelle A8: **Boden: Container 1+3, Probe 1; Wassergehalt: 10,0 %; Angaben der PCB -Konzentrationen in µg/L**

Versuchsnr.	1/2	3/4	5/6	7/8	9/10
Trübung [FNU]	22/21	11,9/11,1	7,1/6,6	0,44/0,58	0,48/0,18
pH-Wert	6,3/6,8	6,7/6,5	6,5/6,6	6,6/6,7	7,0/6,7
Leitfähigkeit [µS/cm]	18/18	19/17	17/18	18/21	19/20
DOC	2,1/1,3	1,9/2,5	1,8/2,0	1,7/1,9	-/-
P 28	0,28/0,29 (0,29)	0,35/0,37 (0,36)	0,25/0,30 (0,28)	0,06/0,05 (0,055)	<0,01/<0,01 (<0,01)
P 52	5,6/6,0 (5,8)	5,4/5,7 (5,6)	4,8/6,0 (5,4)	0,59/0,58 (0,59)	1,3/1,3 (1,3)
P 101	4,4/4,7 (4,6)	3,8/4,7 (4,3)	2,8/5,0 (3,9)	0,095/0,09 (0,093)	0,12/0,13 (0,13)
P 118	1,7/2,0 (1,9)	1,6/1,9 (1,8)	1,0/2,1 (1,6)	0,03/0,025 (0,028)	0,031/0,028 (0,030)
P 153	2,4/2,8 (2,6)	2,0/2,7 (2,4)	1,1/2,8 (2,0)	0,03/0,03 (0,03)	<0,01/<0,01 (<0,01)
P 138	3,0/4,1 (3,6)	2,8/3,6 (3,2)	1,6/4,0 (2,8)	0,04/0,035 (0,038)	0,017/0,015 (0,016)
P 180	1,0/1,6 (1,3)	0,72/1,1 (0,91)	0,55/1,3 (0,93)	0,02/0,01 (0,015)	<0,01/<0,01 (<0,01)
P 170	0,90/1,3 (1,1)	0,49/1,6 (1,1)	0,38/1,0 (0,69)	0,01/0,01 (0,01)	<0,01/<0,01 (<0,01)
P 194	0,14/0,45 (0,30)	0,30/0,43 (0,37)	< 0,1/0,39 (0,2)	<0,01/<0,01 (<0,01)	<0,01/<0,01 (<0,01)
Summe	21,5	20,04	17,8	0,86	1,48

Versuche 1 und 2: RZB = 8500 x g; t_Z = 30 min

Versuche 3 und 4 RZB = 8500 x g; t_Z = 60 min

Versuche 5 und 6: RZB = 8500 x g; t_Z = 120 min

Versuche 7 und 8: Druckfiltration in einer Teflonapparatur mit einer Kombination aus einem Glasfaserfilter und einem Membranfilter aus regenerierter Cellulose; Filterfläche: 158 cm²; Filtrationsdauer etwa 60 min

Versuche 9 und 10: Druckfiltration in einer Teflonapparatur mit einer Kombination aus einem Glasfaserfilter und einem Membranfilter aus regenerierter Cellulose; Filterfläche: 17 cm²; Filtrationsdauer etwa 60 min

na: nicht auswertbar

fettgedruckte Zahlen in (**Klammern**): Mittelwerte der doppelt durchgeführten Eluatansätze und Konzentrationsbestimmungen

Tabelle A9: Originalgehalte der zur Elution verwendeten Bodenproben, Angaben in mg/kg TS; BG = 1 mg/kg

Bodenprobe	C1, 1	C1, 2	C3, 1	C1/C3-Mix	C5, 1	C5, 2	C6, 1	C7, 1
Wassergehalt in %	11,4	9,3	7,1	10,0	17,2	12,5	6,7	9,2
P 28	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1
P 52	330	530	37	8,7	7,5	6,3	3,0	2,2
P 101	680	970	70	18	16	12,6	6,1	4,2
P 118	400	600	39	10	8,0	6,9	3,3	2,4
P 153	610	860	61	16	13	11	5,3	3,9
P 138	770	740	79	20	17	9,5	6,6	4,7
P 180	360	530	37	9,6	7,3	6,2	3,0	2,2
P 170	240	360	25	6,6	4,9	4,2	2,0	1,5
P 194	46	69	4,7	1,4	0,94	0,96	0,42	0,29
Summe 9 PCB	3436	4659	352,7	90,3	74,64	57,66	29,72	21,39



Technologiezentrum Wasser, Karlsruher Str. 84, 76139 Karlsruhe

Ihr Zeichen, Ihre Nachricht vom

Unser Zeichen

Telefon (0721)

Tag

Sehr geehrte Damen und Herren,

wie im Anschreiben vom 04.03.96 bereits angekündigt, erhalten Sie heute die ausstehenden Informationen zur Durchführung des Laborvergleichs. Zur besseren Übersicht wird hier noch einmal das gesamte Verfahren vorgestellt.

Allgemeines

Im Rahmen des Laborvergleiches werden **vier** Bodenproben jeweils im **Dreifachansatz** eluiert. Je zwei Bodenproben sind mit MKW bzw. PAK kontaminiert. Entsprechend der Kontamination wird in den Eluaten die Konzentration an MKW bzw. PAK bestimmt.

Bis zum Ende der Versuche müssen die Bodenproben im Kühlschrank bei 4 °C aufbewahrt werden.

Zur Sicherstellung einer einheitlichen Vorgehensweise sind die Bodenproben in folgender Reihenfolge zu eluieren:

MKW 1

MKW 2

PAK 2 (Achtung! Bei diesem Boden können nur dreimal 90 g TS verwendet werden)

PAK 1

Das Technologiezentrum Wasser ist eine Einrichtung des DVGW Deutscher Verein des Gas- und Wasserfaches e.V.

Karlsruher Str. 84
76139 Karlsruhe

Telefon (0721) 9678-0

Baden-Württembergische Bank
Karlsruhe

BLZ 660 200 20

PAK-Analytik:

Die PAK-Analytik sollte für alle 16 EPA-PAK nach dem DIN-Vorschlag 38407 F8, d.h. mittels HPLC/FLD-DAD erfolgen. Wenn die Extrakte eine Färbung aufweisen muß eine Extraktreinigung nach Pkt. 8. 3 des genannten DIN-Vorschlags durchgeführt werden. Hierzu ist zu beachten, daß der Reinigungsschritt bei der Kalibrierung über das Gesamtverfahren integriert wird, da durch die Extraktreinigung die Wiederfindung i.d.R. reduziert wird. 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 Konzentrationen nicht immer in einem Lauf quantifiziert werden können (PAK 1).

MKW-Analytik

Die Bestimmung der MKW-Konzentration im Eluat soll nach DIN 38409 H18 erfolgen. Abweichend von der DIN sollen 1000 mL Eluat extrahiert werden. Ferner sollen die erhaltenen Extrakte sowohl vor als auch nach der Reinigung über Aluminiumoxid vermessen und die entsprechenden Ergebnisse dokumentiert werden.

Durchführung des optimierten Elutionsverfahrens

Geräte und Chemikalien

- Überkopfschüttler
- Steilbrustbraunglasflasche mit Vollstopfen, Inhalt 1 L
- Druckfiltrationsapparatur aus Teflon mit Dichtringen aus Teflon und Stützsieben aus Teflon, Filtrationsfläche $\approx 160 \text{ cm}^2$, Füllvolumen: $\geq 1 \text{ L}$
- Membranfilter aus regenerierter Cellulose, Porenweite $0,45 \mu\text{m}$
- Glasfaservorfilter ohne Bindemittel
- Trockenschrank
- Spülbürste mit Kunststoffkern
- demineralisiertes Wasser
- Aceton p.a.
- Mucosol (teerlösendes Reinigungsmittel) o.ä.

Elution

Die 100 g Trockensubstanz entsprechende Masse der Bodenprobe wird über einen Glastrichter mit Schliffkern in eine braune 1000 mL Steilbrustglasflasche eingewogen. Nach Zugabe von 1000 mL demineralisiertem Wasser wird die Flasche mit einem Vollstopfen verschlossen.

Die Flasche wird auf einen Überkopfschüttler gestellt und 24 h mit einer Geschwindigkeit von < 5 Upm geschüttelt. Anschließend wird die Flasche vom Schüttler genommen und eine Absetzzeit von mindestens 1 h eingehalten. Bei Parallelansätzen ist es i.d.R. nicht zu vermeiden, daß einzelne Proben länger als eine Stunde absitzen. Daher werden bei der Verwendung einer Filtrationsapparatur nicht mehr als 3 bis 4 Bodeneluate parallel angesetzt. Die Flaschen, deren Inhalt länger als eine Stunde absitzt, werden bei 4 °C im Kühlschrank aufbewahrt.

Ausnahme

Von der Bodenprobe PAK 2 können aufgrund mangelnden Probenmaterials nur jeweils 90 g TS und entsprechend 900 mL demin. Wasser zur Elution verwendet werden.

Filtration

Vor der Eluatfiltration wird der Membran- und Vorfilter in die Filtrationsapparatur eingelegt und etwa 1500 mL demin Wasser in die Apparatur gegeben. Zur Reinigung der Filtermedien wird das demin. Wasser bei einem Überdruck von 0,5 bar filtriert. Nach dieser Reinigung traten keine durch Filtermedien verursachte Blindwerte mehr auf.

Zur Eluatfiltration werden 850 bis 900 mL des wäßrigen Überstandes manuell in die Filtrationsapparatur dekantiert. Die Filtrationsapparatur wird sorgfältig verschlossen und eine zweite braune Steilbrustflasche, Nennvolumen 1000 mL, deren Leergewicht zuvor bestimmt und dokumentiert wurde, zum Auffangen des Filtrats bereit gestellt. Es wird mit einem langsam zu erhöhenden Überdruck von maximal 3,5 bar filtriert.

Nach Abschluß der Filtration wird die Flasche zur Homogenisierung des Inhalts kurz manuell geschüttelt. Anschließend erfolgt die Bestimmung der Trübung im Filtrat. Hierzu wird das notwendige Flüssigkeitsvolumen mittels Pipette entnommen, die Trübung photometrisch nach DIN 38404 bzw. ISO 7027 bestimmt und dokumentiert. Durch erneute Wägung der Steilbrustflasche samt Filtrat wird die Filtratmenge bestimmt. Anschließend wird das Filtrat mit demineralisiertem Wasser auf 1000 mL aufgefüllt. Dadurch ist gewährleistet, daß bei der nachfolgenden Analyse - entsprechend der Kalibrierung - immer 1000 mL extrahiert werden. Die Extraktion wird sowohl bei der PAK- als auch bei der MKW Bestimmung direkt in der Flasche durchgeführt (kein Umfüllen!).

Reinigung der verwendeten Gefäße und Materialien

Steilbrustglasflaschen

Nach einer gründlichen Vorreinigung mit Leitungswasser werden in die Flasche einige Milliliter Aceton gegeben. Durch Schwenken der Flasche erfolgt eine Benetzung der gesamten Glasoberfläche. Dabei ist darauf zu achten, daß der Flaschenschliff bei der Reinigung erfaßt wird. Anschließend wird die Flasche mit reichlich Leitungswasser und abschließend mit demineralisiertem Wasser ausgespült. Der Vollstopfen (Schliff!) wird der gleichen Reinigung unterzogen. Wenn aufgrund organoleptischer Untersuchung des Eluats der Verdacht einer hohen Kontamination besteht, sollten die Flaschen mit Mucaso[®]-haltiger Lösung befüllt und die Stopfen in Mucaso[®]-haltiger Lösung über Nacht eingelegt werden.

Druckfiltrationsapparatur aus Teflon

Zur Entfernung von Bodenresten werden die entsprechenden Teile der Apparatur mit heißem Wasser und einer Spülbürste mit Kunststoffkern gereinigt.

Zur Entfernung oberflächensorbierter Organika reicht es i.d.R. aus, alle mit dem Filtrat in Berührung gekommene Teile gründlich mit Aceton zu reinigen. Dabei werden die Stützsiebe einige Minuten in Aceton eingelegt und der Korpus sowie der Boden der Filtrationsapparatur mit einem Aceton-getränktem Haushaltstuch (lösungsmittelbeständige Handschuhe!) manuell gereinigt. Zur Reinigung des Filtratablaufes wird etwas Aceton in die entsprechende Ablaufolive gegeben. Anschließend wird die gesamte Apparatur gründlich mit demineralisiertem Wasser gespült.

Auswertung und Ergebnisangabe

Die resultierenden Analysenergebnisse werden mit den Faktoren

$f_1 = (1000 \text{ mL} / \text{Filtratvolumen in mL})$ und

$f_2 = (100 \text{ g} / \text{Einwaage Boden (TS) in g tatsächlich})$ multipliziert.

Wir bitten darum, die Ergebnisse wie folgt anzugeben:

MKW 1 und MKW 2: Summe der MKW nach H18 ohne und mit clean up mit drei signifikanten Stellen in mg/L.

PAK 1 und PAK 2: Einzelstoffkonzentrationen der 16 EPA-PAK sowie deren Summe ohne Naphthalin mit drei signifikanten Stellen in $\mu\text{g/L}$.

Liegen die Konzentrationen $< 0,1 \mu\text{g/L}$ (PAK) bzw. $< 0,1 \text{mg/L}$ (MKW) werden zwei signifikante Stellen angegeben.

Wir bitten darum, die Ergebnisse sowohl auf dem vorbereiteten Datenträger als auch auf Papier abzulegen.

Dokumentation

Folgende Versuchsparameter werden dokumentiert:

- Tatsächliche Absetzzeit der Eluate
- Filtrationsdruck
- Filtrationsdauer
- Eluatresttrübung
- Analysenmethode (Kurzbeschreibung)

Zeitplan:

Wie geplant erhalten Sie die Bodenproben sowie die Filtermedien am 22.03.96 bei Ihrem Besuch im TZW.

Wir bitten darum, die Ergebnisse Herrn Bethmann, TZW Karlsruhe bis spätestens zum 19.04.96 auf Datenträger sowie schriftlich zukommen zu lassen.

Nach Auswertung der Daten werden wir Ihnen die Ergebnisse des Laborvergleichs schriftlich zukommen lassen und eventuell zu einem erneuten Treffen einladen.

Wir bedanken uns für Ihre Mitarbeit und verbleiben mit freundlichen Grüßen

i.V.

i.A.

