

**Abschlussbericht**

**F + E Vorhaben**

**Zielgerichtete Erhebung experimenteller Daten als Grundlage zur  
Ableitung der konzentrationsabhängigen Messunsicherheit bei  
Bodenelutionsverfahren**

Dieter Hennecke

Fraunhofer Institut für Molekularbiologie und Angewandte Oekologie  
Bereich Angewandte Ökologie  
Auf dem Aberg 1  
57392 Schmallenberg

Steffen Uhlig

Henning Baldauf

QuoData GmbH  
Quality & Statistics!  
Prellerstr. 14  
01309 Dresden

**Im Auftrag des  
DIN Deutsches Institut für Normung e.V.  
Burggrafenstraße 6  
10787 Berlin**

**Juli 2015**

## **Zielgerichtete Erhebung experimenteller Daten als Grundlage zur Ableitung der konzentrationsabhängigen Messunsicherheit bei Bodenelutionsverfahren**

Projektleiter: D. Hennecke, IME-AE

Herstellung der Probenmaterialien,  
Elution und chemische Analytik D. Enriquez, IME-AE  
T. Bernhard, IME-AE

Statistische Datenauswertung S. Uhlig, QuoData  
H. Baldauf, QuoData

Berichtserstellung: D. Hennecke  
S. Uhlig  
H. Baldauf

## Inhaltsverzeichnis

1	Zusammenfassung .....	6
2	Einleitung und Zielstellung .....	6
3	Auswahl der Bodenmaterialien und Charakterisierung.....	7
4	Elutionsverfahren.....	8
5	Chemische Analytik .....	9
5.1	Aufarbeitung wässrige Eluate .....	9
5.2	HPLC - Analysenmethode .....	10
6	Ergebnisse .....	13
6.1	PAK-Gesamtgehalte der Bodenmischungen .....	13
6.2	Trübungsmessung.....	14
6.3	Ergebnisse der Elutionsversuche .....	14
6.4	Vergleich der Elutionsverfahren.....	19
7	Ableitung der Konzentrationsabhängigen Messunsicherheit .....	19
8	Literatur .....	20

## Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1: Schematischer Aufbau des Forschungsvorhabens .....	7
Abbildung 2: Beispielchromatogramm PAK Mix 280 ng/ml .....	11
Abbildung 3: Beispiel Kalibrationskurve für Benzo[a]pyren .....	11
Abbildung 4: Vergleich PAK-Konzentrationen im Eluat nach DIN 19527 und im Eluat der statischen Elution .....	19

## Tabellenverzeichnis

Tabelle 1: Mischungsverhältnisse der Testböden für die Elution .....	8
Tabelle 2: Aufarbeitungsvolumina zur Gesamtgehalt-Bestimmung .....	9
Tabelle 3: Aufarbeitungsvolumina zur PAK-Bestimmung im wässrigen Eluat .....	9
Tabelle 4: Nachweis- und Bestimmungsgrenzen PAK im ACN-Extrakt und Eluat nach DIN 19527 .....	12
Tabelle 5: Konzentration der PAK in den Testböden .....	13
Tabelle 6: Variationskoeffizienten der PAK-Bestimmung .....	14
Tabelle 7: Ergebnisse der Trübungsmessung im Eluat nach DIN 19527 und nach Statischer Elution .....	14
Tabelle 8: Ergebnisse der Eluatanalysen nach DIN 19527 für das Gemisch PAK 1 .....	15
Tabelle 9: Ergebnisse der Eluatanalysen nach DIN 19527 für das Gemisch PAK 5 .....	15
Tabelle 10: Ergebnisse der Eluatanalysen nach DIN 19527 für das Gemisch PAK 10 .....	16
Tabelle 11: Ergebnisse der Eluatanalysen nach DIN 19527 für das Gemisch PAK 50 .....	16
Tabelle 12: Ergebnisse der Eluatanalysen nach DIN 19527 für das Gemisch PAK 90 .....	17
Tabelle 13: Ergebnisse der Eluatanalysen nach DIN Dokument NA 119-01-02-05 UA N 698 für das Gemisch PAK 1 und PAK 5 .....	17
Tabelle 14: Ergebnisse der Eluatanalysen nach DIN Dokument NA 119-01-02-05 UA N 698 für das Gemisch PAK 10 und PAK 50 .....	18
Tabelle 15: Ergebnisse der Eluatanalysen nach DIN Dokument NA 119-01-02-05 UA N 698 für das Gemisch PAK 90 .....	18

## Abkürzungsverzeichnis

PAK	Polycyclische aromatische Kohlenwasserstoffe
HPLC	High Performance Liquid Chromatography (Hochleistungsflüssigkeitschromatographie)
ng	Nanogramm
µl	Mikroliter
ml	Milliliter
µg	Mikrogramm
mg	Milligramm
kg	Kilogramm
mm	Millimeter
nm	Nanometer
Corg	Organischer Kohlenstoffgehalt
FNU	Formazin Nephelometric Unit
BG	Bestimmungsgrenze
NG	Nachweisgrenze

## 1 Zusammenfassung

In der vorliegenden Studie sollte die konzentrationsabhängige Messunsicherheit von Bodenelutionsverfahren für mit organischen Substanzen belasteten Bodenmaterialien untersucht werden. Um möglichst wenig Variation der Randparameter, die unter Umständen das Ergebnis der Elution beeinflussen könnten, in den Datensatz einfließen zu lassen, wurden mit einem mit PAK belasteten Bodenmaterial und einem unbelasteten Referenzboden verschiedene Mischungen hergestellt. Dadurch wurde ein breiter Konzentrationsbereich bei gleichzeitig möglichst konstanten Bodenparametern abgedeckt. Insgesamt wurden 5 Bodenmischungen hergestellt mit einem maximalen Konzentrationsgradienten von Faktor 90.

Die Bodenmischungen wurden charakterisiert und jeweils in 6 Replikaten gemäß DIN 19527 eluiert und die Eluate auf PAK untersucht. Zusätzlich wurde mit den Böden ein Statischer Elutionsversuch in 3 Replikaten durchgeführt. Diese Daten werden allerdings nicht für die statistische Auswertung verwendet sondern nur für einen Vergleich des Statischen Verfahrens mit dem Verfahren nach DIN 19527.

Die Datensätze aus den DIN 19527 Untersuchungen wurden anschließend mit dem von S. Uhlig entwickelten Verfahren zur Ermittlung statistisch abgesicherter Messunsicherheiten ausgewertet.

