

TEXTE

77/2013

Evaluierung von Elutionsmethoden –

Durchführung von
Robustheitsuntersuchungen zur
Validierung von E DIN 19527 für
ausgewählte Böden und
Bodenmaterialien mit prioritären
organischen Schadstoffen

UMWELTFORSCHUNGSPLAN DES
BUNDESMINISTERIUMS FÜR UMWELT,
NATURSCHUTZ UND REAKTORSICHERHEIT

Forschungskennzahl 3709 74 223
UBA-FB 001540

**Evaluierung von Elutionsmethoden -
Durchführung von
Robustheitsuntersuchungen zur
Validierung von E DIN 19527 für
ausgewählte Böden und
Bodenmaterialien mit prioritären
organischen Schadstoffen**

von

Dr. Wolfgang Berger, Dr. Ute Kalbe, Dr. Oliver Krüger
BAM Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung

Dr. Dieter Hennecke, Dr. Werner Kördel

**Fraunhofer Institut für Molekularbiologie und Angewandte
Ökologie**

Im Auftrag des Umweltbundesamtes

UMWELTBUNDESAMT

Diese Publikation ist ausschließlich als Download unter <http://www.uba.de/uba-info-medien/4569.html> verfügbar.

Die in der Studie geäußerten Ansichten und Meinungen müssen nicht mit denen des Herausgebers übereinstimmen.

ISSN 1862-4804

Durchführung der Studie: BAM Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung
Unter den Eichen 87
12205 Berlin

Abschlussdatum: Juni 2011

Herausgeber: Umweltbundesamt
Wörlitzer Platz 1
06844 Dessau-Roßlau
Tel.: 0340/2103-0
Telefax: 0340/2103 2285
E-Mail: info@umweltbundesamt.de
Internet: <http://www.umweltbundesamt.de>
<http://fuer-mensch-und-umwelt.de/>

Redaktion: Fachgebiet II 2.6 Maßnahmen des Bodenschutzes
Prof. Dr. Dr. Konstantin Terytze