Dr. H.-J. Brauch

Dipl.-Ing. D. Bethmann

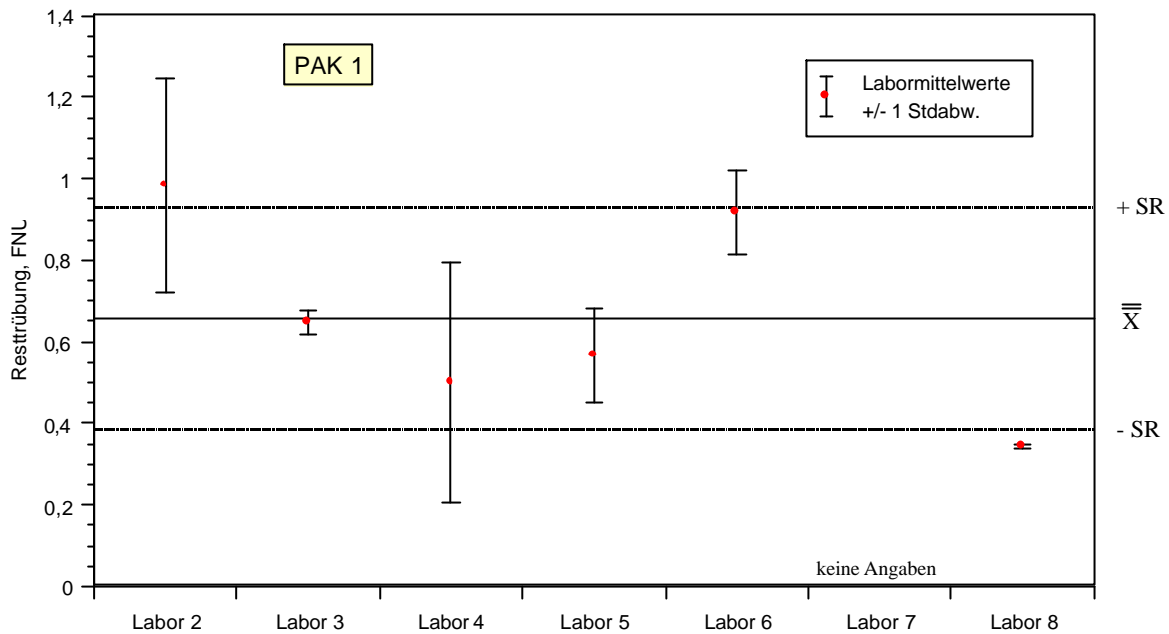


Bild B1: Resttrübung in Eluaten der Bodenprobe PAK 1; Statistische Auswertung nach DEV A 42; Feststoffabtrennung mittels Druckfiltration in einer Filtrationsapparatur aus Teflon, Filterfläche 158 cm², Filtermaterialien: Glasfaservorfilter ohne Bindemittel + Membran (0,45 µm) aus regenerierter Cellulose

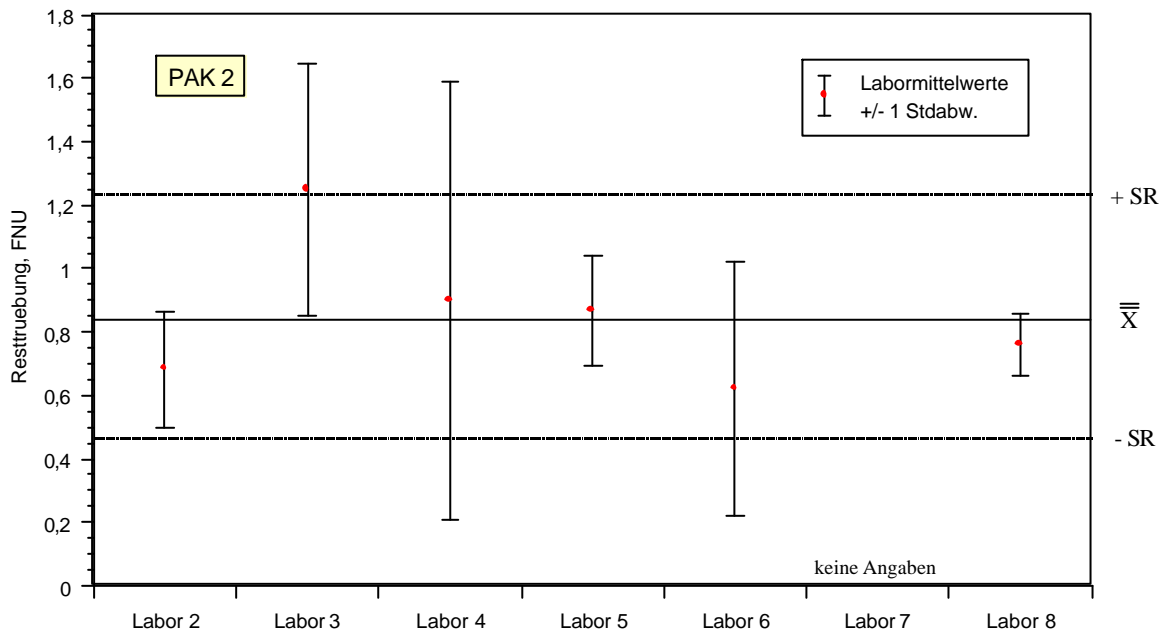


Bild B2: Resttrübung in Eluaten der Bodenprobe PAK 2; Statistische Auswertung nach DEV A 42; Feststoffabtrennung mittels Druckfiltration in einer Filtrationsapparatur aus Teflon, Filterfläche 158 cm², Filtermaterialien: Glasfaservorfilter ohne Bindemittel + Membran (0,45 µm) aus regenerierter Cellulose

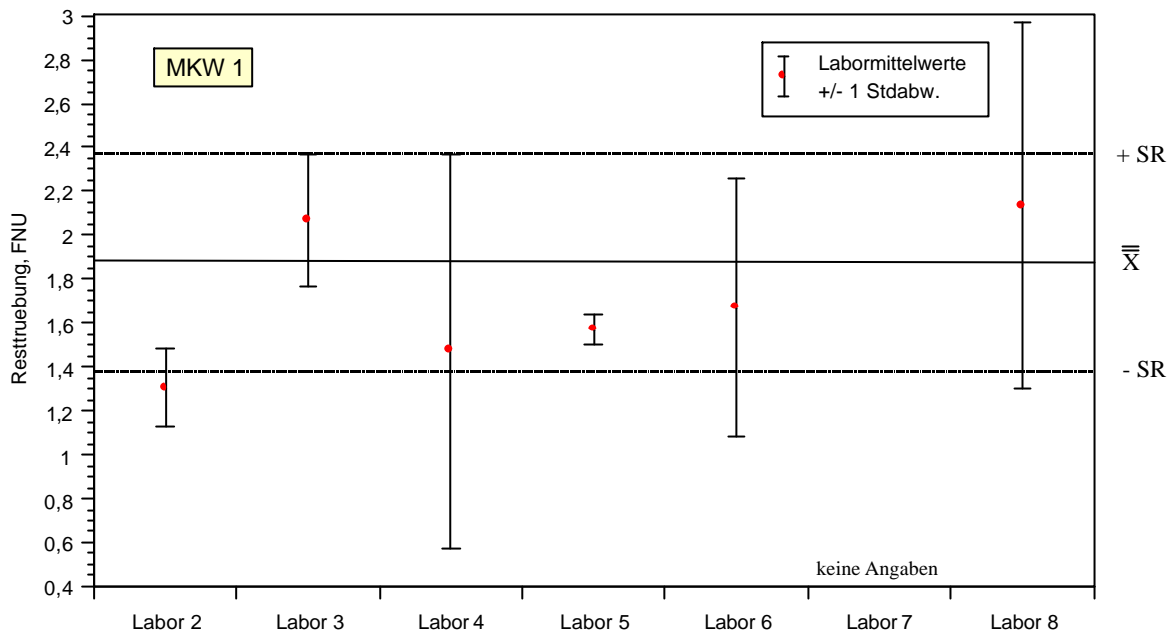


Bild B3: Resttrübung in Eluaten der Bodenprobe MKW 1; Statistische Auswertung nach DEV A 42; Feststoffabtrennung mittels Druckfiltration in einer Filtrationsapparatur aus Teflon, Filterfläche 158 cm², Filtermaterialien: Glasfaservorfilter ohne Bindemittel + Membran (0,45 µm) aus regenerierter Cellulose

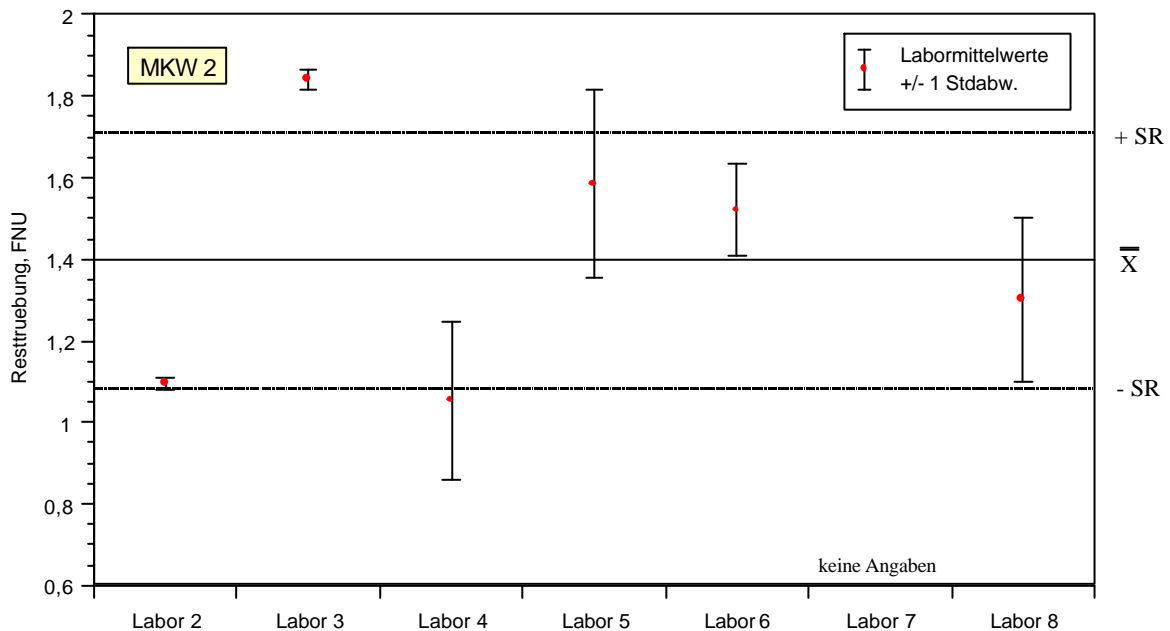


Bild B4: Resttrübung in Eluaten der Bodenprobe MKW 2; Statistische Auswertung nach DEV A 42; Feststoffabtrennung mittels Druckfiltration in einer Filtrationsapparatur aus Teflon, Filterfläche 158 cm², Filtermaterialien: Glasfaservorfilter ohne Bindemittel + Membran (0,45 µm) aus regenerierter Cellulose

Filtrationszeiten der Eluatproben

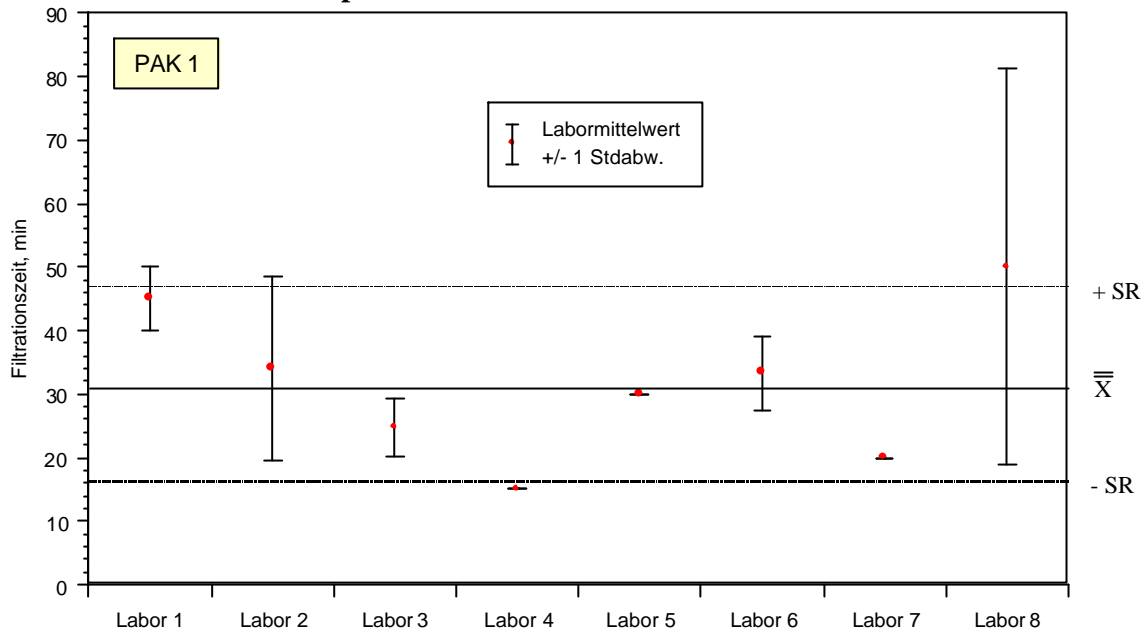


Bild B5: Filtrationszeiten der PAK 1-Eluate; Statistische Auswertung nach DEV A 42; Feststoffabtrennung mittels Druckfiltration in einer Filtrationsapparatur aus Teflon, Filterfläche 158 cm², Filtermaterialien: Glasfaservorfilter ohne Bindemittel + Membran (0,45 µm) aus regenerierter Cellulose

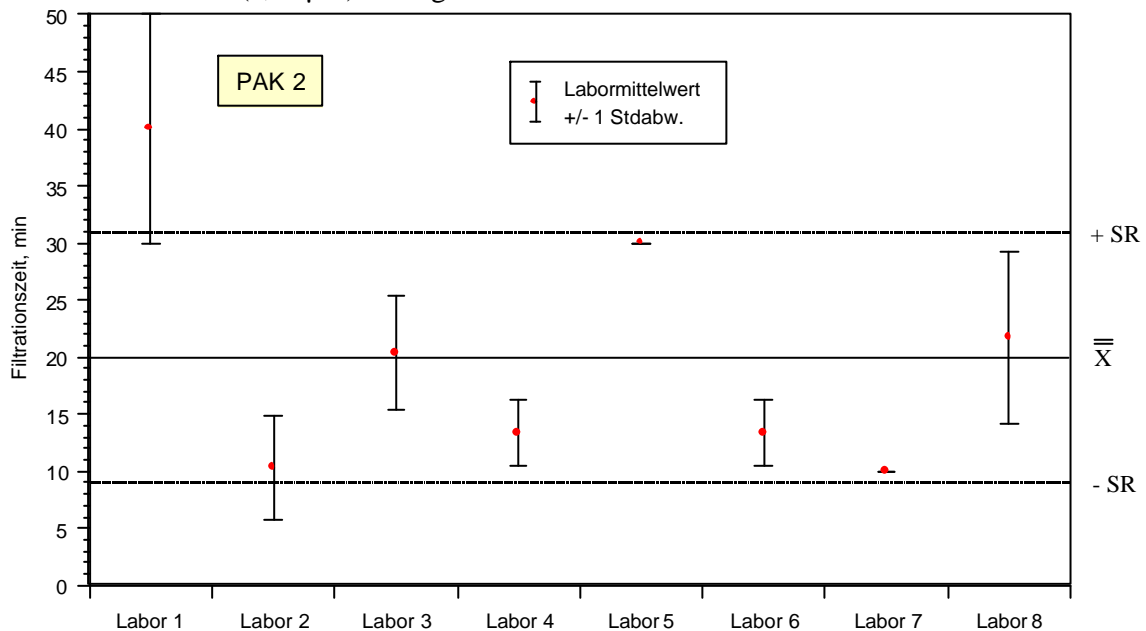


Bild B6: Filtrationszeiten der PAK 2-Eluate; Statistische Auswertung nach DEV A 42; Feststoffabtrennung mittels Druckfiltration in einer Filtrationsapparatur aus Teflon, Filterfläche 158 cm², Filtermaterialien: Glasfaservorfilter ohne Bindemittel + Membran (0,45 µm) aus regenerierter Cellulose

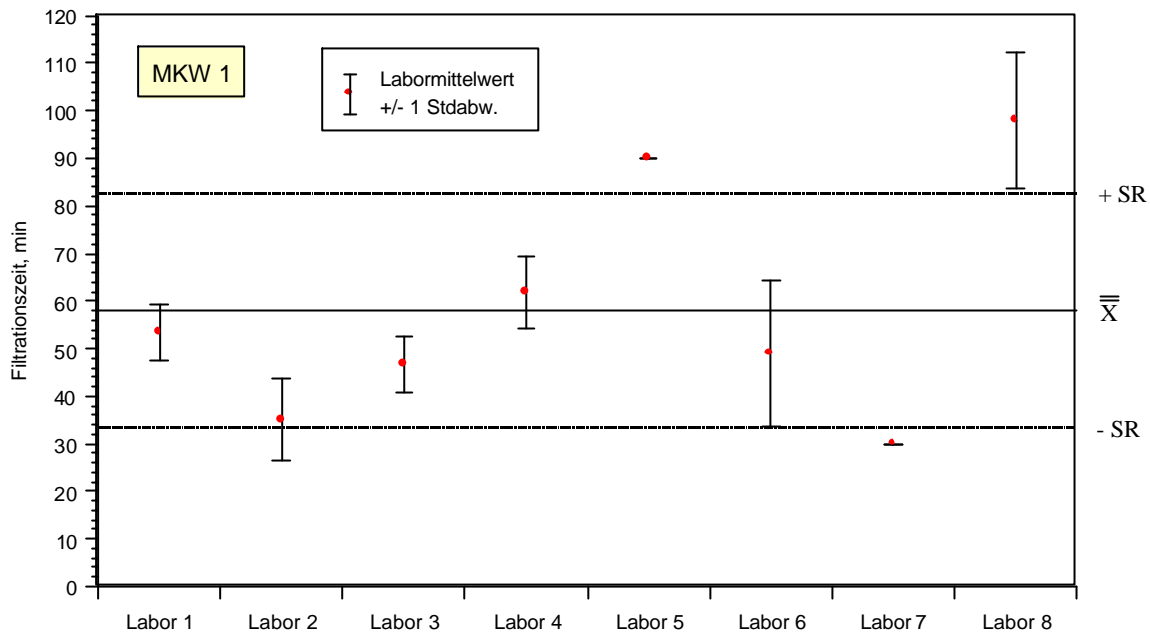


Bild B7: Filtrationszeiten der MKW 1-Eluate; Statistische Auswertung nach DEV A 42; Feststoffabtrennung mittels Druckfiltration in einer Filtrationsapparatur aus Teflon, Filterfläche 158 cm², Filtermaterialien: Glasfaservorfilter ohne Bindemittel + Membran (0,45 µm) aus regenerierter Cellulose