Das Ergebnis des Vergleichs der Elutionsverfahren zeigt deutlich, dass das Eluat aus dem Statischen Verfahren erheblich niedrigere Gehalte an PAK im Eluat aufweist, als das Schüttelverfahren nach DIN 19527.

## 2 Einleitung und Zielstellung

Für den Vollzug im Bodenschutzbereich sind neben verbindlichen Grenzwerten verlässliche und standardisierte Prüfverfahren notwendig, um eine möglichst reproduzierbare Erhebung der jeweiligen Messgrößen zu gewährleisten. Im Rahmen des Projektes „Messunsicherheit für Verfahren zum Vollzug und zur Weiterentwicklung der Bundes-Bodenschutz- und Altlastenverordnung, Teil III“ hat PD Dr. Uhlig (QuoData) im Auftrag des Umweltbundesamt (UBA) ein effektives Verfahren zur Ermittlung statistisch abgesicherter Messunsicherheiten entwickelt. Bei den Untersuchungen wurde unter anderem festgestellt, dass die übliche Form der Messunsicherheitsberechnung implizit unterstellt, dass die absolute Vergleichsstandardabweichung von der zugrundeliegenden Konzentration unabhängig ist. Tatsächlich aber muss die Konzentrationsabhängigkeit der Präzision bekannt sein, um mathematisch-statistisch abgesicherte Messunsicherheiten berechnen zu können.

Experimentelle Daten aus bisherigen Untersuchungen haben den Nachteil, dass nicht nur die Substanzkonzentrationen, sondern auch die Eigenschaften der verwendeten Testböden eine hohe Variabilität aufweisen. Daher fehlt ein Datensatz zur Bestimmung der konzentrationsabhängigkeit der Messunsicherheit, bei dem möglichst alle anderen Randparameter nur geringe Variationen aufweisen.

Ziel der vorliegenden Studie war daher die zielgerichtete Erhebung eines geeigneten Datensatzes und die anschließende entsprechende statistische Auswertung mit dem im UBA-Vorhaben entwickelten Verfahren. Die Bearbeitung des Vorhabens folgte dem in Abbildung 1 gezeigten Schema:

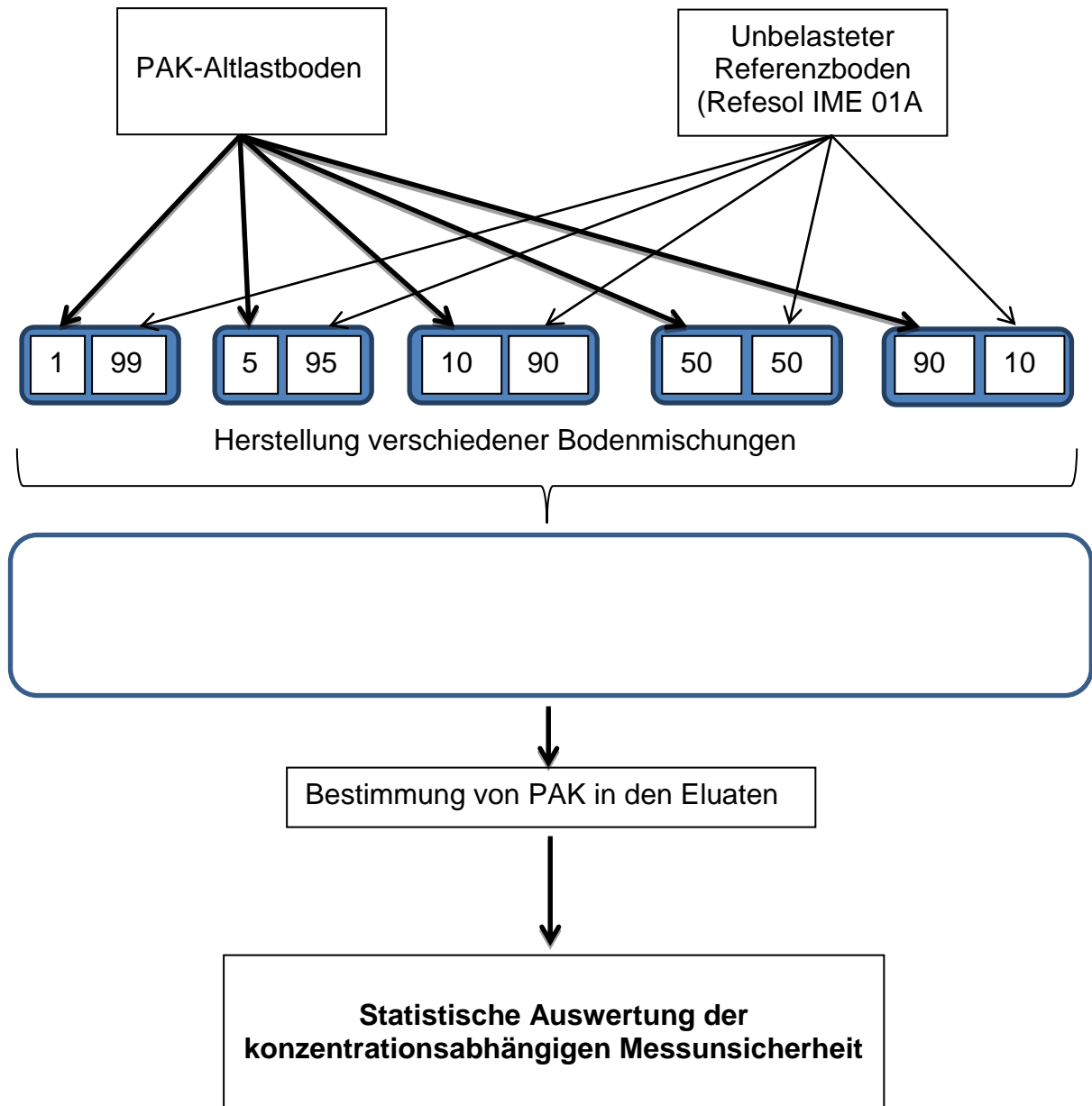


Abbildung 1: Schematischer Aufbau des Forschungsvorhabens

### 3 Auswahl der Bodenmaterialien und Charakterisierung

Kernpunkt des Programms war eine ausreichende Anzahl unterschiedlich belasteter Böden mit weitgehend gleichen Bodeneigenschaften. Dabei sollte mindestens eine Zehnerpotenz bei der Konzentration der Schadstoffe abgedeckt werden.