Dessau-Roßlau, August 2013

Berichts-Kennblatt

Berichtsart: Abschlussbericht	
Titel des Berichts Evaluierung von Elutionsmethoden – Durchführung von Robustheitsuntersuchungen zur Validierung von E DIN 19527 für ausgewählte Böden und Bodenmaterialien mit prioritären organischen Schadstoffen	Abschlussdatum des Vorhabens 06/2011
	Veröffentlichungsdatum 09/2011
Autor(en), Name(n), Vorname(n) Dr. Berger, Wolfgang; Dr. Kalbe, Ute; Dr. Krüger, Oliver (BAM) Dr. Hennecke, Dieter; Dr. Kördel, Werner (Fraunhofer IME-AE)	UFOPLAN –Nr. 3709 74 223
Durchführende Institutionen (Name, Anschrift) BAM Bundesanstalt für Materialforschung und –prüfung Unter den Eichen 87, 12205 Berlin In Kooperation mit Fraunhofer Institut für Molekularbiologie und Angewandte Oekologie (IME-AE), Auf dem Aberg 1, 57392 Schmallenberg	Seitenzahl 124 Bericht: 82, Anhang: 42
	Literaturangaben 27
Fördernde Institution (Name, Anschrift) Bundesministerium für Umwelt, Naturschutz und Reaktorsicherheit (BMU) / Umweltbundesamt	Tabellen Bericht: 15 Anhang: 29
	Abbildungen Bericht: 55, Anhang: 23
Zusätzliche Angaben	
<p>Kurzfassung</p> <p>Im Rahmen des Vorhabens wurden Untersuchungen zur Robustheit des Schüttelverfahrens nach E DIN 19527 als erste Phase der Validierung dieser Norm durchgeführt. Für die Untersuchungen wurden homogene Testmaterialien unter Verwendung von Referenzböden und realen Altlastböden mit PAK-, MKW-, PCB- und Phenol-Belastungen definierter Konzentrationsniveaus hergestellt. Die Untersuchungen zur Robustheit des Schüttelverfahrens mit einem Wasser-/Feststoffverhältnis von 2 l/kg beinhalteten Experimente zur Ermittlung des Einflusses der Umdrehungszahl des Überkopfschüttlers und der Schüttelzeit und von Zentrifugationsdauer und -intensität auf Trübung, DOC und Schadstoffkonzentration sowie der Druckfiltration auf die Trübung der Eluate. Daneben wurden ausgewählte Versuche zur Ermittlung des Einflusses von gelöstem organischem Kohlenstoff als Komplexbildner auf das Elutionsverhalten der Schadstoffe durchgeführt.</p> <p>Die Robustheitsuntersuchungen haben gezeigt, dass es bei Einhaltung der Vorgaben der Eluatherstellung nach E DIN 19527 möglich ist, reproduzierbare Ergebnisse bei der Elution von Böden, die mit organischen Schadstoffen belastet sind, zu erzielen. Bei den schwerer löslichen organischen Schadstoffen ist die Trennung der festen von der flüssigen Phase der entscheidende Schritt der Eluatherstellung, da diese Stoffe häufig partikulär gebunden sind. Damit nimmt die Zentrifugation des Eluats die entscheidende Stellung ein. Bei normgerechtem Vorgehen sind vergleichbare Ergebnisse mit Zentrifugen unterschiedlicher Beschleunigungen zu erzielen. Bei unzulässiger Verkürzung der Zentrifugationszeit sind zu hohe Trübungen in Folge ungenügender Abscheidung der festen Phase durch die Druckfiltration nicht mehr zu vermindern. Die Kombination der normgerechten Zentrifugation mit der Druckfiltration führte zumeist zu Trübungen unter den im Normentwurf geforderten 20 FNU. Die Ergebnisse des Laborvergleichs unter Beteiligung von fünf Laboren erbrachten sehr gute bis gute Wiederhol- und Vergleichsstandardabweichungen für die Elution der PAK-, PCB- und Phenolböden. Für die MKW-Böden sind sie noch akzeptabel (Auswertung nach DIN 38402-45 bzw. DIN ISO 5725-2).</p> <p>Die Methode der Herstellung des wässrigen Eluats ist für Böden mit den untersuchten organischen Schadstoffen bzw. anderen Stoffen mit ähnlichen Eigenschaften geeignet.</p> <p>Für die zweite Phase der Validierung von E DIN 19527 werden Ringversuche durchgeführt, mit denen die relevanten Verfahrenskenndaten ermittelt werden sollen (UFOPLAN-FKZ 3710 74 208).</p>	
Schlagwörter: Kontaminierter Boden, PAK, PCB, MKW, Phenole, Elutionsverfahren, Schütteltests, Robustheitsuntersuchungen, Standardisierung, Validierung, Laborvergleich	