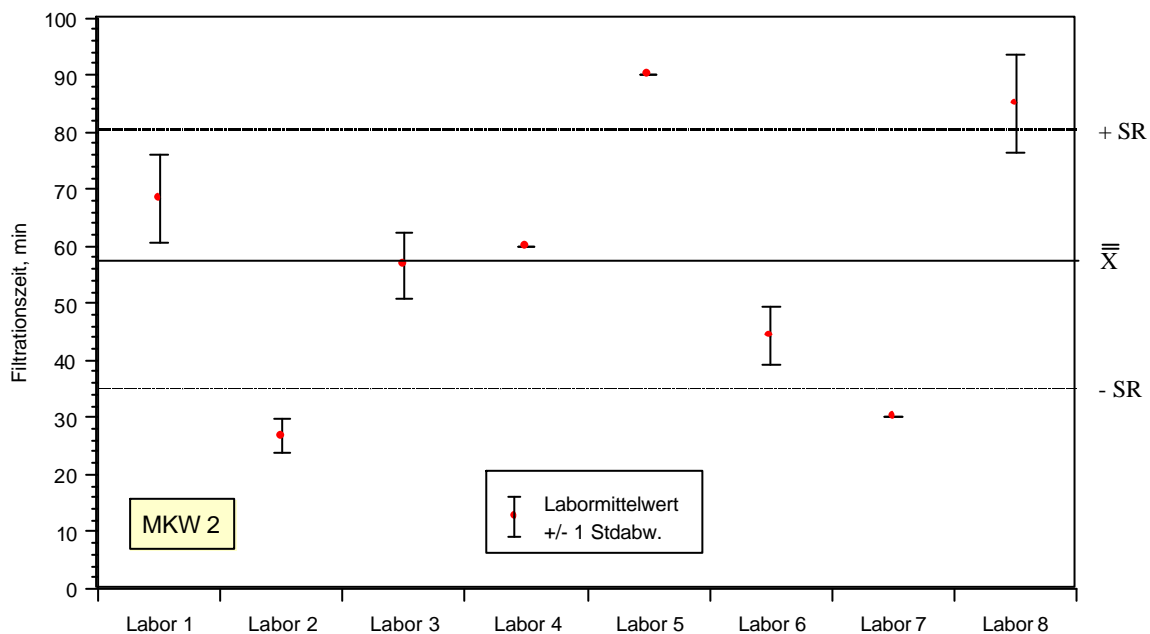


Bild B8: Filtrationszeiten der MKW 2-Eluate; Statistische Auswertung nach DEV A 42; Feststoffabtrennung mittels Druckfiltration in einer Filtrationsapparatur aus Teflon, Filterfläche 158 cm², Filtermaterialien: Glasfaservorfilter ohne Bindemittel + Membran (0,45 µm) aus regenerierter Cellulose

Eluatkonzentrationen der Bodenprobe PAK 1

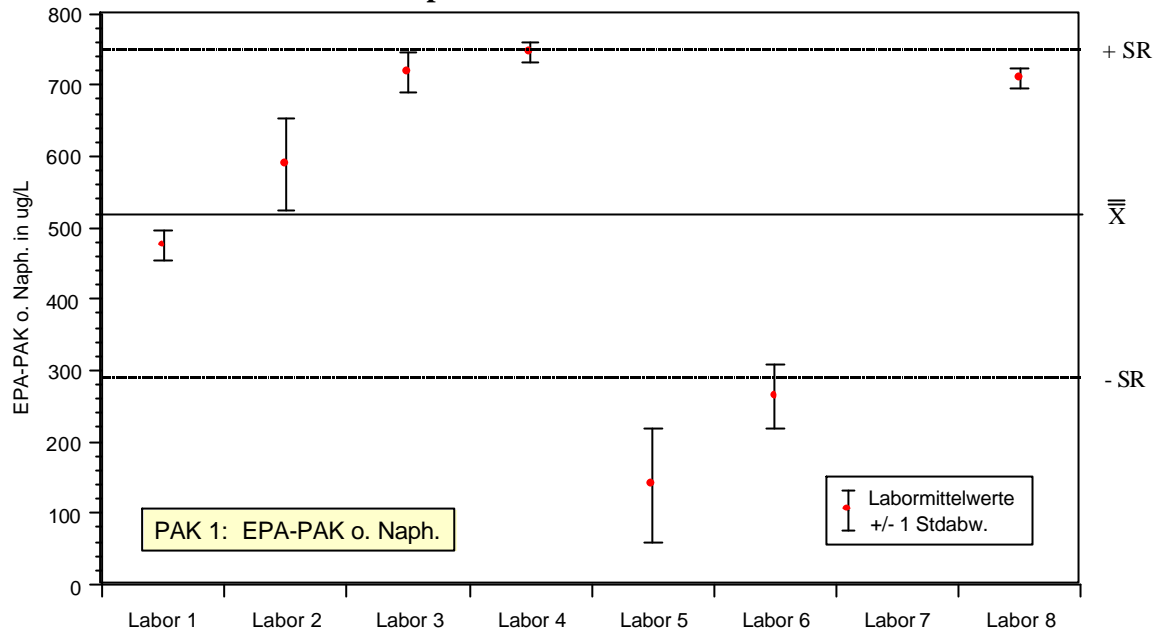


Bild B9: PAK-Eluatkonzentrationen der Bodenprobe PAK 1, Summe EPA-PAK o. Naphthalin; Auswertung nach DEV A 42, Darstellung von Gesamtmittelwert +/- Vergleichsstandardabweichung

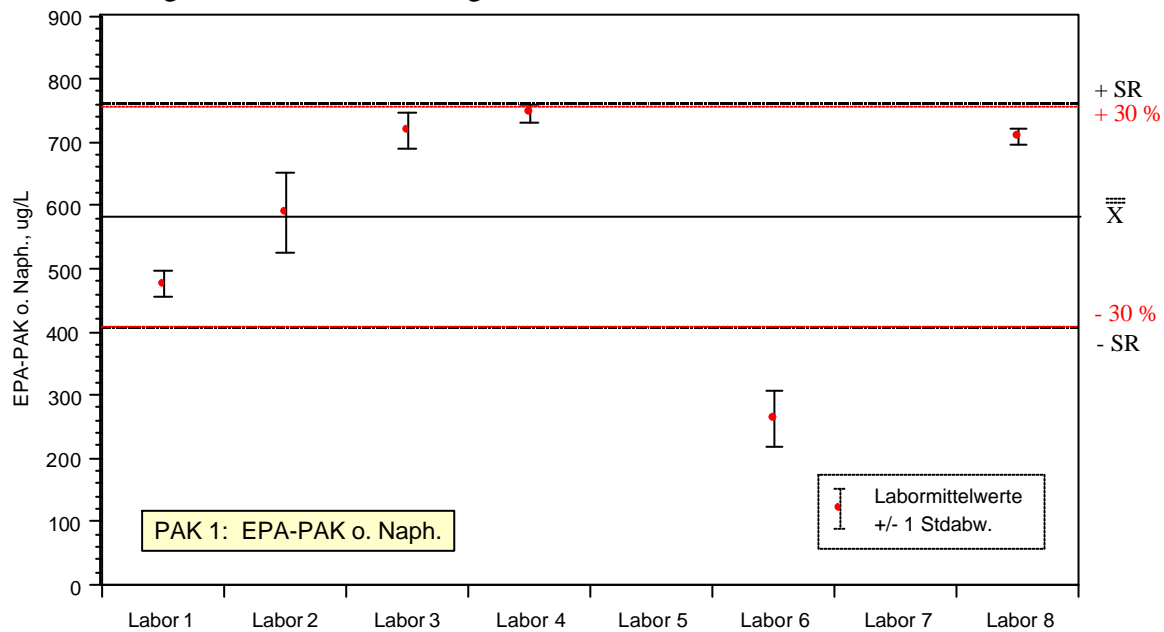


Bild B10: PAK-Eluatkonzentrationen der Bodenprobe PAK 1, Summe EPA-PAK o. Naphthalin; Auswertung nach DEV A 42, Darstellung von Gesamtmittelwert +/- Vertrauensbereich von 30 % unter Ausschluß von Labor 5

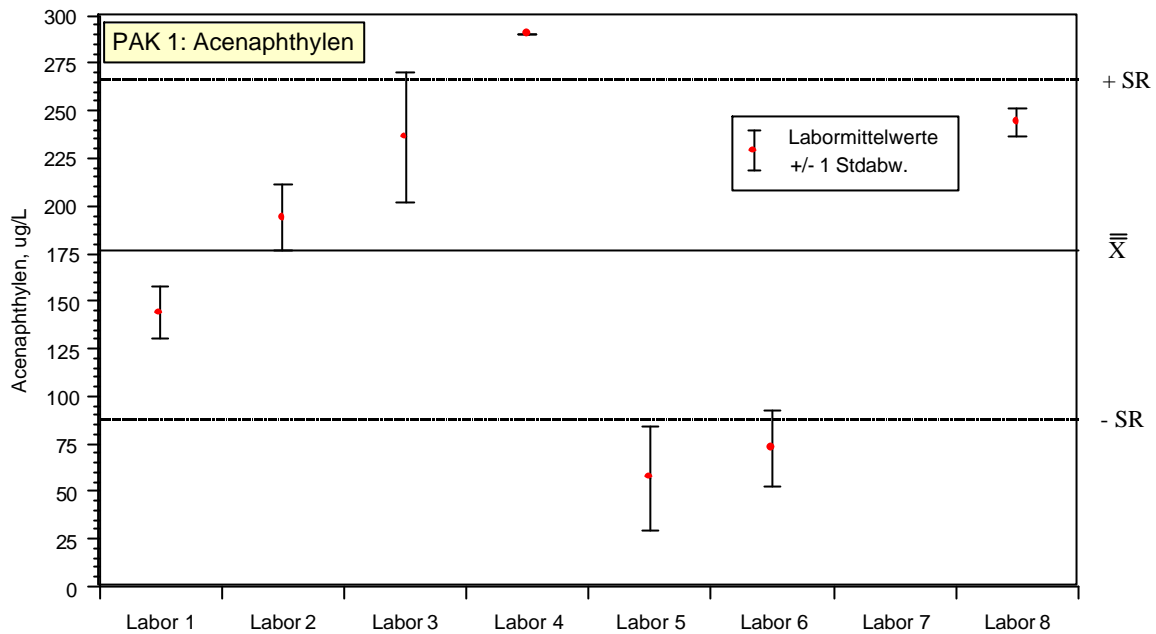


Bild B11: Acenaphthylen-Eluatkonzentrationen der Bodenprobe PAK 1, Auswertung nach DEV A 42, Darstellung von Gesamtmittelwert +/- Vergleichsstandardabweichung

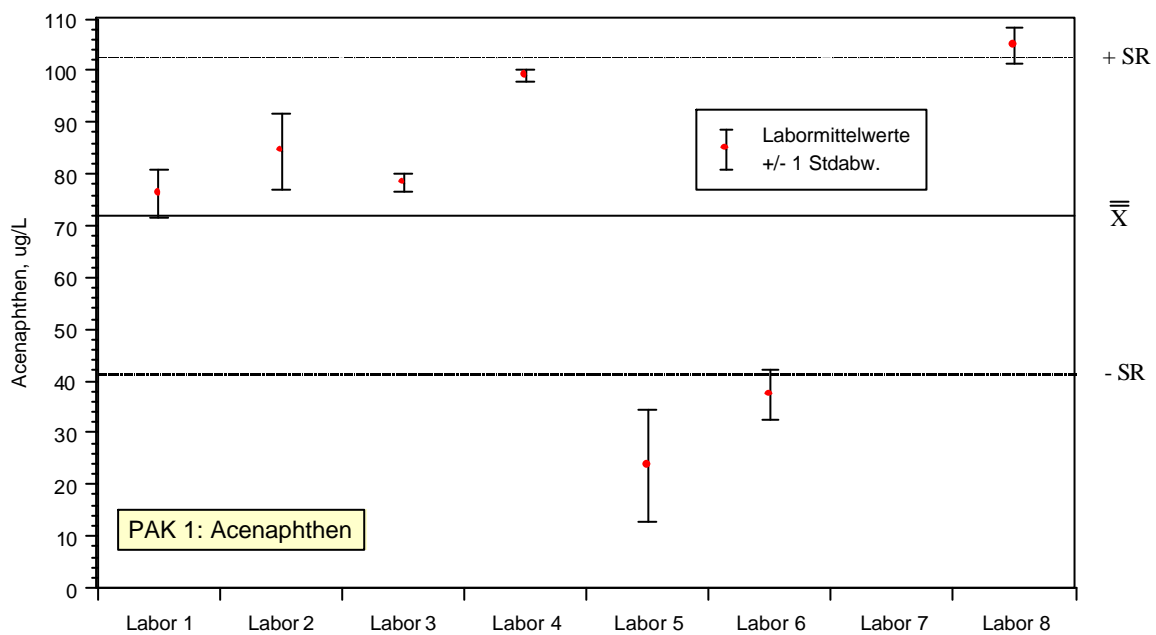


Bild B12: Acenaphthen-Eluatkonzentrationen der Bodenprobe PAK 1, Auswertung nach DEV A 42, Darstellung von Gesamtmittelwert +/- Vergleichsstandardabweichung

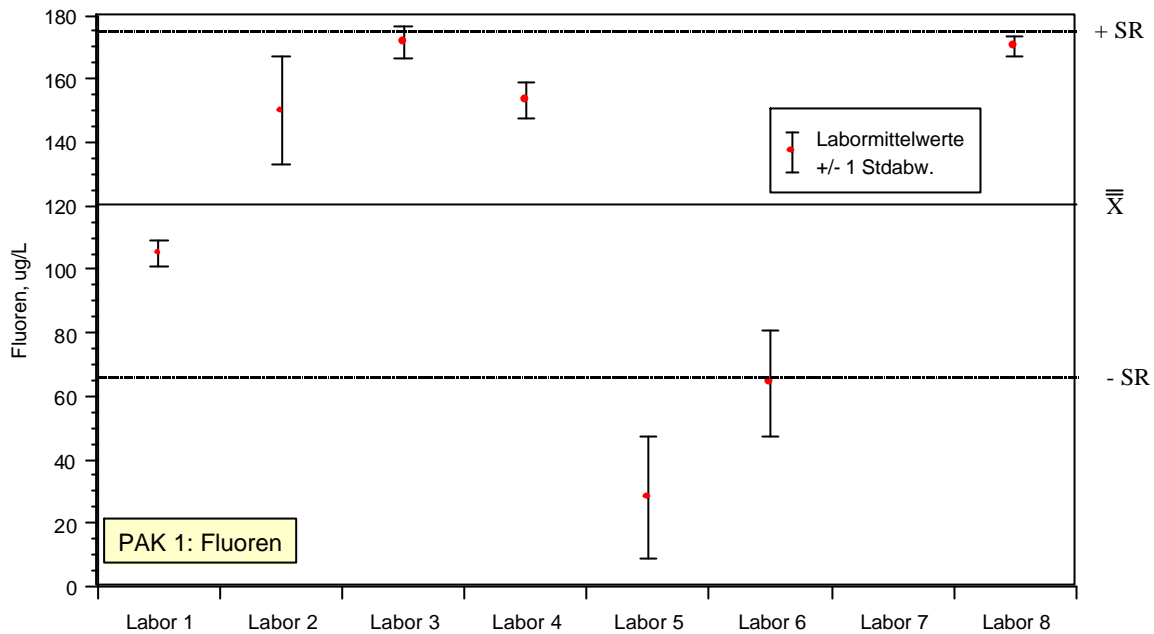


Bild B13: Fluoren-Eluatkonzentrationen der Bodenprobe PAK 1, Auswertung nach DEV A 42, Darstellung von Gesamtmittelwert +/- Vergleichsstandardabweichung