Um dies zu erreichen, wurde ein gut charakterisierter Altlastboden mit unterschiedlichen Mengen des unbelasteten Referenzbodens IME 01-A (schwach lehmiger Sand, Details unter [www.refesol.de](http://www.refesol.de)) gemischt.

Es wurde ein PAK-Altlastboden verwendet, der bereits in mehreren Forschungsvorhaben verwendet wurde und daher bereits sehr gut charakterisiert ist. Die Bezeichnung des Bodens ist WO-2. Es handelt sich dabei um eine industrielle Altlast einer ehemaligen Teerpappenfabrik.

Der Boden ist ein schwach schluffiger Sand mit einem  $C_{org}$  von 3,5% und einem pH von 7,7. Gemäß Literaturdaten enthält der Boden folgende Belastung:

PAK<sub>16</sub>: 608,6 mg/kg; BaP: 50,2 mg/kg [Wagner et. Al, 2010]

PAK<sub>16</sub>: 680,0 mg/kg; BaP: 68,7 mg/kg [Bernhardt, 2013]

Der Siebschnitt des am IME gelagerten Bodens ist <10 mm. Für die Studie wurde er auf 2 mm abgeseibt. Alle weiteren Arbeiten wurden mit der Fraktion < 2mm durchgeführt. Bevor die Mischungen hergestellt wurden, wurde eine Bestimmung des PAK-Gesamtgehalts des 2 mm Siebschnitts in 3 Parallelen durchgeführt. Für die nachfolgende Elution wurden insgesamt 5 unterschiedliche Mischungsverhältnisse eingestellt:

Tabelle 1: Mischungsverhältnisse der Testböden für die Elution

Bezeichnung	Anteile in Gewichts%	
	PAK Altlastboden	Refesol IME 01-A
PAK 90	90	10
PAK 50	50	50
PAK 10	10	90
PAK 5	5	95
PAK 1	1	99

Die Bestimmung des PAK-Gesamtgehalts der Mischungen erfolgte in 5 Parallelen gemäß DIN ISO 13877:2000-01. Diese Bestimmung wurde gleichzeitig auch als Homogenitätskontrolle der entsprechenden Mischungen verwendet.

## 4 Elutionsverfahren

Alle Bodenmischungen wurden in 6-fach Replikaten gemäß **DIN 19527** mit einem Wasser / Feststoffverhältnis von 2:1 eluiert. Die Bodeneinwaage betrug 250 g bezogen auf Trockensubstanz und das Volumen an Wasser betrug 500 ml bei Berücksichtigung der im Boden enthaltenen Restfeuchte. Die Schütteldauer war 24h über Kopf in 1 Liter Glasflaschen mit Schliffstopfen im Dunkeln.

Der fest-flüssig Trennschritt erfolgte durch Zentrifugation (30 min bei 20.000 x g) in Edelstahlgefäßen und anschließender Filtration < 0,45 µm (Glasfaserfilter, MN-GF 5). Nach



Bestimmung der Trübung wurden Aliquote der Eluate am gleichen Tag 3 x mit n-Hexan extrahiert. Es erfolgte keine Lagerung der wässrigen Eluate.

Die vereinigten n-Hexan Extrakte wurden über Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> getrocknet und bis zur Analyse bei 4°C im Dunkeln gelagert.

Zusätzlich zur Elution gemäß DIN 19527 wurden alle Bodenmischungen in 3-fach Replikaten einer **Statischen Elution gemäß DIN Dokument NA 119-01-02-05 UA N 698** unterzogen. Dazu wurden 250 g Boden (TS) in ein 1000 ml Becherglas eingewogen und 500 ml Wasser unter Berücksichtigung der Bodenrestfeuchte hinzugefügt. Das Gemisch wurde mit einem Löffel mehrfach umgerührt und mit Parafilm abgedeckt im Dunkeln bei 20°C gelagert. Abends, am Morgen des folgenden Tages und 30 min vor der fest-flüssig Trennung wurde das Gemisch mit dem Löffel erneut umgerührt. Nach 24h wurde die überstehende Lösung dekantiert und dem oben beschriebenen fest-flüssig Trennschritt analog unterworfen. Die Eluate wurden nicht gelagert und nach Bestimmung der Trübung am gleichen Tag der flüssig / flüssig Extraktion zur Bestimmung der PAK unterzogen.

## 5 Chemische Analytik

### 5.1 Aufarbeitung wässrige Eluate

Zur Bestimmung der Gesamtgehalte werden die Toluol-Extrakte der Soxhlet Extraktion auf ein definiertes Volumen (100 ml) aufgefüllt. 30 µl bis 1000 µl, je nach Konzentration der Extrakte, werden mittels Stickstoffstrom abgeblasen und der Rückstand mit 250 µl bis 1000 µl Acetonitril aufgenommen. Die bei dieser Art der Aufarbeitung zu erwartenden Verluste an Naphthalin sind irrelevant, da in dem verwendeten Altlastboden kein Naphthalin detektiert werden konnte. Die Acetonitrillösungen wurden ohne weitere Aufarbeitung direkt mittels HPLC-Fluoreszenz gemessen.

Tabelle 2: Aufarbeitungsvolumina zur Gesamtgehalt-Bestimmung

Bodengemisch	100% Altlast	PAK 90	PAK 50	PAK 10	PAK 5	PAK 1
Volumen Toluol-Extrakt abgeblasen [µl]	25	25	50	50	100	1000
Volumen Acetonitril (Aufnehmen) [µl]	1000	1000	1000	250	250	250

Zur Bestimmung der in den wässrigen Eluaten enthaltenen PAK wurden die vereinigten n-Hexan Extrakte komplett im Stickstoffstrom abgeblasen und in 250 µl bis 1000 µl Acetonitril aufgenommen. Die Acetonitrillösungen wurden ohne weitere Aufarbeitung direkt mittels HPLC-Fluoreszenz gemessen.