Report Cover Sheet

Type of Report: Final Report	
Report Title Evaluation of leaching procedures – Ruggedness investigations prior validation of the standard draft E DIN 19527 considering selected soils and soil materials contaminated with regulated organic pollutants	Report Date 06/2011
	Publication Date 09/2011
Autor(s), Name(s), First Name(s) Dr. Berger, Wolfgang; Dr. Kalbe, Ute; Dr. Krüger, Oliver (BAM) Dr. Hennecke, Dieter; Dr. Kördel, Werner (Fraunhofer IME-AE)	UFOPLAN – Ref. No. 3709 74 223
Performing Organisation (Name, Address) BAM Federal Institute for Materials Research and Testing Unter den Eichen 87, 12205 Berlin In co-operation with Fraunhofer Institute for Molecular Biology and Applied Ecology PO Box 12 60, 57377 Schmallenberg	No. of Pages 124 Report: 82, Appendix: 42
	No. of References 27
Funding Agency (Name, Address) Federal Ministry for the Environment, Nature Conservation and Nuclear Safety (BMU) / Federal Environmental Agency	No. of Tables Report: 15 Appendix: 29
	No. of Figures Report: 55 Appendix: 23
Supplementary notes	
<p>Abstract</p> <p>Ruggedness tests were carried out in the framework of the project as a first phase of the validation of the drafted leaching procedure E DIN 19527 (batch test for organics at a liquid to solid ratio of 2 L/kg). Homogenized test materials containing defined pollutant concentrations (PAH, TPH, PCB, and non-halogenated phenols) were processed by mixing of contaminated soils and non-contaminated reference soils representing specific soil types.</p> <p>The ruggedness tests included experiments to check the possible influence of agitation frequency, agitation duration, centrifugation time and acceleration on the turbidity and the contaminant concentration in the eluates. Furthermore, the effect of pressure filtration on the turbidity was studied. Additional experiments were conducted to determine the influence of DOC as complexing agent on the contaminant concentration in the eluates. The results of the ruggedness tests indicate that reproducible results can be achieved if the instructions given by E DIN 19527 are strictly kept. The defined separation of the solid phase - particularly the centrifugation – was identified as the crucial step in the case of contaminants of low water solubility. Different centrifugation accelerations may be applied, as long as the centrifugation time is adjusted accordingly. Reduction of the centrifugation time at same acceleration results in higher turbidity which cannot be compensated by the subsequent pressure filtration. The combination of centrifugation and pressure filtration according to the standard draft led to the required turbidity below 20 FNU in the majority of cases.</p> <p>Results of a round robin test with five participating laboratories showed sound repeatability and reproducibility standard deviations for the elution of PAH, PCB, and phenol contaminated soils (evaluation according to DIN 38402-45 and DIN SO 5725-2 respectively). The standard deviations for TPH contaminated soils are within acceptable range especially taking into account analytical uncertainty.</p> <p>The application of the leaching procedure following DIN E 19527 is feasible for soils contaminated with the tested organic pollutants or compounds with similar leaching behaviour.</p> <p>An interlaboratory comparison is being in preparation to determine the performance characteristics of this leaching procedure for organic contaminants as the final validation step in the framework of a follow-up project (UFOPLAN-Ref. No. 3710 74 208).</p>	
Keywords contaminated soil, PAH, PCB, TPH, phenols, leaching behaviour, batch test, robustness test, validation, interlaboratory comparison	

Inhaltsverzeichnis

Berichts-Kennblatt	III
Report Cover Sheet.....	IV
Inhaltsverzeichnis	V
Abbildungsverzeichnis.....	IX
Tabellenverzeichnis.....	XI
Abkürzungsverzeichnis.....	XII
Zusammenfassung	1
Summary	5
1. Einleitung und Zielstellung.....	8
2. Untersuchungsstrategie.....	9
3. Auswahl der Ausgangsmaterialien und deren Charakterisierung	10
3.1. Unbelastete Referenzböden und Bodenmaterialien	10
3.2. Altlastböden.....	11
3.2.1. PAK-haltiger Altlastboden (AB-PAK).....	11
3.2.2. MKW-haltiger Altlastboden (AB-MKW).....	13
3.2.3. PCB-haltiger Altlastboden (AB-PCB).....	13
3.2.4. Phenolhaltiger Altlastboden (AB-PH)	13
4. Herstellung der Testmaterialien.....	14
4.1. Verschneiden	14
4.2. Homogenisierung	14
4.3. Homogenitätstests.....	16
4.4. Charakterisierung der Testmaterialien	16
5. Versuche zur Robustheitsprüfung	17
5.1. Untersuchungsprogramm.....	17
5.2. Untersuchungsmethoden	18
5.2.1. Eluatherstellung.....	18
5.2.2. Analytik	18
5.2.2.1. Polycyclische Aromatische Kohlenwasserstoffe (PAK)	18
5.2.2.2. Mineralölkohlenwasserstoffe (MKW).....	19
5.2.2.3. Polychlorierte Biphenyle (PCB).....	20
5.2.2.4. Phenole	22
5.2.2.5. Begleitparameter	24
5.3. Ergebnisse der Robustheitsuntersuchungen	24
5.3.1. Elution der PAK-Testböden	24