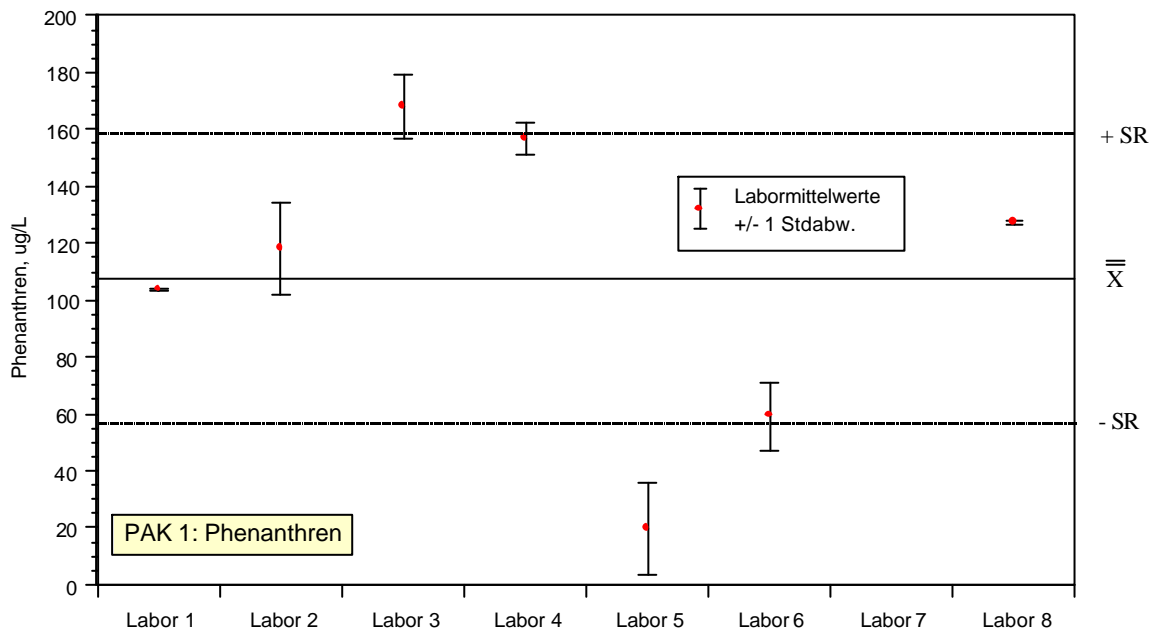


Bild B14: Phenanthren-Eluatkonzentrationen der Bodenprobe PAK 1, Auswertung nach DEV A 42, Darstellung von Gesamtmittelwert +/- Vergleichsstandardabweichung

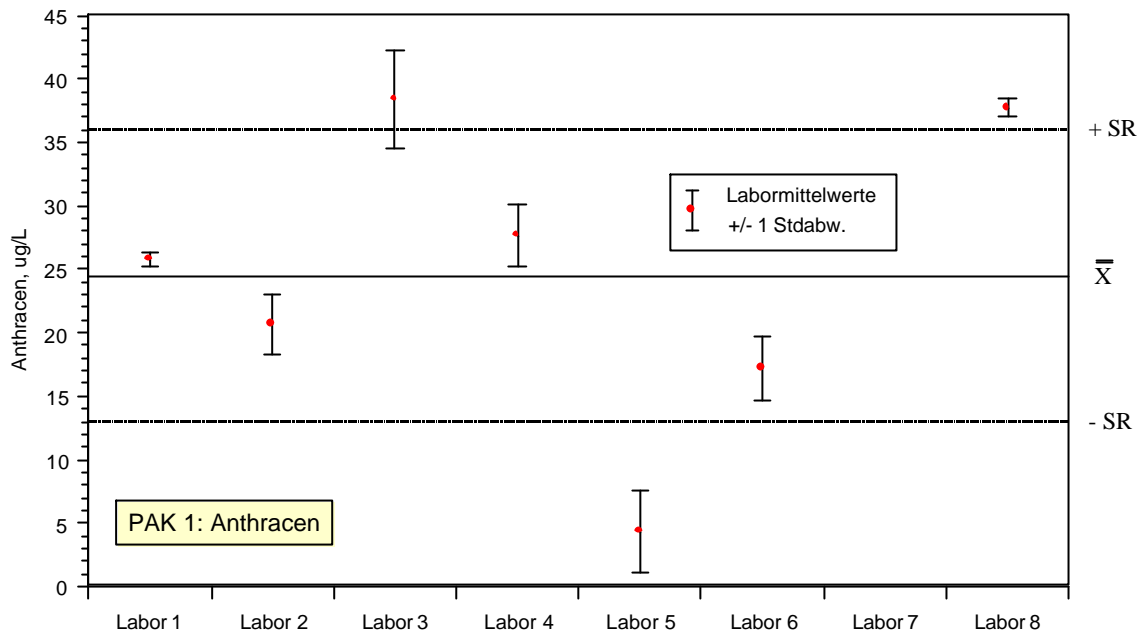


Bild B15: Anthracen-Eluatkonzentrationen der Bodenprobe PAK 1, Auswertung nach DEV A 42, Darstellung von Gesamtmittelwert +/- Vergleichsstandardabweichung

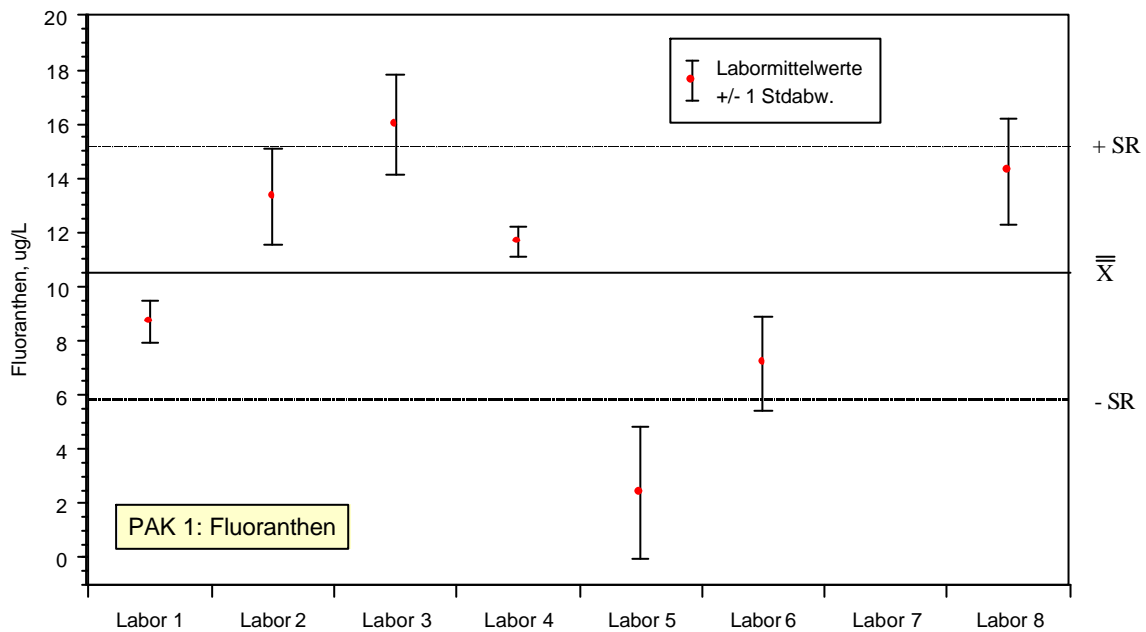


Bild B16: Fluoranthen-Eluatkonzentrationen der Bodenprobe PAK 1, Auswertung nach DEV A 42, Darstellung von Gesamtmittelwert +/- Vergleichsstandardabweichung

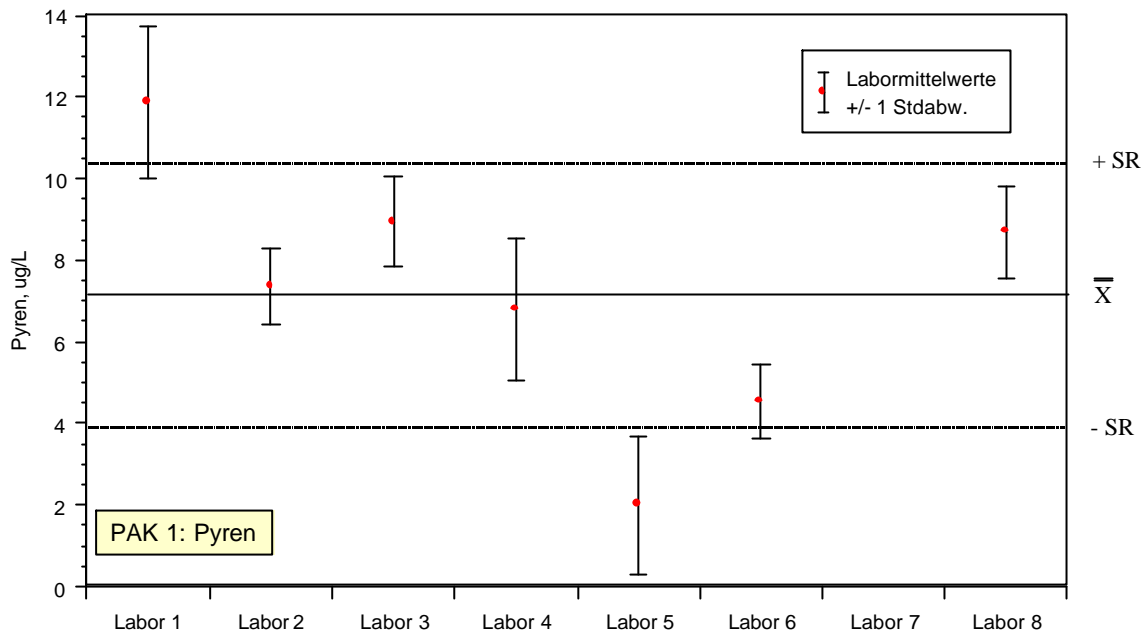


Bild B17: Pyren-Eluatkonzentrationen der Bodenprobe PAK 1, Auswertung nach DEV A 42, Darstellung von Gesamtmittelwert +/- Vergleichsstandardabweichung

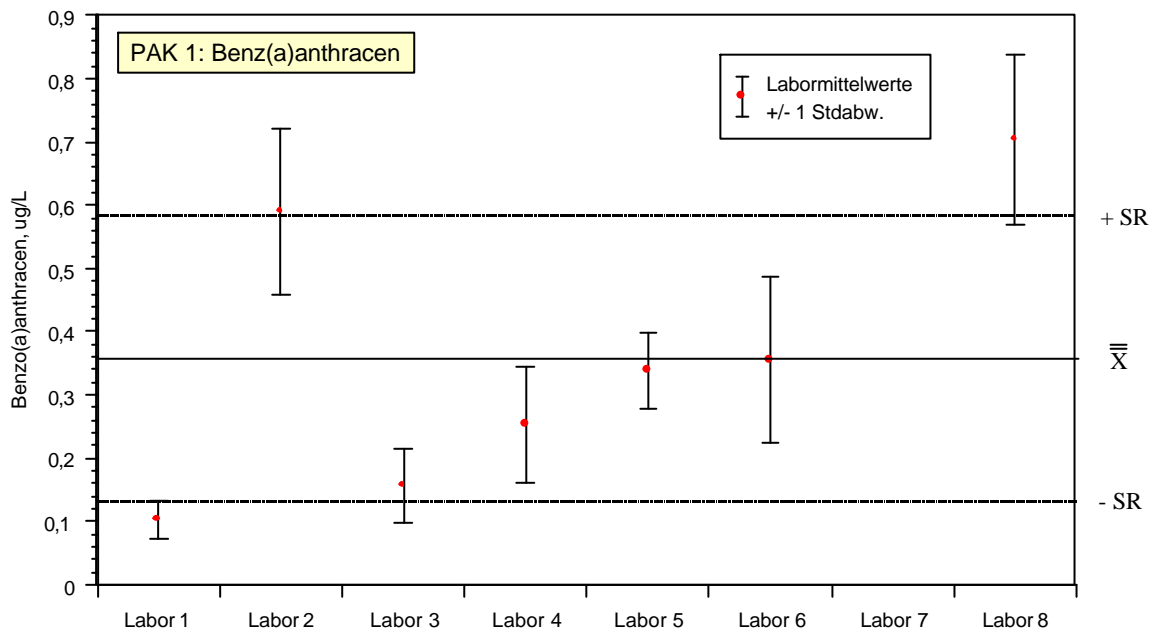


Bild B18: Benz(a)anthracen-Eluatkonzentrationen der Bodenprobe PAK 1, Auswertung nach DEV A 42, Darstellung von Gesamtmittelwert +/- Vergleichsstandardabweichung

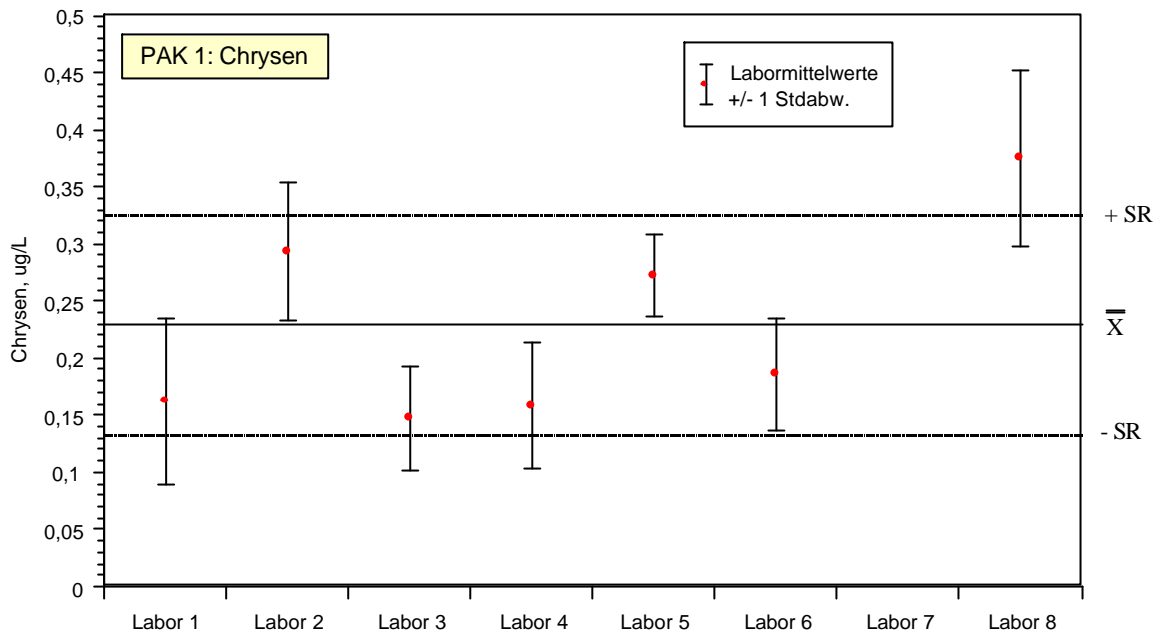


Bild B19: Chrysen-Eluatkonzentrationen der Bodenprobe PAK 1, Auswertung nach DEV A 42, Darstellung von Gesamtmittelwert +/- Vergleichsstandardabweichung