Tabelle 3: Aufarbeitungsvolumina zur PAK-Bestimmung im wässrigen Eluat

Bodengemisch	PAK 90	PAK 50	PAK 10	PAK 5	PAK 1
Volumen Eluat (DIN 19527) für flüssig / flüssig - Extraktion [ml]	87-142	270-347	272-435	265-411	280-419
Volumen Acetonitril (Aufnehmen) [µl]	1000	1000	1000	250, 1000	250
Volumen Eluat (Statisch) für flüssig / flüssig - Extraktion [ml]	320	320	400-410	342	152-286
Volumen Acetonitril (Aufnehmen) [µl]	1000	1000	1000	1000	250

## 5.2 HPLC - Analysenmethode

Die chemische Analytik auf PAK erfolgte mittels HPLC-Fluoreszenzdetektion. Die folgenden Geräte / Einstellungen wurden verwendet:

HPLC                                Dionex Ultimate 3000  
 Detektor                            Dionex RF 2000  
 Säulenofen                        40°C

Methode und Gradient:

Trennsäule	Fließmittel		Flow rate [mL/min]	Gradient	
	A	B		Zeit [min]	% B
MZ PAH, C18 (250 x 3,0mm, 5 µm)	Wasser	Methanol / Acetonitril 4:1	0,5	0,0	58
				5,0	58
				38,5	100
				51,0	100
				53,0	58

Detektion:

Zeit [min]	0	16	22,5	28
Eingestrahlt [nm]	275	235	260	250
Detektion [nm]	350	430	420	460

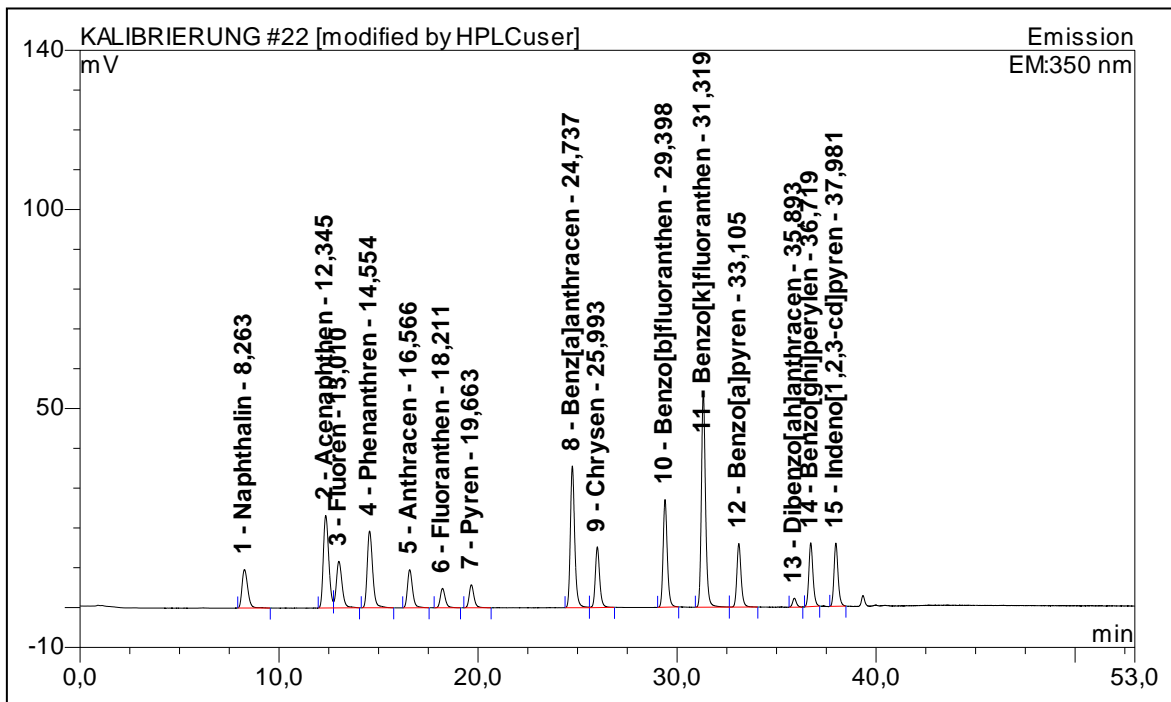


Abbildung 2: Beispielchromatogramm PAK Mix 280 ng/ml

Für die Kalibrierung wurden 10 verschiedene Konzentrationen aus einem Gemisch von 15 EPA-PAKs hergestellt und gemessen. Die folgenden Konzentrationen wurden für die Kalibrierung verwendet: 5; 60; 115; 170; 225; 280; 335; 390; 445; 500, jeweils in ng/ml.

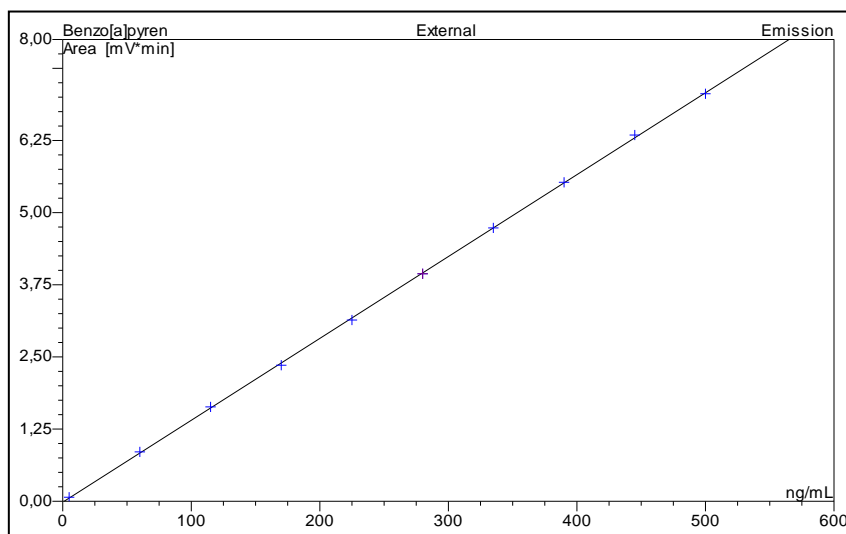


Abbildung 3: Beispiel Kalibrationskurve für Benzo[a]pyren

Mittels der Auswertesoftware SQS 2010 (Software zur statistischen Qualitätskontrolle analytischer Daten, Version 1.45) wurden anhand der Kalibrierwerte die Nachweis- und Bestimmungsgrenzen (in ng/ml) gemäß DIN 32 645 berechnet. Für die Berechnung wurden nur Kalibrierwerte berücksichtigt, die oberhalb der berechneten BG lagen. In Tabelle 4 sind außerdem die BG (in ng/l) berechnet, die sich aus der unterschiedlichen Aufarbeitung der Eluate ergeben. Die Werte für die Statische Elution liegen in der gleichen Größenordnung.