5.3.1.1.	Elutionsstandardtest.....	24
5.3.1.2.	Einfluss der Schüttelzeit.....	26
5.3.1.3.	Einfluss der Schüttelgeschwindigkeit.....	27
5.3.1.4.	Einfluss der Zentrifugationsintensität.....	28
5.3.1.5.	Einfluss der Druckfiltration auf die Eluattrübung.....	30
5.3.1.6.	Fazit Elution PAK.....	30
5.3.2.	Elution der MKW-Testböden.....	31
5.3.2.1.	Elutionsstandardtest.....	31
5.3.2.2.	Einfluss der Schüttelzeit.....	32
5.3.2.3.	Einfluss der Schüttelgeschwindigkeit.....	33
5.3.2.4.	Einfluss der Zentrifugationsintensität.....	35
5.3.2.5.	Einfluss der Druckfiltration auf die Trübung.....	37
5.3.2.6.	Fazit Elution MKW.....	37
5.3.3.	Elution der PCB-Testböden.....	38
5.3.3.1.	Elutionsstandardtest.....	38
5.3.3.2.	Reproduzierbarkeit der Elution.....	38
5.3.3.3.	Einfluss Schüttelzeit.....	39
5.3.3.5.	Einfluss der Zentrifugationsdauer.....	41
5.3.3.6.	Einfluss der Zentrifugationsintensität.....	45
5.3.3.7.	Gelöster organischer Kohlenstoff.....	48
5.3.3.8.	Fazit Elution PCB.....	49
5.3.4.	Elution der Phenol-Testböden.....	50
5.3.4.1.	Elutionsstandardtest.....	50
5.3.4.2.	Reproduzierbarkeit der Elution.....	51
5.3.4.3.	Einfluss Schüttelzeit.....	51
5.3.4.4.	Einfluss Schüttelgeschwindigkeit.....	52
5.3.4.5.	Einfluss der Zentrifugationsdauer.....	54
5.3.4.6.	Einfluss der Zentrifugationsintensität.....	58
5.3.4.7.	Gelöster organischer Kohlenstoff.....	60
5.3.4.8.	Fazit Elution Phenole.....	61
5.3.5.	Stoffspezifische methodische Untersuchungen zur Vorbehandlung der Eluate zur Analyse.....	61
5.3.6.	Zusammenfassende Bewertung.....	62
6.	Laborvergleichsuntersuchungen.....	64
6.1.	Untersuchungsprogramm und Rahmenbedingungen.....	64
6.1.1.	Verfahrensvorgaben.....	64
6.1.2.	Datenverarbeitung und -bewertung.....	64

Ergebnisse des Laborvergleichs.....	65
6.1.3. Elution der PAK-Böden.....	65
6.1.4. Elution der MKW-Böden.....	67
6.1.5. Elution der PCB-Böden.....	72
6.1.6. Elution der Phenolböden.....	76
6.2. Bewertung der Ergebnisse.....	79
7. Schlussfolgerungen.....	80
8. Bibliographie.....	81
Anhänge	83
Anhang 1: Ergebnisse der Homogenitätstests.....	83
1.1. Homogenitätstests PAK-Testmaterialien.....	83
1.1.1. F-Test TL-PAK.....	83
1.1.2. F-Test US-PAK.....	83
1.1.3. F-Test LS-PAK.....	84
1.1.4. F-Test MS-PAK.....	84
1.2. Homogenitätstests MKW-Testmaterialien.....	85
1.2.1. F-Test TL-MKW.....	85
1.2.2. F-Test US-MKW.....	85
1.2.3. F-Test LS-MKW.....	86
1.2.4. F-Test MS-MKW.....	86
1.3. Homogenitätstests PCB-Testmaterialien.....	87
1.3.1. F-Test TL-PCB.....	87
1.3.2. F-Test US-PCB.....	87
1.3.3. F-Test LS-PCB.....	88
1.3.4. F-Test MS-PCB.....	88
1.4. Homogenitätstests Phenol-Testmaterialien.....	89
1.4.1. F-Test TL-Phenole.....	89
1.4.2. F-Test US-Phenole.....	89
1.4.3. F-Test LS-Phenole.....	90
1.4.4. F-Test MS-Phenole.....	90
Anhang 2: Ausgewählte Ergebnisse Feststoffuntersuchungen.....	91
2.1. PAK-Gehalte der Ausgangsböden.....	91
2.2. Einzelsubstanzen Testmaterialien.....	91
2.2.1. Polycyclische aromatische Kohlenwasserstoffe.....	91
2.2.2. Mineralölkohlenwasserstoffe (MKW).....	92
2.2.3. Polychlorierte Biphenyle (PCB).....	92
2.2.4. Phenole.....	92