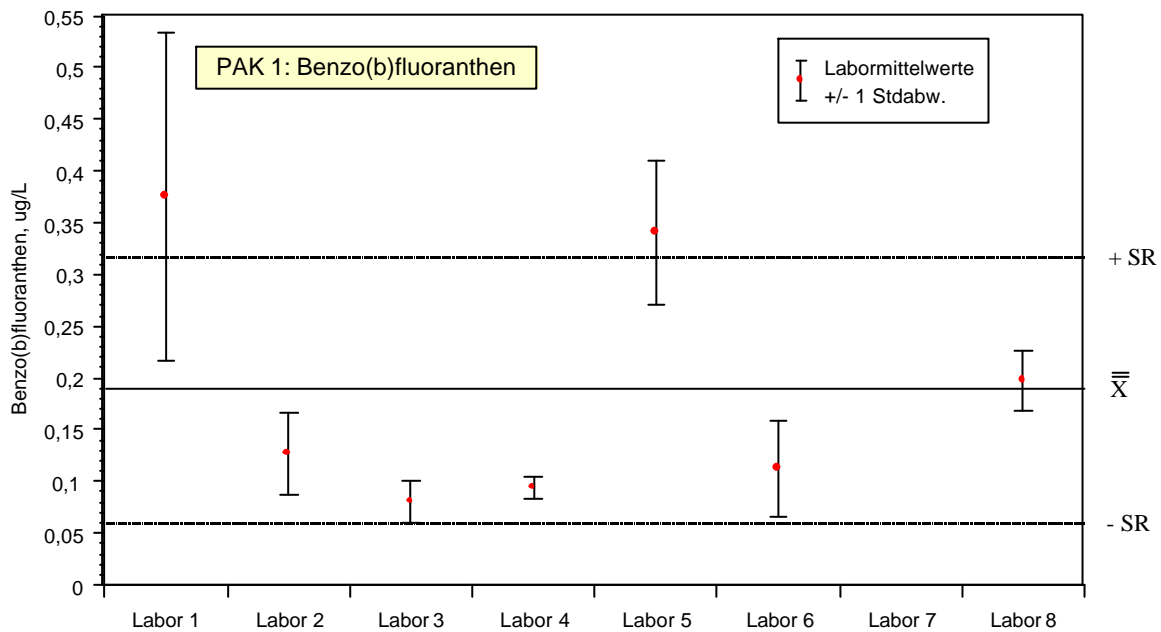


Bild B20: Benzo(b)fluoranthene-Eluatkonzentrationen der Bodenprobe PAK 1, Auswertung nach DEV A 42, Darstellung von Gesamtmittelwert +/- Vergleichsstandardabweichung

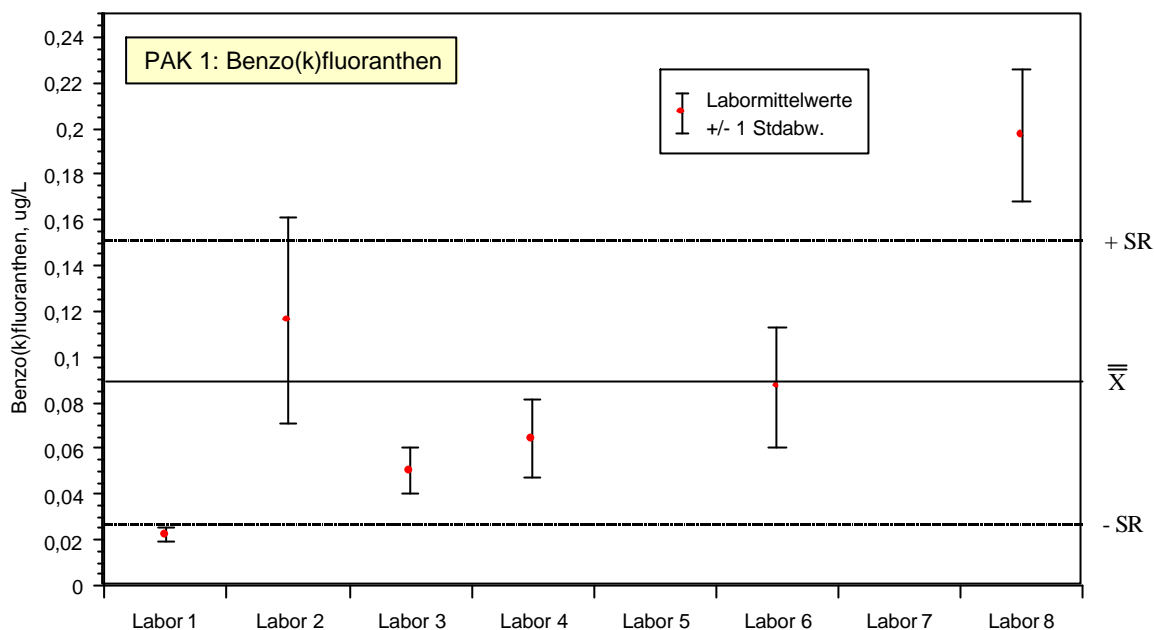


Bild B21: Benzo(k)fluoranthen-Eluatkonzentrationen der Bodenprobe PAK 1, Auswertung nach DEV A 42, Darstellung von Gesamtmittelwert +/- Vergleichsstandardabweichung

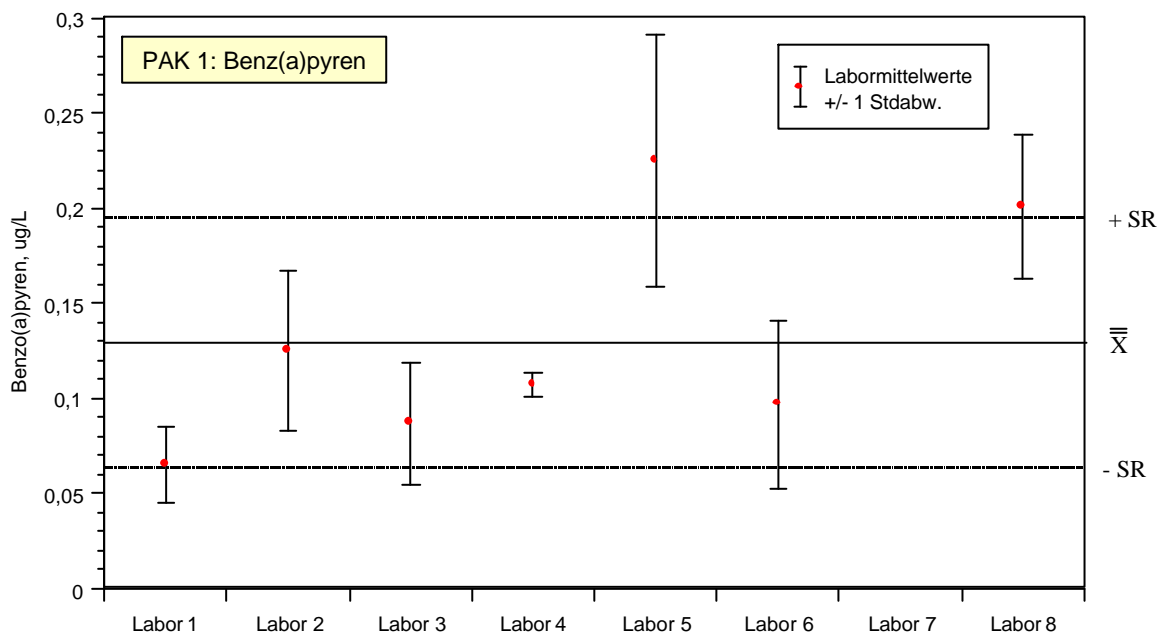


Bild B22: Benz(a)pyren-Eluatkonzentrationen der Bodenprobe PAK 1, Auswertung nach DEV A 42, Darstellung von Gesamtmittelwert +/- Vergleichsstandardabweichung

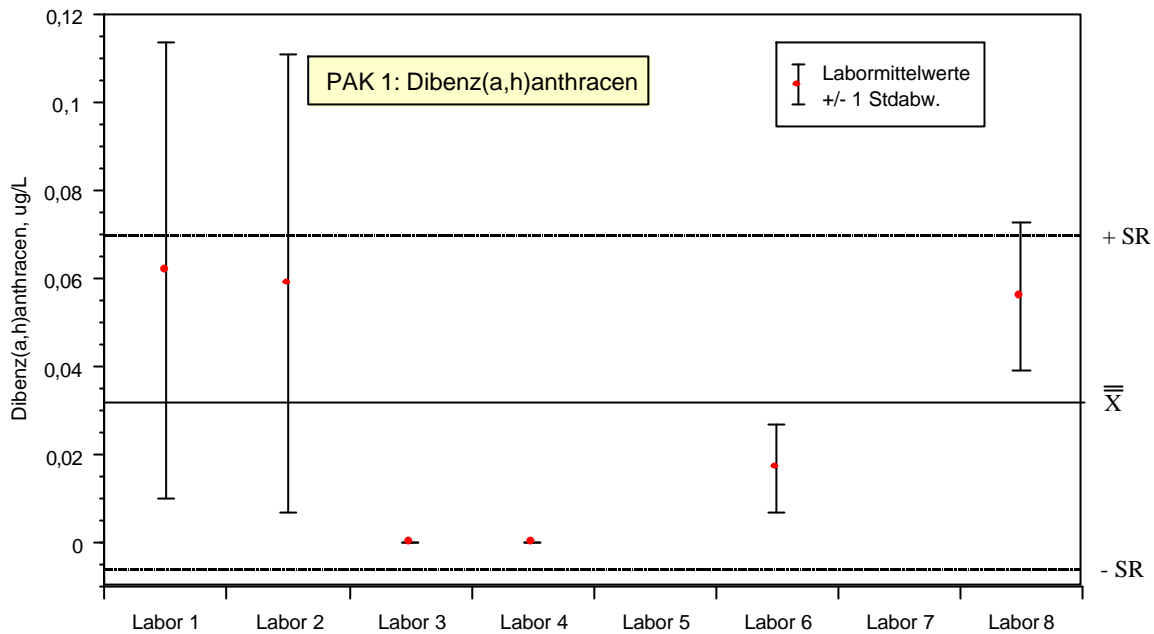


Bild B23: Dibenzo(a,h)anthracen-Eluatkonzentrationen der Bodenprobe PAK 1, Auswertung nach DEV A 42, Darstellung von Gesamtmittelwert +/- Vergleichsstandardabweichung

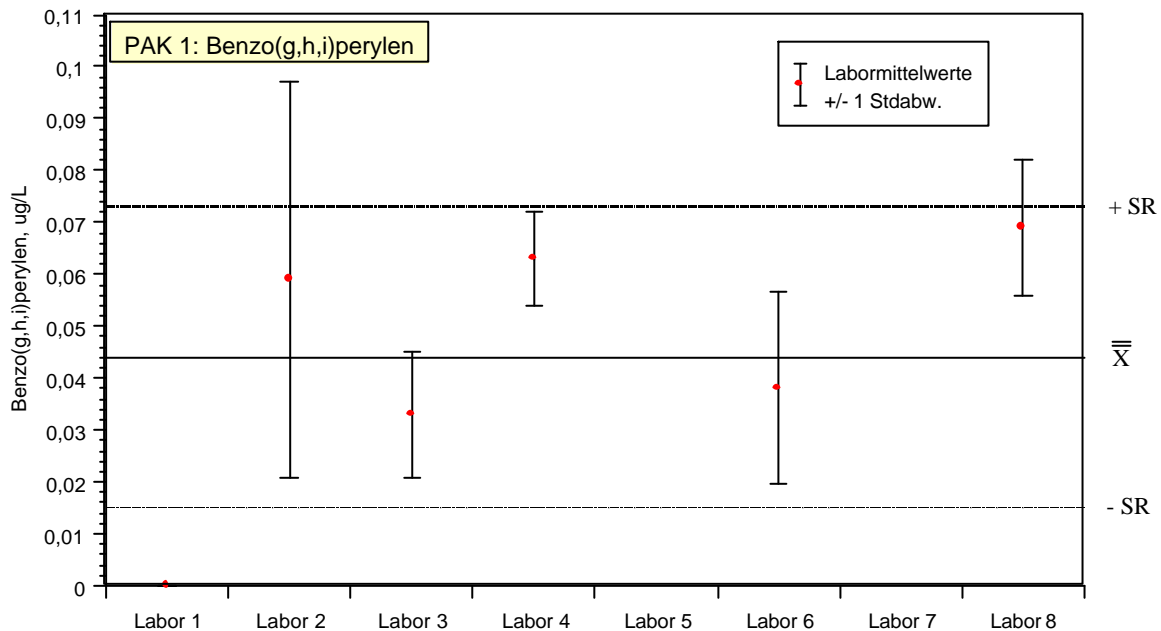


Bild B24: Benzo(g,h,i)perylene-Eluatkonzentrationen der Bodenprobe PAK 1, Auswertung nach DEV A 42, Darstellung von Gesamtmittelwert +/- Vergleichsstandardabweichung

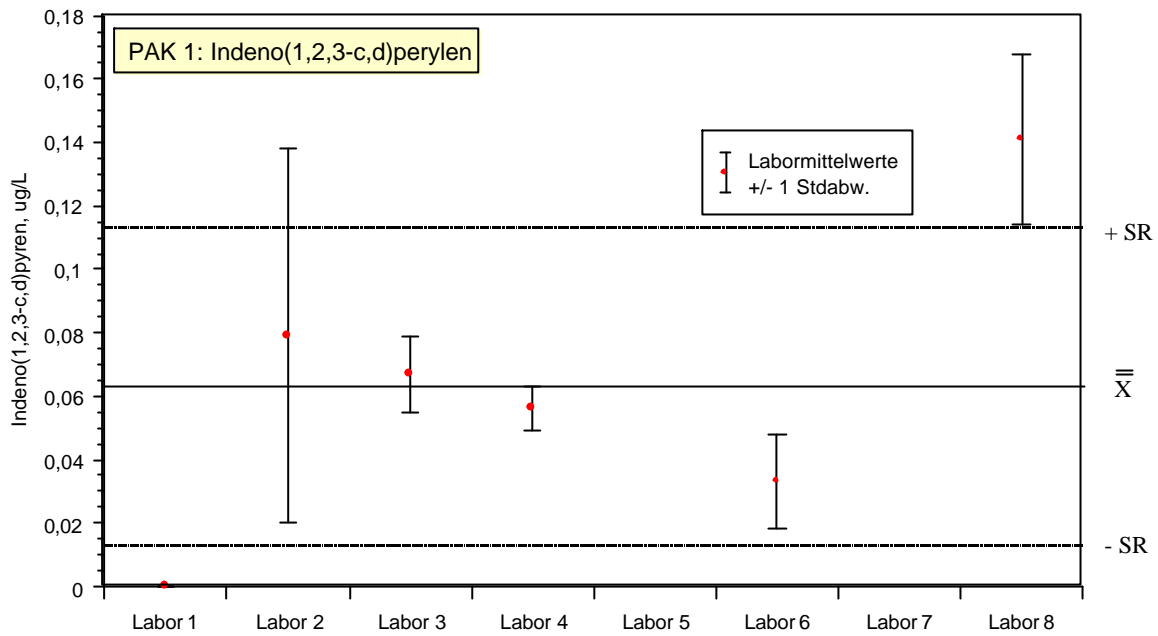


Bild B25: Indeno(1,2,3-c,d)pyren-Eluatkonzentrationen der Bodenprobe PAK 1, Auswertung nach DEV A 42, Darstellung von Gesamtmittelwert +/- Vergleichsstandardabweichung