Tabelle 4: Nachweis- und Bestimmungsgrenzen PAK im ACN-Extrakt und Eluat nach DIN 19527

Substanz	Bestimmungsgrenze lt. DIN 32 645 [ng/ml]	Nachweisgrenze [ng/ml]	Max. Bestimmungsgrenzen im Eluat in ng/L unter Berücksichtigung der jew. Aufarbeitung				
			PAK 1	PAK 5	PAK 10	PAK 50	PAK 90
Naphtalin	15,01	3,05	13,4	45,2	55,2	55,6	172,5
Acenaphthen	16,87	3,44	15,1	50,8	62,0	62,5	193,9
Fluoren	24,55	5,04	21,9	73,9	90,3	90,9	282,2
Phenanthren	14,66	2,98	13,1	44,2	53,9	54,3	168,5
Anthracen	21,46	4,43	19,2	64,6	78,9	79,5	246,7
Fluoranthren	21,59	4,42	19,3	65,0	79,4	80,0	248,2
Pyren	14,32	2,91	12,8	43,1	52,6	53,0	164,6
Benz[a]anthracen	10,53	2,13	9,4	31,7	38,7	39,0	121,0
Chrysen	26,79	5,51	23,9	80,7	98,5	99,2	307,9
Benzo(b)fluoranthren	25,66	5,27	22,9	77,3	94,3	95,0	294,9
Benzo(k)fluoranthren	10,29	2,08	9,2	31,0	37,8	38,1	118,3
Benzo[a]pyren	24,34	4,99	21,7	73,3	89,5	90,1	279,8
Dibenzo[ah]anthracen	86,63	19,14	77,3	260,9	318,5	320,9	995,7
Benzo[ghi]perylen	27,67	5,69	24,7	83,3	101,7	102,5	318,0
Indeno[1,2,3-cd]pyren	21,13	4,32	18,9	63,6	77,7	78,3	242,9

## 6 Ergebnisse

### 6.1 PAK-Gesamtgehalte der Bodenmischungen

Die Tabelle 5 zeigt die mittlere Konzentration an PAK im Original-Altlastboden (< 2mm) und den hergestellten Mischungen. Die angegebenen Daten sind Mittelwerte aus 3-fach (original) bzw 5-fach Bestimmung (Mischungen).

Tabelle 5: Konzentration der PAK in den Testböden

Bodenmischung	Original	PAK90	PAK50	PAK10	PAK5	PAK1
Substanzname	PAK Konzentration in mg / kg TS			PAK Konzentration in µg / kg TS		
Naphthalin	< NG	< NG	< NG	< NG	< NG	< NG
Acenaphthen	3,5	1,1	1,3	77	142	45
Fluoren	1,4	2,9	2,3	266	179	28
Phenanthren	35,0	33,1	21,0	2393	1554	271
Anthracen	8,0	4,8	6,2	802	494	70
Fluoranthen	88,6	65,3	46,2	7519	4074	778
Pyren	69,2	55,5	38,1	6377	3412	694
Benz[a]anthracen	50,0	32,6	24,9	4421	2293	440
Chrysen	50,2	37,9	29,9	5328	2747	514
Benzo[b]fluoranthen	85,0	54,8	44,3	8032	4170	834
Benzo[k]fluoranthen	24,4	15,9	12,2	2222	1161	236
Benzo[a]pyren	51,7	27,2	24,9	4528	2373	482
Benzo[ghi]perylen	65,5	29,2	31,9	5710	2960	629
Indeno[1,2,3-cd]pyren	46,3	31,4	26,5	4670	2449	527
Summe 14 PAK in mg/kg	578,8	391,8	309,6	52,3	28,0	5,5

Aufgrund der für die Messung notwendigen Verdünnung der Proben, um Matrixeinflüsse zu minimieren, lagen die Messwerte für Fluoren bei allen Bögen unterhalb der BG (kursiv in Tabelle 5). Acenaphthen lag bei PAK 5, PAK 10, PAK 50 und PAK 90 jeweils unterhalb der BG. In allen Fällen wurden aber die NG überschritten, so dass dennoch Werte angegeben werden können. Bei der Substanz Dibenz[ah]anthracen trat bei der Analytik ein Problem auf, das im Rahmen des Projekts nicht gelöst werden konnte. Daher fällt sie aus der Auswertung heraus.

Zur Beurteilung der Homogenität der Testböden sind in Tabelle 6 die Variationskoeffizienten der in Tabelle 5 angegebenen Mittelwerte aufgeführt. Wie erwartet, treten die höchsten VC bei Boden PAK 1 auf. Allerdings ist auch der Original-Altlastboden nicht sehr homogen, was sich auch bei PAK 90 widerspiegelt. Im Substanzvergleich treten die höchsten Abweichungen bei den kleineren PAK Acenaphthen, Fluoren, Phenanthren und Anthracen auf, die auch in den geringsten Konzentrationen in den Böden gefunden werden, teilweise – wie oben angegeben – auch unterhalb der Bestimmungsgrenze. Insgesamt ist die Homogenität aber akzeptabel und es muss auch berücksichtigt werden, dass die Probenmenge für die Elution um den Faktor 12,5 höher war als bei der Bestimmung der Gesamtgehalte.

Tabelle 6: Variationskoeffizienten der PAK-Bestimmung

Bodenmischung	Original	PAK90	PAK50	PAK10	PAK5	PAK1
Substanzname	Variationskoeffizient in %					
Naphthalin						
Acenaphthen	45,8	44,9	10,7	49,6	42,3	79,5
Fluoren	25,1	13,9	7,2	15,4	13,5	31,0
Phenanthren	6,9	11,0	8,4	16,7	8,9	33,9
Anthracen	22,0	22,5	8,2	10,6	8,0	31,3
Fluoranthren	3,9	4,1	4,6	6,5	4,8	15,8
Pyren	3,9	4,7	2,2	5,0	3,7	13,7
Benz[a]anthracen	3,0	4,4	3,6	5,1	4,9	11,5
Chrysen	5,8	14,6	3,3	4,9	4,2	11,1
Benzo[b]fluoranthren	3,1	4,2	3,1	5,9	4,8	8,6
Benzo[k]fluoranthren	2,8	3,4	2,9	5,7	4,6	9,4
Benzo[a]pyren	2,0	3,7	3,2	5,8	4,7	9,0
Benzo[ghi]perylen	3,5	3,3	3,1	7,8	7,3	8,1
Indeno[1,2,3-cd]pyren	18,2	10,4	6,8	10,7	5,1	9,6

## 6.2 Trübungsmessung

Die Ergebnisse der Trübungsmessung sind in Tabelle 7 aufgeführt. Alle Eluate, mit einer Ausnahme, halten den Triggerwert von 20 FNU sicher ein. Unterschiede zwischen Eluaten nach DIN 19527 und Statischer Elution sind nicht signifikant. Insgesamt scheint die Trübung bei den Eluaten der Statischen Elution marginal geringer zu sein.