Anhang 3: Zusammenstellung Daten Elutionstests	93
3.1. Einzeldaten Elution PAK (in µg/l)	93
3.2. Einzeldaten Elution MKW (in µg/l).....	97
3.3. Einzeldaten Elution PCB (in ng/l)	100
3.4. Einzeldaten Elution Phenole (in µg/l)	104
Anhang 4: Verfahrensvorschriften Laborvergleich	108
4.1. Verfahrensvorschrift Laborvergleich für die Herstellung der PAK-, MKW- und PCB- Eluate	108
4.2. Verfahrensvorschrift Laborvergleich für die Herstellung der Phenol-Eluate	109
Anhang 5: Weitere Ergebnisse Laborvergleich	110
5.1. Ergebnisse Laborvergleich – Auswertung nach DIN ISO 5725-2	110
5.1.1. PAK	110
5.1.2. MKW	112
5.1.3. PCB	116
5.1.4. Phenol	118
5.2. Auswertung nach DIN 38402-45 - Einzelstoffe und Begleitparameter	120
5.2.1. PAK	120
5.2.2. MKW	121
5.2.3. PCB	121
5.2.4. Phenole	122
5.3. Mandels Statistiken - Beispiel Trübung	123
5.3.1. Mandels h-Statistik Trübung vor der Druckfiltration	123
5.3.2. Mandels h-Statistik Trübung nach der Druckfiltration	124

Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1: PAK-Verteilungsmuster des Altlastbodens (AB-PAK).....	12
Abbildung 2: Homogenisierungsschema für die Herstellung des Testmaterials LS-PAK.....	15
Abbildung 3: Drehrohrprobenteiler	15
Abbildung 4: Vergleich Elution Testmaterialien – Elutionsstandardtest PAK-Einzelverbindungen und Summe PAK	25
Abbildung 5: Elution von Testmaterial PAK – Einfluss der Schüttelzeit.....	27
Abbildung 6: Elution von Testmaterial PAK – Einfluss der Schüttelgeschwindigkeit.....	28
Abbildung 7: Elution von Testmaterial PAK - Einfluss der Zentrifugationsintensität.....	29
Abbildung 8: Elution von Testmaterial PAK - Einfluss der Druckfiltration auf die Eluattrübung.....	30
Abbildung 9: Vergleich Elution Testmaterialien – Elutionsstandardtest MKW	31
Abbildung 10: Elution von Testmaterial MKW – Einfluss der Schüttelzeit	33
Abbildung 11: Elution von Testmaterial MKW – Einfluss der Schüttelgeschwindigkeit	35
Abbildung 12: Elution von Testmaterial MKW – Einfluss der Zentrifugationsintensität	36
Abbildung 13: Elution von Testmaterial MKW - Einfluss der Druckfiltration auf die Eluattrübung	37
Abbildung 14: Vergleich Elution Testmaterialien – Elutionsstandardtest PCB	38
Abbildung 15: Elution von Testmaterial PCB – Einfluss der Schüttelzeit.....	40
Abbildung 16: Elution von Testmaterial PCB – Einfluss der Schüttelgeschwindigkeit.....	41
Abbildung 17: Einfluss der Zentrifugationsdauer auf die Eluattrübung	43
Abbildung 18: Einfluss der Zentrifugationsdauer auf die PCB-Konzentration im Eluat.....	43
Abbildung 19: Einfluss der Zentrifugationsdauer auf DOC im Eluat	44
Abbildung 20: Einfluss der Zentrifugationsdauer auf die PCB-Konzentration im Eluat, Einzelstoff- aufgelöst.....	45
Abbildung 21: Einfluss der Zentrifugationsintensität auf die Eluattrübung.....	47
Abbildung 22: Einfluss der Zentrifugationsintensität auf die PCB-Konzentration im Eluat	47
Abbildung 23: Einfluss der Zentrifugationsintensität auf DOC im Eluat	48
Abbildung 24: Einfluss der Fulvosäuren-Abtrennung.....	49
Abbildung 25: Vergleich Elution Testmaterialien – Elutionsstandardtest Phenole	50
Abbildung 26: Elution von Testmaterial Phenole – Einfluss der Schüttelzeit.....	52
Abbildung 27: Elution von Testmaterial Phenole – Einfluss der Schüttelgeschwindigkeit.....	53
Abbildung 28: Einfluss der Zentrifugationsdauer auf die Eluattrübung	55
Abbildung 29: Einfluss der Zentrifugationsdauer auf die Phenol-Konzentration im Eluat.....	55
Abbildung 30: Einfluss der Zentrifugationsdauer auf den DOC-Gehalt im Eluat	56
Abbildung 31: Einfluss der Zentrifugationsdauer auf die Phenol-Konzentration im Eluat, Einzelstoff- aufgelöst.....	57
Abbildung 32: Einfluss der Zentrifugationsintensität auf die Eluattrübung.....	59
Abbildung 33: Einfluss der Zentrifugationsintensität auf die Phenol-Konzentration im Eluat	59

Abbildung 34: Einfluss der Zentrifugationsintensität auf DOC im Eluat	60
Abbildung 35: Einfluss der Fulvosäuren-Abtrennung.....	61
Abbildung 36: Auswertung Laborvergleich TL-PAK (DIN 38402-45).....	66
Abbildung 37: Auswertung Laborvergleich US-Summe PAK (DIN 38402-45).....	66
Abbildung 38: Auswertung Laborvergleich LS- Summe PAK (DIN 38402-45)	67
Abbildung 39: Auswertung Laborvergleich MS- Summe PAK (DIN 38402-45)	67
Abbildung 40: Auswertung Laborvergleich TL- Summe MKW C ₁₀ -C ₄₀ (DIN 38402-45)	68
Abbildung 41: Auswertung Laborvergleich TL- Summe MKW C ₁₀ -C ₂₂ (DIN 38402-45)	68
Abbildung 42: Auswertung Laborvergleich US- Summe MKW C ₁₀ -C ₄₀ (DIN 38402-45 und DIN ISO 5725-2)	69
Abbildung 43: Auswertung Laborvergleich US- Summe MKW C ₁₀ -C ₂₂ (DIN 38402-45).....	70
Abbildung 44: Auswertung Laborvergleich LS- Summe MKW C ₁₀ -C ₄₀ (DIN 38402-45)	70
Abbildung 45: Auswertung Laborvergleich LS- Summe MKW C ₁₀ -C ₂₂ (DIN 38402-45)	71
Abbildung 46: Auswertung Laborvergleich MS- Summe MKW C ₁₀ -C ₄₀ (DIN 38402-45 und DIN ISO 5725-2)	72
Abbildung 47: Auswertung Laborvergleich MS- Summe MKW C ₁₀ -C ₂₂ (DIN 38402-45)	72
Abbildung 48: Auswertung Laborvergleich TL- Summe PCB Kongenere (DIN 38402-45).....	73
Abbildung 49: Auswertung Laborvergleich US- Summe PCB Kongenere (DIN 38402-45).....	73
Abbildung 50: Auswertung Laborvergleich LS- Summe PCB Kongenere (DIN 38402-45 und DIN ISO 5725-2)	74
Abbildung 51: Auswertung Laborvergleich MS- Summe PCB Kongenere (DIN 38402-45 und DIN ISO 5725-2)	75
Abbildung 52: Auswertung Laborvergleich TL- Phenol (DIN 38402-45)	76
Abbildung 53: Auswertung Laborvergleich US- Phenol (DIN 38402-45)	77
Abbildung 54: Auswertung Laborvergleich LS- Phenol (DIN 38402-45 und DIN ISO 5725-2)	78
Abbildung 55: Auswertung Laborvergleich MS- Phenol (DIN 38402-45).....	79