PAK 2

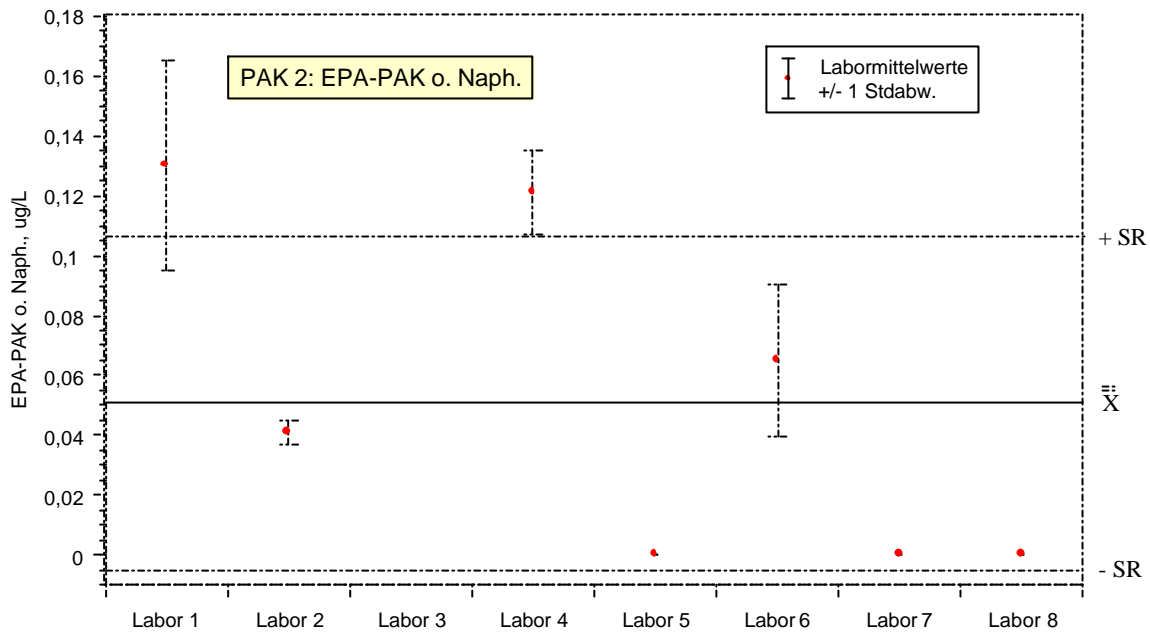


Bild A26: PAK-Eluatkonzentrationen der Bodenprobe PAK 2, Summe EPA-PAK ohne Naphthalin, Auswertung nach DEV A 42, Darstellung von Gesamtmittelwert +/- Vergleichsstandardabweichung

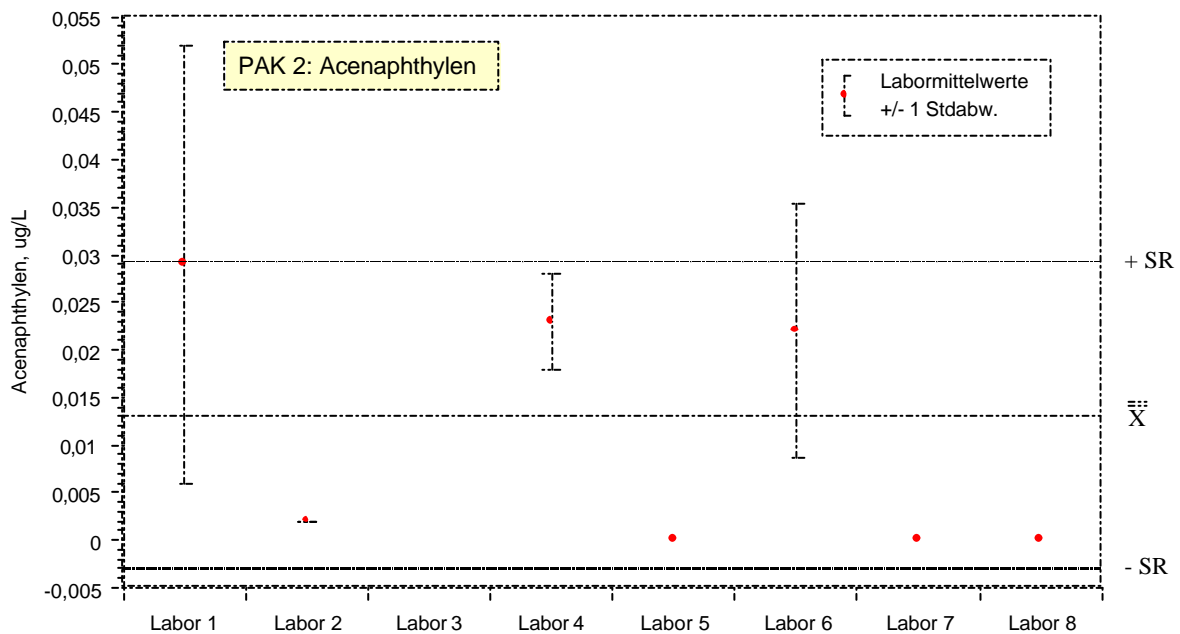


Bild A27: Acenaphthylen-Eluatkonzentrationen der Bodenprobe PAK 2, Auswertung nach DEV A 42, Darstellung von Gesamtmittelwert +/- Vergleichsstandardabweichung

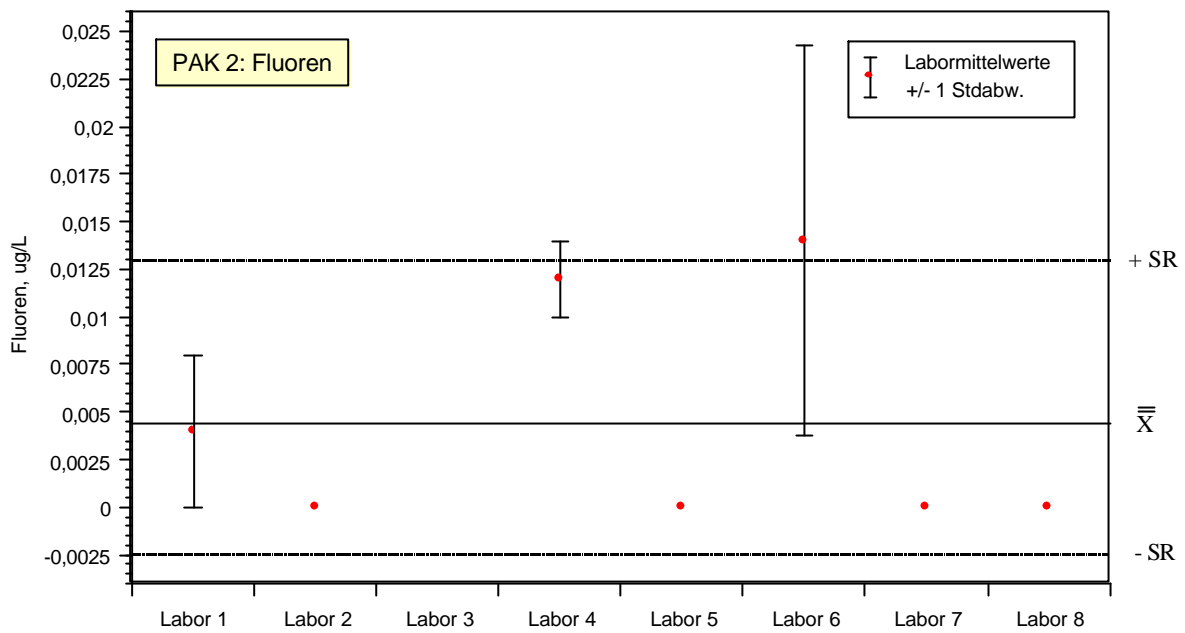


Bild A28: Fluorene-Eluatkonzentrationen der Bodenprobe PAK 2, Auswertung nach DEV A 42, Darstellung von Gesamtmittelwert +/- Vergleichsstandardabweichung

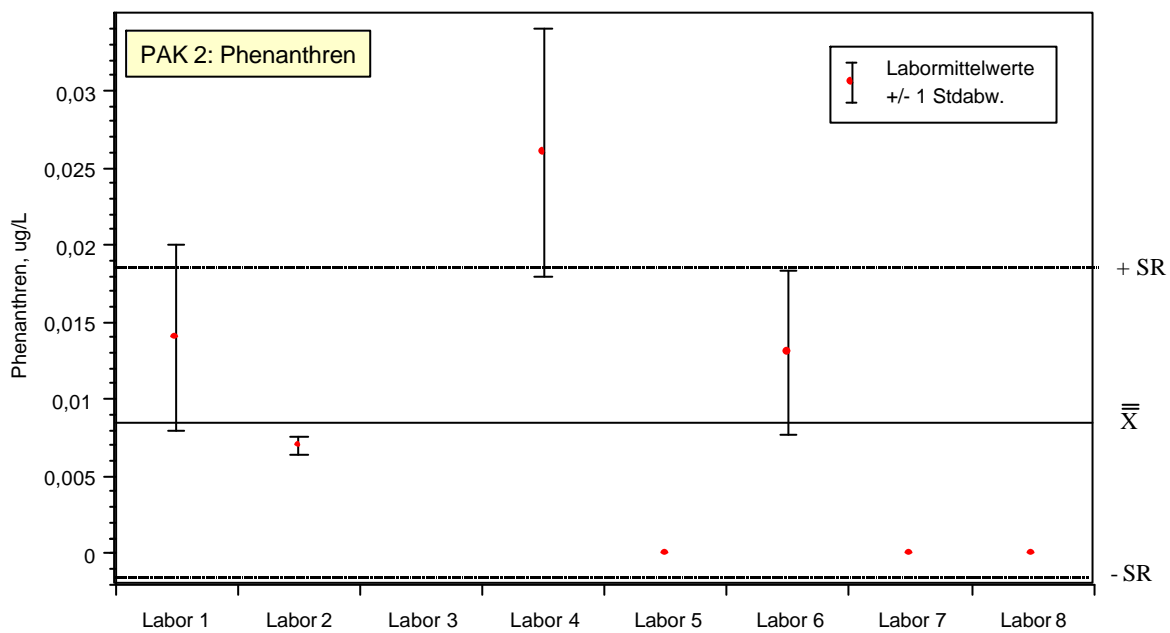


Bild A29: Phenanthren-Eluatkonzentrationen der Bodenprobe PAK 2, Auswertung nach DEV A 42, Darstellung von Gesamtmittelwert +/- Vergleichsstandardabweichung

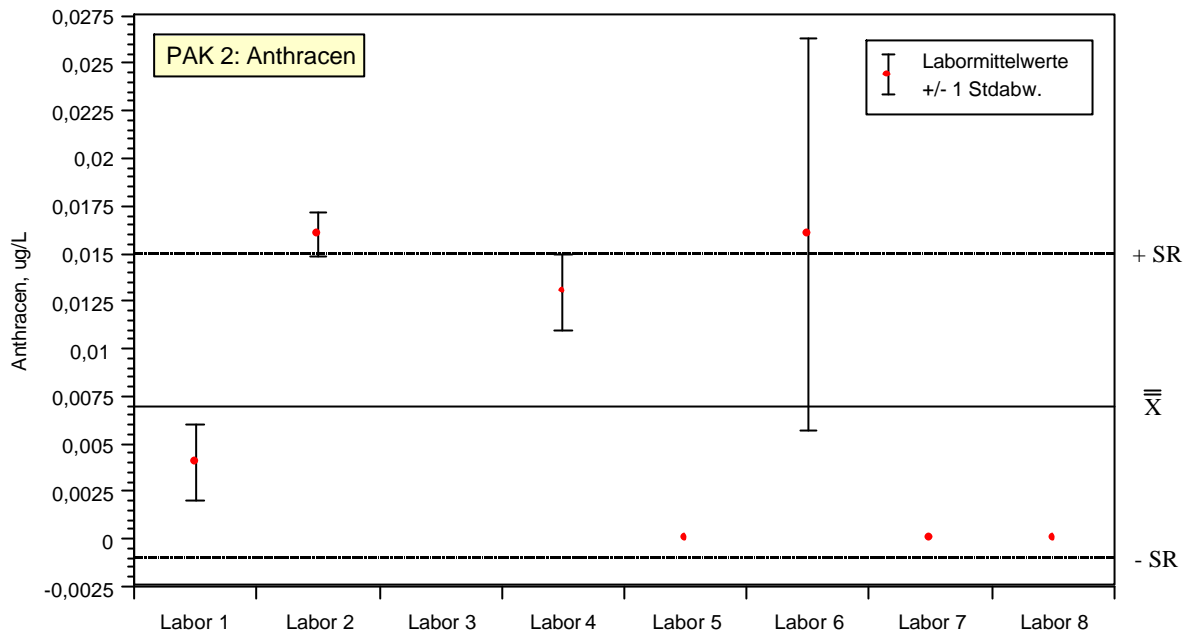


Bild A30: Anthracen-Eluatkonzentrationen der Bodenprobe PAK 2, Auswertung nach DEV A 42, Darstellung von Gesamtmittelwert +/- Vergleichsstandardabweichung

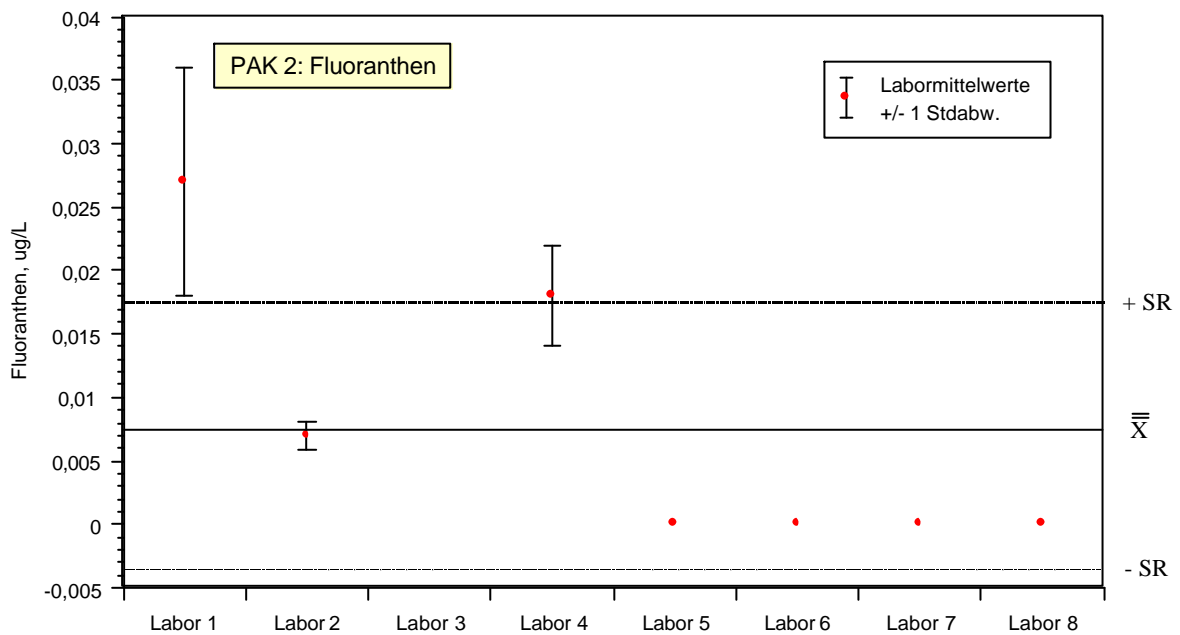


Bild A31: Fluoranthen-Eluatkonzentrationen der Bodenprobe PAK 2, Auswertung nach DEV A 42, Darstellung von Gesamtmittelwert +/- Vergleichsstandardabweichung

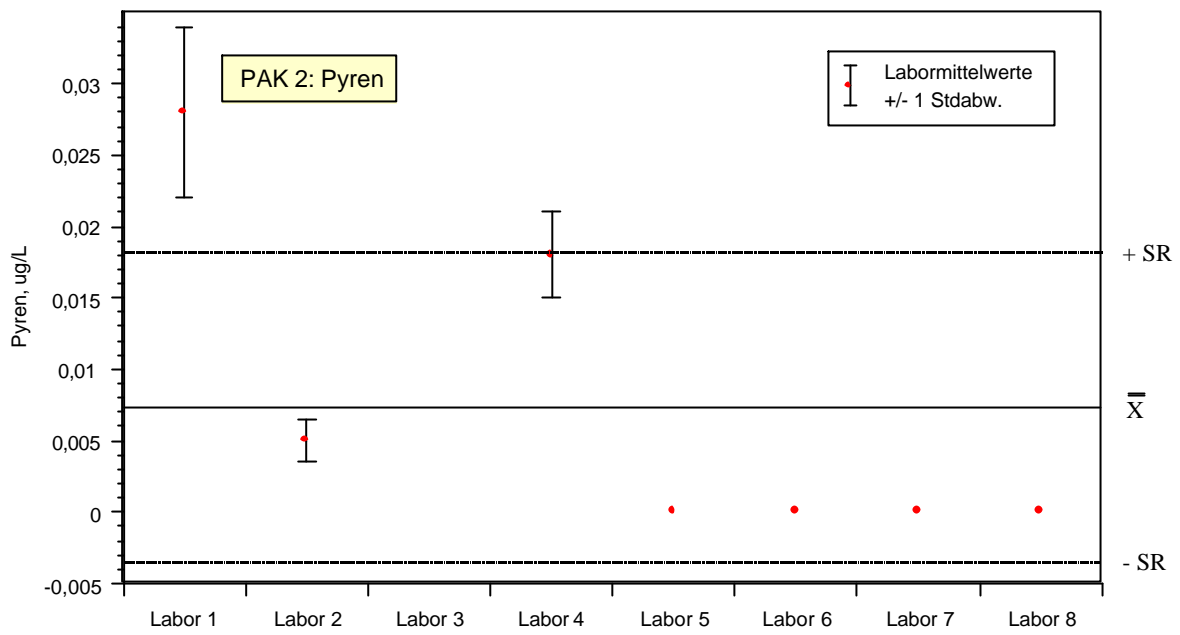


Bild A32: Pyren-Eluatkonzentrationen der Bodenprobe PAK 2, Auswertung nach DEV A 42, Darstellung von Gesamtmittelwert +/- Vergleichsstandardabweichung