Tabelle 7: Ergebnisse der Trübungsmessung im Eluat nach DIN 19527 und nach Statischer Elution

Replikat	Eluat gemäß DIN 19527 [FNU]					Eluat Statische Elution [FNU]				
	PAK 1	PAK 5	PAK 10	PAK 50	PAK 90	PAK 1	PAK 5	PAK 10	PAK 50	PAK 90
1	14,4	2,2	1,1	1,5	6,1	9,2	1,1	0,5	0,9	0,9
2	11,2	2,2	1,1	1,3	6,1	10,6	1,2	0,7	0,8	0,8
3	20,4	2,3	1,1	1,5	6,0	10,9	1,6	0,7	0,8	0,8
4	10,2	2,7	1,0	1,3	6,9					
5	10,6	1,6	1,0	1,3	3,7					
6	8,7	2,7	1,2	2,3	3,9					

## 6.3 Ergebnisse der Elutionsversuche

In den folgenden Tabellen werden die gemessenen PAK-Konzentrationen der wässrigen Eluate nach DIN 19527 aufgelistet. Werte unterhalb der Bestimmungsgrenze aber oberhalb der Nachweisgrenze werden angegeben und in der Tabelle grau unterlegt. Werte unterhalb der Nachweisgrenze werden mit < NG bezeichnet.

Tabelle 8: Ergebnisse der Eluatanalysen nach DIN 19527 für das Gemisch PAK 1

PAK 1 Eluatgehalte in ng/L	Elution I	Elution II	Elution III	Elution IV	Elution V	Elution VI*
Naphthalin	< NG	< NG	< NG	< NG	< NG	< NG
Acenaphthen	30,2	16,8	16,2	13,6	< NG	< NG
Fluoren	5,4	5,0	4,5	5,2	7,7	3,6
Phenanthren	8,9	6,1	7,6	6,7	23,5	6,1
Anthracen	6,1	5,6	5,9	6,1	< NG	< NG
Fluoranthen	23,7	26,1	24,9	29,1	32,9	6,8
Pyren	29,3	25,7	27,5	28,0	39,2	7,8
Benz[a]anthracen	38,4	36,2	36,0	38,0	21,0	4,3
Chrysen	56,6	53,8	52,7	56,2	27,2	2,8
Benzo[b]fluoranthen	170,8	162,9	157,7	171,6	122,4	33,7
Benzo[k]fluoranthen	38,5	36,9	35,5	38,5	29,5	8,8
Benzo[a]pyren	82,6	77,4	74,9	81,7	44,4	12,3
Benzo[ghi]perylen	182,5	168,0	159,0	181,5	90,4	23,7
Indeno[1,2,3-cd]pyren	130,2	124,4	119,0	102,3	74,3	16,2

\* bei Elution VI wurde ein Fehler bei der Aufarbeitung der Probe gemacht. Eine Wiederholung der Analyse war nicht möglich. Die ermittelten Daten sind für alle PAK etwa um den Faktor 4 niedriger, als bei den anderen Eluat.

Tabelle 9: Ergebnisse der Eluatanalysen nach DIN 19527 für das Gemisch PAK 5

PAK 5 Eluatgehalte in ng/L	Elution I	Elution II	Elution III	Elution IV	Elution V	Elution VI
Naphthalin	< NG	< NG	< NG	< NG	< NG	< NG
Acenaphthen	28,2	14,3	21,2	23,2	23,5	70,5
Fluoren	29,0	26,7	28,7	21,4	19,6	9,2
Phenanthren	43,5	42,4	44,5	36,8	35,7	36,1
Anthracen	20,3	27,3	28,8	23,3	22,6	5,2
Fluoranthen	107,3	122,9	122,1	99,7	91,4	88,5
Pyren	106,9	116,0	115,1	94,8	81,6	108,8
Benz[a]anthracen	100,6	109,0	110,0	89,8	67,7	86,7
Chrysen	150,2	162,0	164,8	134,9	104,5	89,6
Benzo[b]fluoranthen	385,0	405,3	414,9	336,2	242,8	311,0
Benzo[k]fluoranthen	92,2	96,9	98,9	80,5	60,3	77,3
Benzo[a]pyren	196,0	211,4	211,3	173,0	127,6	126,4
Benzo[ghi]perylen	402,5	412,4	424,7	353,6	256,0	308,3
Indeno[1,2,3-cd]pyren	326,8	477,6	272,4	237,3	130,5	266,9

Tabelle 10: Ergebnisse der Eluatanalysen nach DIN 19527 für das Gemisch PAK 10

PAK 10 Eluatgehalte in ng/L	Elution I	Elution II	Elution III	Elution IV	Elution V	Elution VI
Naphthalin	< NG	< NG	< NG	< NG	< NG	< NG
Acenaphthen	124,0	245,4	289,2	117,4	452,2	281,7
Fluoren	51,8	28,1	35,6	30,1	52,2	36,9
Phenanthren	49,7	64,5	75,5	50,2	97,1	285,1
Anthracen	42,6	31,5	25,4	28,0	30,6	39,3
Fluoranthren	235,2	247,5	263,3	249,8	297,5	589,2
Pyren	247,7	253,6	272,8	254,4	292,0	1297,6
Benz[a]anthracen	391,1	317,7	331,5	315,8	318,1	377,1
Chrysen	541,8	470,1	480,8	466,3	449,1	380,3
Benzo[b]fluoranthren	1450,6	1334,2	1361,2	1305,5	1263,9	1201,8
Benzo[k]fluoranthren	354,0	310,3	322,4	310,1	299,6	302,8
Benzo[a]pyren	741,7	674,2	687,3	655,8	644,1	497,9
Benzo[ghi]perylen	1477,6	1490,5	1491,2	1479,3	1386,3	1187,8
Indeno[1,2,3-cd]pyren	1116,8	969,5	1144,4	1056,3	1074,0	757,0