Tabellenverzeichnis

Tabelle 1: Ausgangsböden zur Testmaterialherstellung	10
Tabelle 2: Ausgewählte Haupt- und Spurenelemente der Ausgangsböden	11
Tabelle 3: PAK-Gehalte des Altlastbodens (AB-PAK)	12
Tabelle 4: MKW-Gehalte des Altlastbodens (AB-MKW)	13
Tabelle 5: PCB-Gehalte des Altlastbodens(AB-PCB)	13
Tabelle 6: Gehalte an Phenolen des Altlastbodens (AB-PH).....	14
Tabelle 7: Schadstoffgehalte in den vier Testmaterialien	16
Tabelle 8: Wellenlängen zur Fluoreszenzdetektion	19
Tabelle 9: Detektionsparameter	22
Tabelle 10: Detektion im SIM-mode	23
Tabelle 11: Elutionsstandardtest PAK – Trübung und DOC-Gehalt	25
Tabelle 12: Elutionsstandardtest MKW – Trübung und DOC-Gehalt.....	31
Tabelle 13: Vergleich LLE - SBSE (alle bei 24 h und 20.000 g)	62
Tabelle 14: Festlegungen für die Laborvergleichsuntersuchungen	64
Tabelle 15: Relative Vergleichsstandardabweichungen [%] Laborvergleich nach DIN 38402-45	79

Abkürzungsverzeichnis

BAM	Bundesanstalt für Materialforschung und –prüfung
FG	Fachgruppe
Fraunhofer IME	Fraunhofer Institut für Molekularbiologie und Angewandte Oekologie
UFOPLAN	Umweltforschungsplan
BMU	Bundesministerium für Umwelt, Naturschutz und Reaktorsicherheit
UBA	Umweltbundesamt
BMBF	Bundesministerium für Bildung und Forschung
FBU	Fachbeirat Bodenuntersuchungen
DIN	Deutsches Institut für Normung
AK	Arbeitskreis
ISO	International Organization for Standardization
ASTM	American Society for Testing and Materials
EPA	Environmental Protection Agency
BBodSchV	Bundes-Bodenschutz- und Altlastenverordnung
ErsatzbaustoffV	Ersatzbaustoffverordnung
AB	Altlastboden
TL	Toniger Lehm
US	Schluffiger Sand
LS	Lehmiger Sand
MS	Mittelsand
PAK	Polycyclische aromatische Kohlenwasserstoffe
MKW	Mineralölkohlenwasserstoffe
PCB	Polychlorierte Biphenyle
PH	Phenole
GC	Gaschromatographie
GC-MS	Gaschromatographie mit Massenspektrometrie-Kopplung
HPLC	High Performance Liquid Chromatography (Hochleistungsflüssigkeitschromatographie)
SBSE	Stir Bar Sorptive Extraction
LLE	Liquid-liquid extraction
W/F	Wasser / Feststoff-Verhältnis
KAK _{eff}	Effektive Kationenaustauschkapazität
LF	Elektrische Leitfähigkeit
DOC	Dissolved Organic Carbon (gelöster organischer Kohlenstoff)
DOM	Dissolved Organic Matter
FNU	Formazin Nephelometric Unit
BG	Bestimmungsgrenze
U/min	Umdrehungen pro Minute
RZB	Relative Zentrifugalbeschleunigung
g	Mittlere Erdschwerebeschleunigung