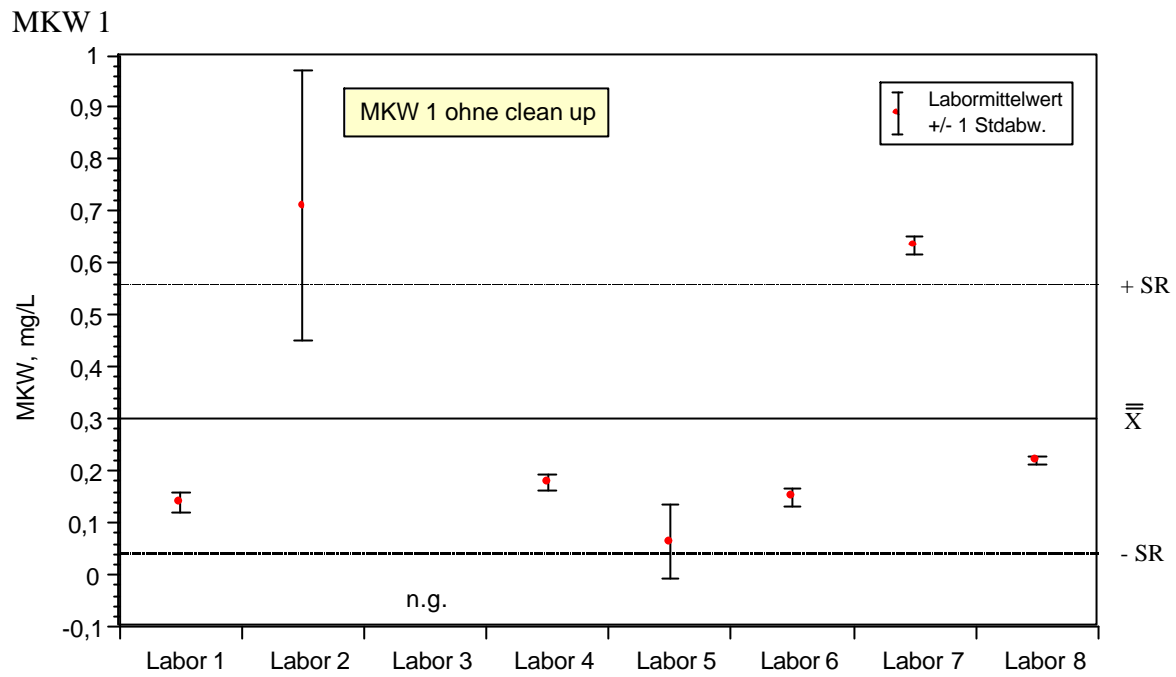


Bild A33: MKW-Eluatkonzentrationen der Bodenprobe MKW 1, Auswertung nach DEV A 42, Darstellung von Gesamtmittelwert +/- Vergleichsstandardabweichung; n.g.: nicht gemessen

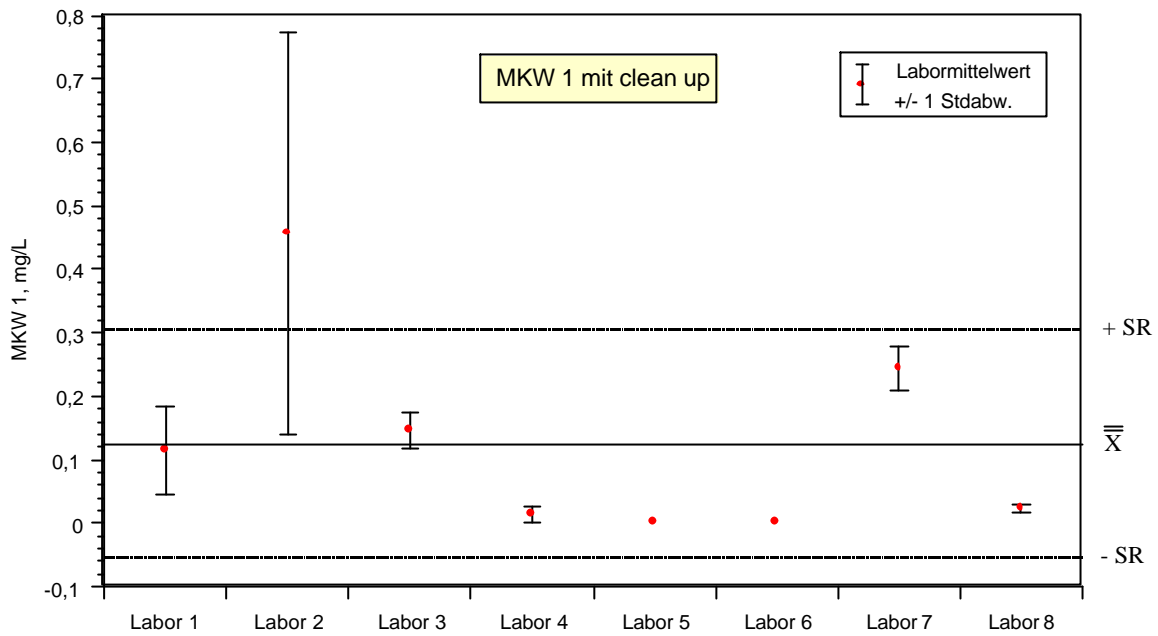


Bild A34: MKW-Eluatkonzentrationen der Bodenprobe MKW 1, Auswertung nach DEV A 42, Darstellung von Gesamtmittelwert +/- Vergleichsstandardabweichung;

MKW 2

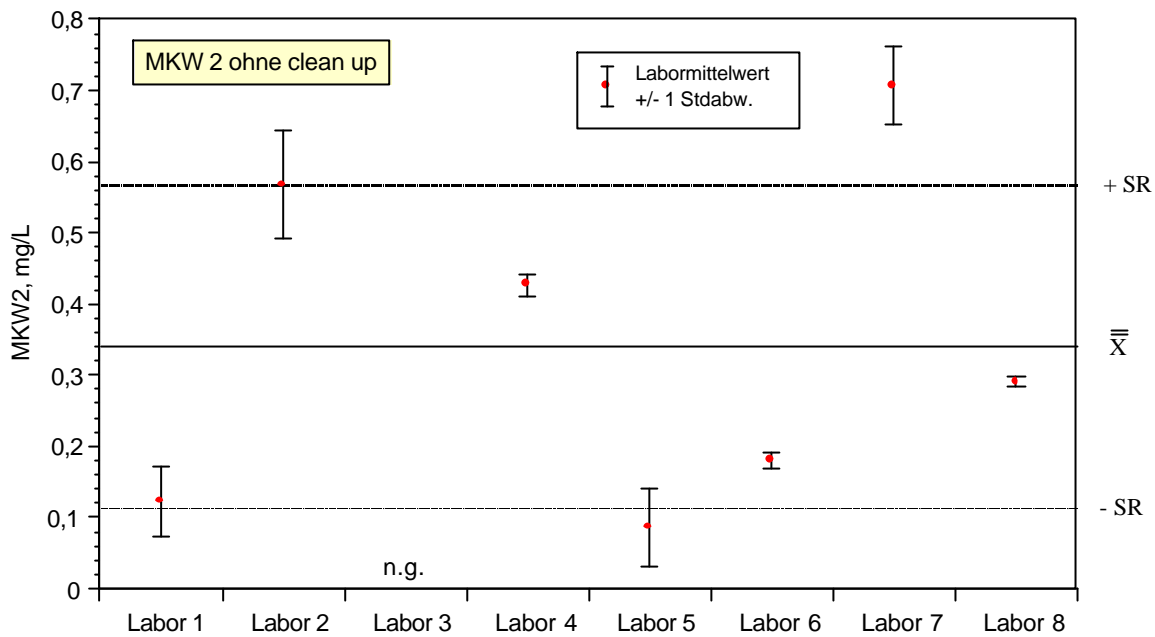


Bild A35: MKW-Eluatkonzentrationen der Bodenprobe MKW 2, Auswertung nach DEV A 42, Darstellung von Gesamtmittelwert +/- Vergleichsstandardabweichung; n.g.: nicht gemessen

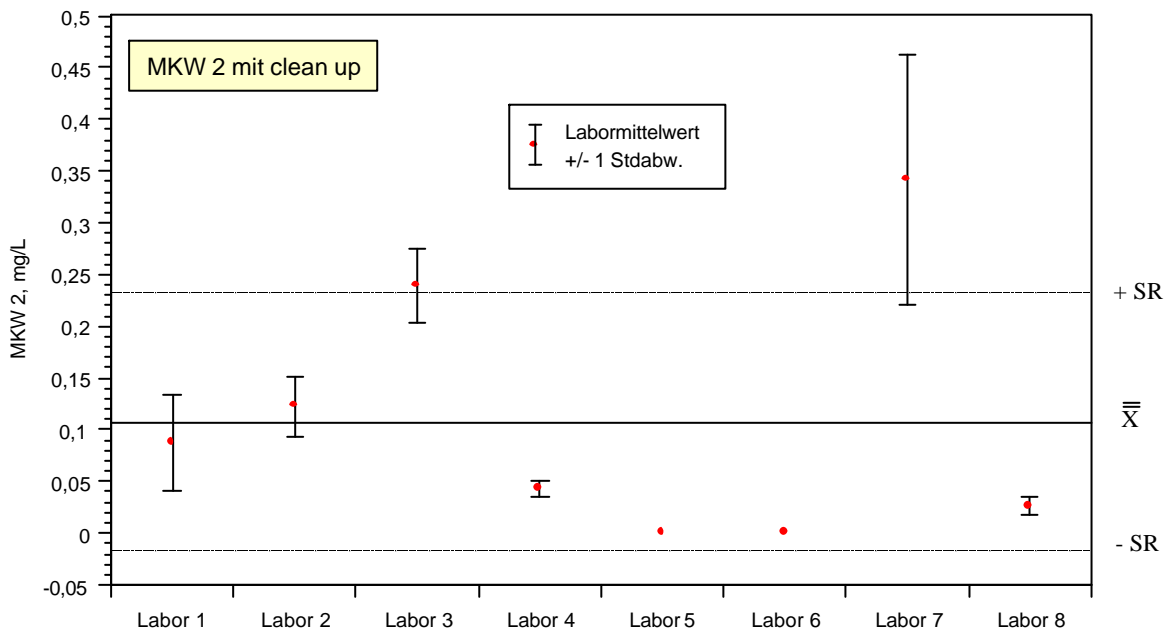


Bild A36: MKW-Eluatkonzentrationen der Bodenprobe MKW 2, Auswertung nach DEV A 42, Darstellung von Gesamtmittelwert +/- Vergleichsstandardabweichung;

Tabelle B1: PAK-Originalergebnisse von Labor 1

Originalergebnisse des Laborvergleiches, PAK-Eluatkonzentrationen, Angaben in µg/L

Labor 1	PAK 1	PAK 1	PAK 1	PAK 2	PAK 2	PAK 2
Substanz	Versuch 1	Versuch 2	Versuch 3	Versuch 1	Versuch 2	Versuch 3
Naphthalin	52,200	51,000	48,000	0,007	0,012	0,008
Acenaphthylen	156,000	146,000	129,000	0,052	0,029	0,007
Acenaphthen	79,900	77,700	71,100	0,003	0,004	0,003
Fluoren	109,000	105,000	101,000	0,002	0,009	0,002
Phenanthren	104,000	104,000	103,000	0,013	0,021	0,009
Anthracen	25,700	26,300	25,300	0,002	0,005	0,005
Fluoranthen	8,130	8,360	9,600	0,038	0,02	0,024
Pyren	10,700	10,900	14,000	0,022	0,029	0,033
Benzo(a)anthracen	0,126	0,113	0,070	0,01	0,012	0,003
Chrysen	0,243	0,142	0,101	0,009	0,007	0
Benzo(b)fluoranthen	0,558	0,294	0,272	0,003	0,004	0
Benzo(k)fluoranthen	0,026	0,020	0,021	0,001	0,001	0
Benzo(a)pyren	0,064	0,086	0,046	0,001	0,003	0
Dibenz(a,h)anthracen	0,000	0,110	0,068	0	0	0
Benzo(g,h,i)perylene	0,000	0,000	0,000	0	0	0
Indeno(1,2,3-c,d)pyren	0,000	0,000	0,000	0	0	0
Summe ohne Naphthalin	494,000	479,000	454,000	0,156	0,144	0,094

Tabelle B2: PAK Originalergebnisse von Labor 2

Originalergebnisse des Laborvergleiches, PAK-Eluatkonzentrationen, Angaben in µg/L

Labor 2	PAK 1	PAK 1	PAK 1	PAK 2	PAK 2	PAK 2
Substanz	Versuch 1	Versuch 2	Versuch 3	Versuch 1	Versuch 2	Versuch 3
Naphthalin	0,385	0,423	0,396	0,005	0,002	0,002
Acenaphthylen	210,547	194,693	175,780	0,002	0,002	0,002
Acenaphthen	91,475	85,030	76,797	0,005	0,004	0,002
Fluoren	166,644	150,085	132,673	<0,002	<0,002	<0,002
Phenanthren	132,355	121,613	100,454	0,006	0,007	0,007
Anthracen	23,084	20,382	18,386	0,017	0,017	0,015
Fluoranthen	15,242	13,000	11,671	0,008	0,006	0,006
Pyren	8,176	7,520	6,351	0,007	0,004	0,005
Benzo(a)anthracen	0,736	0,551	0,483	<0,002	<0,002	<0,002
Chrysen	0,345	0,306	0,228	<0,002	<0,002	<0,002
Benzo(b)fluoranthen	0,171	0,117	0,092	<0,002	<0,002	<0,002
Benzo(k)fluoranthen	0,164	0,107	0,076	<0,002	<0,002	<0,002
Benzo(a)pyren	0,170	0,117	0,087	<0,002	<0,002	<0,002
Dibenz(a,h)anthracen	0,119	0,036	0,022	<0,002	<0,002	<0,002
Benzo(g,h,i)perylene	0,102	0,041	0,033	<0,002	<0,002	<0,002
Indeno(1,2,3-c,d)pyren	0,147	0,046	0,043	<0,002	<0,002	<0,002
Summe ohne Naphthalin	649,477	593,644	523,176	0,045	0,04	0,037

Tabelle B3: PAK-Originalergebnisse von Labor 3

Originalergebnisse des Laborvergleiches, PAK-Eluatkonzentrationen, Angaben in µg/L