Tabelle 11: Ergebnisse der Eluatanalysen nach DIN 19527 für das Gemisch PAK 50

PAK 50 Eluatgehalte in ng/L	Elution I	Elution II	Elution III	Elution IV	Elution V	Elution VI
Naphthalin	< NG	< NG	< NG	< NG	< NG	< NG
Acenaphthen	149,7	86,5	92,5	60,5	63,1	< NG
Fluoren	57,5	53,9	59,7	55,7	58,9	107,6
Phenanthren	58,5	68,0	85,4	70,6	85,2	217,1
Anthracen	25,1	30,3	43,4	38,2	33,7	25,4
Fluoranthren	269,3	340,3	378,5	321,4	336,5	626,8
Pyren	296,2	342,9	380,3	332,1	338,8	745,1
Benz[a]anthracen	469,0	453,3	501,1	420,9	415,7	594,9
Chrysen	659,3	630,7	700,7	608,1	574,0	716,0
Benzo[b]fluoranthren	1772,4	1719,6	1858,9	1639,9	1467,7	2450,1
Benzo[k]fluoranthren	431,0	414,5	448,7	398,7	355,1	609,6
Benzo[a]pyren	882,9	864,3	953,8	830,0	748,1	1041,6
Benzo[ghi]perylen	1768,2	1764,6	1891,4	1863,1	1385,5	1386,7
Indeno[1,2,3-cd]pyren	1434,4	1348,8	1462,4	1376,3	905,5	1237,7



Tabelle 12: Ergebnisse der Eluatanalysen nach DIN 19527 für das Gemisch PAK 90

PAK 90 Eluatgehalte in ng/L	Elution I	Elution II	Elution III	Elution IV	Elution V	Elution VI
Naphthalin	< NG	< NG	< NG	< NG	< NG	< NG
Acenaphthen	639,2	1067,5	283,1	428,2	< NG	< NG
Fluoren	193,5	217,8	205,5	213,8	52,6	47,6
Phenanthren	172,1	166,1	178,9	202,7	197,0	39,8
Anthracen	173,3	164,9	187,3	193,9	< NG	< NG
Fluoranthen	1592,9	1631,5	1631,6	1899,4	1355,9	1288,6
Pyren	1734,1	1773,4	1773,6	2057,8	3105,9	2289,5
Benz[a]anthracen	2932,7	2967,2	2948,5	3395,6	2490,7	2942,7
Chrysen	3938,6	3995,9	4008,2	4601,7	2803,0	3297,2
Benzo[b]fluoranthen	10756,6	10841,5	10905,0	11768,3	9198,9	11158,4
Benzo[k]fluoranthen	2594,7	2617,5	2654,2	3019,9	2340,2	2806,8
Benzo[a]pyren	5619,4	5565,6	5627,1	6183,3	4095,3	4842,3
Benzo[ghi]perylen	10683,6	10580,8	10990,6	12206,8	5380,7	6344,3
Indeno[1,2,3-cd]pyren	8226,1	8879,2	8846,8	10036,0	4177,1	5084,5

In den folgenden Tabellen werden die gemessenen PAK-Konzentrationen der wässrigen Eluate gemäß Statischer Elution nach DIN Dokument NA 119-01-02-05 UA N 698 gelistet. Werte unterhalb der Bestimmungsgrenze aber oberhalb der Nachweisgrenze werden angegeben und in der Tabelle grau unterlegt. Werte unterhalb der Nachweisgrenze werden mit < NG bezeichnet.

Tabelle 13: Ergebnisse der Eluatanalysen nach DIN Dokument NA 119-01-02-05 UA N 698 für das Gemisch PAK 1 und PAK 5

PAK 1 und PAK 5 Eluatgehalte in ng/L	PAK 1 Elution I	PAK 1 Elution II	PAK 1 Elution III	PAK 5 Elution I	PAK 5 Elution II	PAK 5 Elution III
Naphthalin	< NG	< NG	< NG	< NG	< NG	< NG
Acenaphthen	< NG	< NG	< NG	107,8	41,5	52,9
Fluoren	13,4	12,2	18,6	12,4	14,4	14,9
Phenanthren	19,3	25,4	27,6	45,6	36,4	42,9
Anthracen	< NG	< NG	< NG	7,5	3,5	6,8
Fluoranthen	18,7	16,0	19,2	81,9	69,7	85,6
Pyren	13,6	9,8	10,6	64,6	57,7	69,1
Benz[a]anthracen	< NG	< NG	< NG	24,5	21,8	26,6
Chrysen	< NG	< NG	< NG	36,3	33,1	37,0
Benzo[b]fluoranthen	12,5	12,5	11,6	47,3	50,2	54,9
Benzo[k]fluoranthen	4,2	5,1	4,7	14,9	15,8	17,1
Benzo[a]pyren	4,7	4,0	3,5	22,5	22,0	26,3
Benzo[ghi]perylen	< NG	< NG	< NG	58,3	63,3	61,4
Indeno[1,2,3-cd]pyren	< NG	< NG	< NG	23,3	22,2	27,3

Tabelle 14: Ergebnisse der Eluatanalysen nach DIN Dokument NA 119-01-02-05 UA N 698 für das Gemisch PAK 10 und PAK 50

PAK 10 und PAK 50 Eluatgehalte in ng/L	PAK 10 Elution I	PAK 10 Elution II	PAK 10 Elution III	PAK 50 Elution I	PAK 50 Elution II	PAK 50 Elution III
Naphthalin	< NG	< NG	< NG	< NG	< NG	< NG
Acenaphthen	105,0	72,0	79,1	< NG	< NG	< NG
Fluoren	14,1	16,6	19,7	39,5	39,4	38,6
Phenanthren	50,4	57,8	62,6	134,7	135,3	136,6
Anthracen	7,7	12,2	9,8	< NG	< NG	11,4
Fluoranthren	124,1	135,1	136,0	212,4	212,6	240,5
Pyren	107,8	123,0	120,7	219,5	215,0	248,4
Benz[a]anthracen	47,8	59,3	57,1	108,0	129,6	151,7
Chrysen	69,8	88,1	82,5	120,0	140,9	133,0
Benzo[b]fluoranthren	112,6	155,1	150,9	405,6	392,1	494,7
Benzo[k]fluoranthren	31,1	41,5	40,6	108,4	108,7	134,7
Benzo[a]pyren	58,1	66,2	66,5	163,6	181,1	234,9
Benzo[ghi]perylen	121,1	163,3	163,6	226,9	219,6	274,7
Indeno[1,2,3-cd]pyren	78,2	109,2	95,5	164,6	204,6	214,5

Tabelle 15: Ergebnisse der Eluatanalysen nach DIN Dokument NA 119-01-02-05 UA N 698 für das Gemisch PAK 90