Labor 3	PAK 1	PAK 1	PAK 1	PAK 2	PAK 2	PAK 2
Substanz	Versuch 1	Versuch 2	Versuch 3	Versuch 1	Versuch 2	Versuch 3
Naphthalin	< 5	< 5	< 5	< 0,05	< 0,05	< 0,05
Acenaphthylen	205,000	230,000	273,000	1	< 2	< 2
Acenaphthen	80,100	78,300	76,400	0,47	0,03	< 0,05
Fluoren	167,000	177,000	170,000	1,9	0,16	0,06
Phenanthren	177,000	172,000	155,000	3,8	0,98	0,2
Anthracen	34,300	42,100	38,700	0,92	0,35	0,06
Fluoranthen	13,900	17,500	16,500	0,54	0,87	0,15
Pyren	7,800	10,000	9,000	0,3	0,6	0,1
Benzo(a)anthracen	< 5	< 5	< 5	< 0,05	< 0,05	< 0,05
Chrysen	< 5	< 5	< 5	< 0,05	< 0,05	< 0,05
Benzo(b)fluoranthen	< 7	< 5	< 5	< 0,05	< 0,05	< 0,05
Benzo(k)fluoranthen	< 5	< 5	< 5	< 0,05	< 0,05	< 0,05
Benzo(a)pyren	< 5	< 5	< 5	< 0,05	< 0,05	< 0,05
Dibenz(a,h)anthracen	< 5	< 5	< 5	< 0,05	< 0,05	< 0,05
Benzo(g,h,i)perylene	< 5	< 5	< 5	< 0,05	< 0,05	< 0,05
Indeno(1,2,3-c,d)pyren	< 5	< 5	< 5	< 0,05	< 0,05	< 0,05
Summe ohne Naphthalin	686,000	727,000	738,000	8,9	3	0,6

Tabelle B4: PAK-Originalergebnisse von Labor 4

Originalergebnisse des Laborvergleiches, PAK-Eluatkonzentrationen, Angaben in µg/L

Labor 4	PAK 1	PAK 1	PAK 1	PAK 2	PAK 2	PAK 2
Substanz	Versuch 1	Versuch 2	Versuch 3	Versuch 1	Versuch 2	Versuch 3
Naphthalin	19,000	17,000	16,000	< 0,01	< 0,01	< 0,01
Acenaphthylen	290,000	290,000	290,000	0,035	nicht auswertbar	0,028
Acenaphthen	100,000	99,000	98,000	0,01	0,012	0,013
Fluoren	160,000	150,000	150,000	0,011	0,014	0,012
Phenanthren	160,000	150,000	160,000	0,027	0,034	0,018
Anthracen	30,000	25,000	28,000	0,013	0,015	0,011
Fluoranthen	12,000	11,000	12,000	0,02	0,021	0,014
Pyren	7,700	4,800	7,900	0,02	0,02	0,014
Benzo(a)anthracen	0,150	0,330	0,280	< 0,01	< 0,01	< 0,01
Chrysen	0,094	0,190	0,190	< 0,01	< 0,01	< 0,01
Benzo(b)fluoranthen	0,082	0,100	0,100	< 0,01	< 0,01	< 0,01
Benzo(k)fluoranthen	0,048	0,061	0,082	< 0,01	< 0,01	< 0,01
Benzo(a)pyren	0,100	0,110	0,110	< 0,01	< 0,01	< 0,01
Dibenz(a,h)anthracen	<0,01	< 0,01	< 0,01	< 0,01	< 0,01	< 0,01
Benzo(g,h,i)perylene	0,055	0,063	0,072	< 0,01	< 0,01	< 0,01
Indeno(1,2,3-c,d)pyren	0,056	0,063	0,050	< 0,01	< 0,01	< 0,01
Summe ohne Naphthalin	760,285	730,717	746,784	0,136	0,116	0,11

Tabelle B5: PAK-Originalergebnisse von Labor 5

Originalergebnisse des Laborvergleiches, PAK-Eluatkonzentrationen, Angaben in µg/L

Labor 5	PAK 1	PAK 1	PAK 1	PAK 2	PAK 2	PAK 2
Substanz	Versuch 1	Versuch 2	Versuch 3	Versuch 1	Versuch 2	Versuch 3
Naphthalin	0,130	0,125	0,195	0,01	< 0.01	< 0.01
Acenaphthylen	40,400	42,400	88,600	< 0.01	< 0.01	< 0.01
Acenaphthen	17,000	17,700	35,900	< 0.01	< 0.01	< 0.01
Fluoren	17,400	16,400	49,900	< 0.01	< 0.01	< 0.01
Phenanthren	10,700	9,680	38,300	< 0.01	< 0.01	< 0.01
Anthracen	2,510	2,350	8,090	< 0.01	< 0.01	< 0.01
Fluoranthen	0,990	1,020	5,180	< 0.01	< 0.01	< 0.01
Pyren	0,996	1,040	3,950	< 0.01	< 0.01	< 0.01
Benzo(a)anthracen	0,299	0,409	0,307	< 0.01	< 0.01	< 0.01
Chrysen	0,233	0,302	0,282	< 0.01	< 0.01	< 0.01
Benzo(b)fluoranthen	0,323	0,417	0,281	< 0.01	< 0.01	< 0.01
Benzo(k)fluoranthen	0,341	0,461	0,274	< 0.01	< 0.01	< 0.01
Benzo(a)pyren	0,215	0,295	0,164	< 0.01	< 0.01	< 0.01
Dibenz(a,h)anthracen	0,220	0,255	0,166	< 0.01	< 0.01	< 0.01
Benzo(g,h,i)perylene	0,496	0,560	0,373	< 0.01	< 0.01	< 0.01
Indeno(1,2,3-c,d)pyren	0,517	0,594	0,402	< 0.01	< 0.01	< 0.01
Summe ohne Naphthalin	92,640	93,883	232,169	-	-	-

Tabelle B6: PAK-Originalergebnisse von Labor 6

Originalergebnisse des Laborvergleiches, PAK-Eluatkonzentrationen, Angaben in µg/L

Labor 6	PAK 1	PAK 1	PAK 1	PAK 2	PAK 2	PAK 2
Substanz	Versuch 1	Versuch 2	Versuch 3	Versuch 1	Versuch 2	Versuch 3
Naphthalin	0,685	< 0.010	0,779	< 0.010	< 0.010	< 0.010
Acenaphthylen	53,200	72,100	93,100	< 0.010	0,029	0,031
Acenaphthen	34,800	34,500	42,900	< 0.010	< 0.010	0,016
Fluoren	45,500	77,800	68,900	< 0.010	0,01	0,026
Phenanthren	49,500	72,700	55,400	0,015	0,017	< 0.010
Anthracen	16,500	19,900	15,000	< 0.010	0,027	0,013
Fluoranthen	6,550	9,150	5,860	< 0.010	0,065	< 0.010
Pyren	4,410	5,520	3,690	< 0.010	0,074	< 0.010
Benzo(a)anthracen	0,465	0,390	0,209	< 0.010	0,112	< 0.010
Chrysen	0,231	0,193	0,133	< 0.010	0,173	< 0.010
Benzo(b)fluoranthen	0,164	0,100	0,073	< 0.010	0,181	< 0.010
Benzo(k)fluoranthen	0,115	0,083	0,063	< 0.010	0,122	< 0.010
Benzo(a)pyren	0,146	0,083	0,061	< 0.010	0,129	< 0.010
Dibenz(a,h)anthracen	0,027	0,016	< 0.010	< 0.010	0,029	< 0.010
Benzo(g,h,i)perylene	0,059	0,031	0,024	< 0.010	0,068	< 0.010
Indeno(1,2,3-c,d)pyren	0,050	0,028	0,022	< 0.010	0,083	< 0.010
Summe ohne Naphthalin	212,000	293,000	285,000	0,015	1,12	0,086

Tabelle B7: PAK-Originalergebnisse von Labor 7

Originalergebnisse des Laborvergleiches, PAK-Eluatkonzentrationen, Angaben in µg/L

Labor 7	PAK 1	PAK 1	PAK 1	PAK 2	PAK 2	PAK 2
Substanz	Versuch 1	Versuch 2	Versuch 3	Versuch 1	Versuch 2	Versuch 3
Naphthalin						
Acenaphthylen						
Acenaphthen	31290,000	54883,000				
Fluoren	79271,000	129908,000				
Phenanthren	30171,000	46905,000				
Anthracen						
Fluoranthen						
Pyren						
Benzo(a)anthracen						
Chrysen						
Benzo(b)fluoranthen						
Benzo(k)fluoranthen						
Benzo(a)pyren						
Dibenz(a,h)anthracen						
Benzo(g,h,i)perylene						
Indeno(1,2,3-c,d)pyren						
Summe ohne Naphthalin						

Tabelle B8: PAK-Originalergebnisse von Labor 8

Originalergebnisse des Laborvergleiches, PAK-Eluatkonzentrationen, Angaben in µg/L

Labor 8	PAK 1	PAK 1	PAK 1	PAK 2	PAK 2	PAK 2
Substanz	Versuch 1	Versuch 2	Versuch 3	Versuch 1	Versuch 2	Versuch 3
Naphthalin	1,830	2,810	1,340	< 0,02	< 0,02	< 0,02
Acenaphthylen	237,000	251,000	244,000	< 0,02	< 0,02	< 0,02
Acenaphthen	101,000	108,000	105,000	< 0,02	< 0,02	< 0,02
Fluoren	167,000	173,000	171,000	< 0,02	< 0,02	< 0,02
Phenanthren	127,000	127,000	128,000	< 0,02	< 0,02	< 0,02
Anthracen	37,600	37,000	38,400	< 0,02	< 0,02	< 0,02
Fluoranthen	13,400	12,900	16,500	< 0,02	< 0,02	< 0,02
Pyren	8,100	8,000	10,000	< 0,02	< 0,02	< 0,02
Benzo(a)anthracen	0,629	0,626	0,857	< 0,02	< 0,02	< 0,02
Chrysen	0,328	0,333	0,464	< 0,02	< 0,02	< 0,02
Benzo(b)fluoranthen +	0,355	0,358	0,461	< 0,02	< 0,02	< 0,02
Benzo(k)fluoranthen				< 0,02	< 0,02	< 0,02
Benzo(a)pyren	0,181	0,177	0,245	< 0,02	< 0,02	< 0,02
Dibenz(a,h)anthracen	0,077	0,042	0,050	< 0,02	< 0,02	< 0,02
Benzo(g,h,i)perylene	0,077	0,054	0,075	< 0,02	< 0,02	< 0,02
Indeno(1,2,3-c,d)pyren	0,159	0,110	0,155	< 0,02	< 0,02	< 0,02
Summe ohne Naphthalin	718,602	715,206	708,906	< 0,02	< 0,02	< 0,02

Tabelle B9: MKW-Originalergebnisse

Originalergebnisse des Laborvergleiches, MKW-Eluatkonzentrationen, Angaben in mg/L

Labor 1	MKW 1	MKW 1	MKW 1	MKW 2	MKW 2	MKW 2
	Versuch 1	Versuch 2	Versuch 3	Versuch 1	Versuch 2	Versuch 3
vor Extraktreinigung	0,162	0,132	0,125	0,129	0,07	0,166
nach Extraktreinigung	0,193	0,084	0,065	0,089	0,04	0,132
Labor 2						
vor Extraktreinigung	0,870	0,410	0,850	0,5	0,65	0,55
nach Extraktreinigung	0,650	0,090	0,630	0,14	0,14	0,09
Labor 3						
vor Extraktreinigung	n.g.	n.g.	n.g.	n.g.	n.g.	n.g.
nach Extraktreinigung	0,178	0,121	0,139	0,275	0,204	0,238
Labor 4						
vor Extraktreinigung	0,190	0,160	0,180	0,43	0,44	0,41
nach Extraktreinigung	< 0,01	0,014	0,025	0,046	0,034	0,048

Tabelle B10: MKW-Originalergebnisse

Originalergebnisse des Laborvergleiches, MKW-Eluatkonzentrationen, Angaben in mg/L

Labor 5	MKW 1	MKW 1	MKW 1	MKW 2	MKW 2	MKW 2
	Versuch 1	Versuch 2	Versuch 3	Versuch 1	Versuch 2	Versuch 3
vor Extraktreinigung	0,140	0,050	< 0.05	0,142	< 0.05	0,082
nach Extraktreinigung	< 0.05	< 0.05	< 0.05	0,085	< 0.05	< 0.05
Labor 6						
vor Extraktreinigung	0,170	0,140	0,140	0,17	0,18	0,19
nach Extraktreinigung	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02
Labor 7						
vor Extraktreinigung	0,615	0,647	0,642	0,644	0,749	0,726
nach Extraktreinigung	0,209	0,240	0,280	0,22	0,463	0,342
Labor 8						
vor Extraktreinigung	0,210	0,222	0,227	0,283	0,289	0,297
nach Extraktreinigung	0,017	0,028	0,022	0,016	0,029	0,032

Tabelle B11: Trübungswerte und Randbedingungen bei der Eluatherstellung aus dem Boden PAK 1

PAK1		Labor 1	Labor 2	Labor 3	Labor 4	Labor 5	Labor 6	Labor 7	Labor 8
Trübung, FNU	Versuch 1	< 1	0,73	0,64	0,31	0,5	0,95	n.g.	0,34
	Versuch 2	< 1	1,25	0,68	0,35	0,7	1	n.g.	0,35
	Versuch 3	< 1	0,97	0,62	0,84	0,5	0,8	n.g.	0,34
Filtrationszeit, min	Versuch 1	40	22	29	15	30	40	20	75
	Versuch 2	50	50	20	15	30	30	20	60
	Versuch 3	45	30	25	15	30	30	20	15
Absetzzeit, min	Versuch 1	240	290	60	60	90	235	135	105
	Versuch 2	300	410	120	105	80	105	190	105
	Versuch 3	360	490	180	150	75	145	270	210

n.g.: nicht gemessen

Tabelle B12: Trübungswerte und Randbedingungen bei der Eluatherstellung aus dem Boden PAK 2

PAK2		Labor 1	Labor 2	Labor 3	Labor 4	Labor 5	Labor 6	Labor 7	Labor 8
Trübung, FNU	Versuch 1	< 1	0,89	1,7	0,31	0,67	0,16	n.g	0,85
	Versuch 2	< 1	0,62	0,94	1,66	0,94	0,82	n.g.	0,66
	Versuch 3	< 1	0,54	1,11	0,73	0,99	0,88	n.g.	0,77
Filtrationszeit, min	Versuch 1	50	15	21	15	30	15	10	15
	Versuch 2	30	10	15	15	30	15	10	30
	Versuch 3	40	6	25	10	30	10	10	20
Absetzzeit, min	Versuch 1	60	270	60	60	60	210	410	135
	Versuch 2	120	315	120	110	60	60	430	240
	Versuch 3	180	355	180	240	65	85	470	360

n.g.: nicht gemessen

Tabelle B13: Trübungswerte und Randbedingungen bei der Eluatherstellung aus dem Boden MKW 1

MKW1		Labor 1	Labor 2	Labor 3	Labor 4	Labor 5	Labor 6	Labor 7	Labor 8
Trübung, FNU	Versuch 1	< 1	1,43	1,87	0,92	1,6	1,14	n.g.	2,4
	Versuch 2	< 1	1,1	1,92	2,51	1,49	1,57	n.g.	2,8
	Versuch 3	< 1	1,38	2,41	0,99	1,62	2,3	n.g.	1,2
Filtrationszeit, min	Versuch 1	50	45	40	55	90	49	30	90
	Versuch 2	60	30	50	60	90	34	30	90
	Versuch 3	50	30	50	70	90	65	30	115
Absetzzeit, min	Versuch 1	60	105	60	60	65	63	60	285
	Versuch 2	120	175	120	180	128	130	140	1425
	Versuch 3	180	225	180	270	225	60	220	1470

n.g.: nicht gemessen

Tabelle B14: Trübungswerte und Randbedingungen bei der Eluatherstellung aus dem Boden MKW 2

MKW2		Labor 1	Labor 2	Labor 3	Labor 4	Labor 5	Labor 6	Labor 7	Labor 8
Trübung, FNU	Versuch 1	< 1	1,11	1,86	0,88	1,57	1,46	n.g.	1,5
	Versuch 2	< 1	1,08	1,81	1,02	1,36	1,65	n.g.	1,1
	Versuch 3	< 1	1,09	1,85	1,26	1,82	1,45	n.g.	1,3
Filtrationszeit, min	Versuch 1	60	30	50	60	90	43	30	75
	Versuch 2	70	25	60	60	90	40	30	90
	Versuch 3	75	25	60	60	90	50	30	90
Absetzzeit, min	Versuch 1	240	330	60	90	60	195	290	165
	Versuch 2	300	395	120	180	120	260	415	165
	Versuch 3	360	450	180	270	200	140	485	1380

n.g.: nicht gemessen