PAK 90 Eluatgehalte in ng/L	PAK 90 Elution I	PAK 90 Elution II	PAK 90 Elution III			
Naphthalin	< NG	< NG	< NG			
Acenaphthen	< NG	< NG	< NG			
Fluoren	57,1	41,8	29,0			
Phenanthren	140,4	113,7	119,5			
Anthracen	20,5	16,0	21,0			
Fluoranthren	726,8	702,8	674,2			
Pyren	931,8	901,9	866,5			
Benz[a]anthracen	1033,4	1035,5	991,1			
Chrysen	1253,0	1078,3	1129,5			
Benzo[b]fluoranthren	3787,0	3815,9	3617,5			
Benzo[k]fluoranthren	983,3	975,0	924,7			
Benzo[a]pyren	1719,7	1715,4	1623,6			
Benzo[ghi]perylen	1874,4	1829,2	1831,3			
Indeno[1,2,3-cd]pyren	1462,5	1697,9	1465,7			

## 6.4 Vergleich der Elutionsverfahren

Für einen ersten Vergleich der Verfahren wurden die Summen der jeweils eluierten PAK beider Verfahren für alle Böden gegenübergestellt. Um eine möglichst breite Datenbasis zu haben, wurden dafür auch die Daten einbezogen, die in den in Kapitel 6.3 gezeigten Tabellen grau unterlegt sind. Dabei ergibt sich das folgende Bild:

Eluatkonzentration ng/L	PAK1	PAK5	PAK10	PAK50	PAK90
Summe PAK Elution nach DIN 19527	708	1804	6709	8298	46919
Summe PAK Statische Elution	89	507	1037	2066	13736

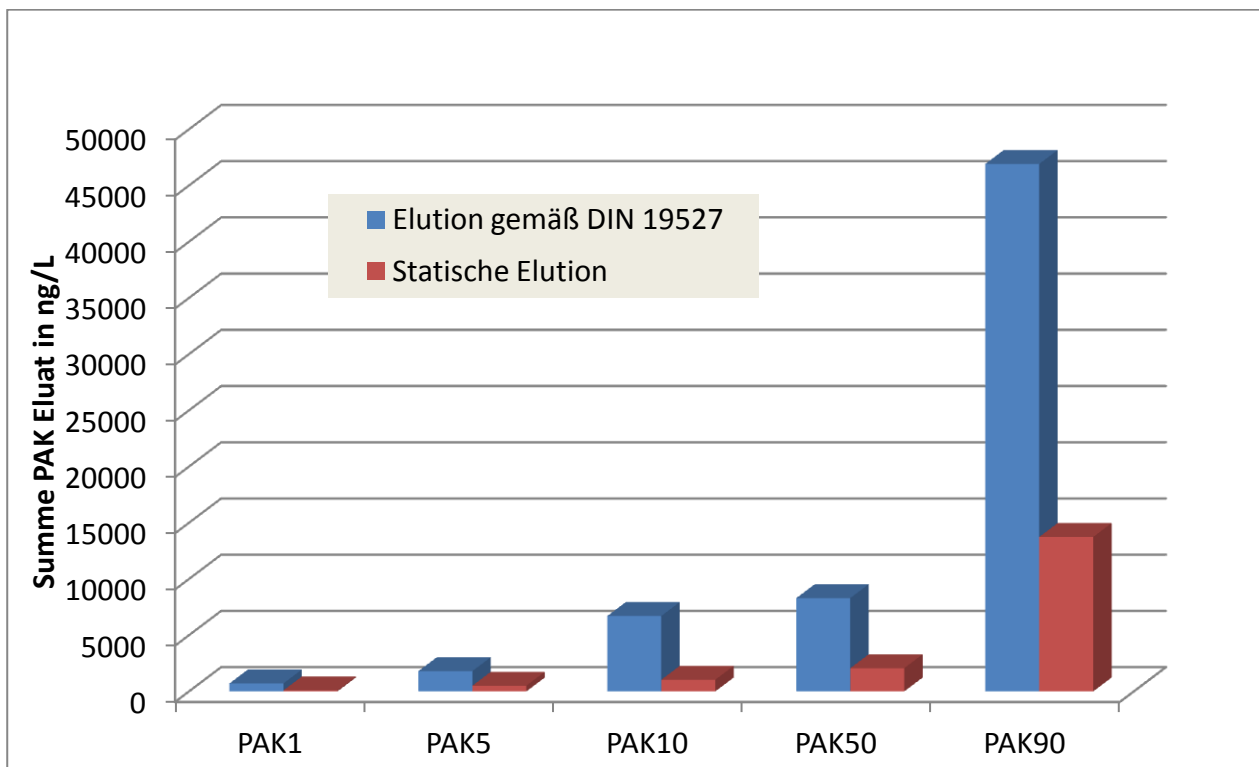


Abbildung 4: Vergleich PAK-Konzentrationen im Eluat nach DIN 19527 und im Eluat der statischen Elution

Die Abbildung zeigt deutlich, dass bei der Statischen Elution signifikant geringere Mengen PAK eluiert werden. Auch wenn viele der gemessenen Werte unterhalb der Bestimmungsgrenze liegen, ist dies ein klarer Trend bei dem verwendeten Material.

## 7 Ableitung der Konzentrationsabhängigen Messunsicherheit

Siehe Anlage A:

S. Uhlig, H. Baldauf (QuoData GmbH)

Bericht zur Ableitung der konzentrationsabhängigen Messunsicherheit bei Bodenelutionsverfahren

## 8 Literatur

Wagner, R., Schatten, R., Terytze, K., Hund-Rinke, K., Vogel, I.; Beurteilung der Wirkung der bioverfügbaren Anteile von MKW und PAK von Altlastenflächen mit Hilfe Ökotoxikologischer Testverfahren; Altlastenspektrum (19) 02/2012, S.62-70

Bernhardt, C.; Erprobung und Vergleich der 3-Phasen-Extraktion - Bewertung belasteter Flächen auf Basis der Verfügbarkeit von Kontaminanten; Dissertation FU Berlin, Fachbereich Geowissenschaften, 2013

DIN 19527, Elution von Feststoffen — Schüttelverfahren zur Untersuchung des Elutionsverhaltens von organischen Stoffen mit einem Wasser/Feststoff-Verhältnis von 2 l/kg

DIN Dokument NA 119-01-02-05 UA N 698; Elution von Feststoffen – Statisches Elutionsverfahren zur Untersuchung des Elutionsverhaltens von anorganischen und organischen Stoffen bei einem Wasser/Feststoff-Verhältnis von 2 l/kg; DIN, April 2013