Zusammenfassung

Mit dem Entwurf der im Januar 2011 vom Bundesumweltministerium vorgelegten Mantelverordnung, welche eine Novelle der Bundes-Bodenschutz- und Altlastenverordnung und der Grundwasserverordnung sowie die neue Ersatzbaustoffverordnung (ErsatzbaustoffV) umfasst, werden neue Methoden zur Herstellung von wässrigen Eluaten im Gesetzestext verankert.

Dazu gehört auch das Schüttelverfahren nach E DIN 19527 („Schüttelverfahren zur Untersuchung des Elutionsverhaltens von organischen Stoffen mit einem Wasser / Feststoff-Verhältnis von 2 l/kg“), welches bisher nur für PAK validiert ist.

Ziel des Vorhabens ist es, die Robustheit des Schüttelverfahrens nach E DIN 19527 mit einem Wasser-/Feststoffverhältnis von 2 l/kg für unterschiedliche Bodenarten und Bodenmaterialien zu überprüfen. Gleichzeitig soll bei diesen Untersuchungen das Stoffspektrum auf weitere prioritäre organische Kontaminanten erweitert werden. Dies stellt die Voraussetzung für die Durchführung von Ringversuchen zur Validierung der Norm DIN 19527 dar.

Forschungsnehmer des F&E-Vorhabens war die FG 4.3 der BAM Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung in Kooperation mit dem Fraunhofer Institut für Molekularbiologie und Angewandte Oekologie (IME), Bereich Angewandte Oekologie in Schmallenberg. Arbeitsteilig wurden durch die BAM die Robustheitsuntersuchungen für polycyclische aromatische Kohlenwasserstoffe (PAK) sowie Mineralölkohlenwasserstoffe (MKW) und durch Fraunhofer IME für polychlorierte Biphenyle (PCB) und Phenole durchgeführt.

Dem Vorhaben lag nachfolgende Untersuchungsstrategie zu Grunde:

- Repräsentative Auswahl, Beschaffung und orientierende Charakterisierung von Böden/Bodenmaterialien
- Herstellung der Testmaterialien
- Versuche zur Robustheitsprüfung
- Bei Bedarf Modifizierung des Normentwurfes
- Laborvergleichsuntersuchungen zur Prüfung der Reproduzierbarkeit des Verfahrens

Für die Untersuchungen wurden vier Böden unterschiedlicher Bodenarten und physikalisch-chemischer Eigenschaften ausgewählt (Arbeitsbezeichnungen TL, US, LS, MS). Dazu gehören drei Referenzböden aus dem ReFeSol- Programm von Fraunhofer IME sowie ein Unterboden (Bodenmaterial im Sinne der der BBodSchV). Diese unbelasteten Referenzböden wurden mit kontaminierten Böden von Altlaststandorten verschnitten. Dabei handelte es sich um einen PAK-belasteten Boden von einem Altstandort eines Bahnschwellenimprägnierwerkes, einen MKW-haltigen Boden aus dem Bereich einer Panzerreparatureinheit einer WGT-Liegenschaft, einen PCB-haltigen Boden von einem Sanierungsgebiet (Kleingartenanlage) sowie einen phenolhaltigen Boden von einem Altstandort der Braunkohlenteer verarbeitenden Industrie.

Die Proben wurden gemischt und unter Verwendung des Cross-Riffling-Verfahrens homogenisiert. Der Homogenitätstests (F-Test) ergab, dass alle vier hergestellten Materialien für den vorgesehenen Verwendungszweck ausreichend homogen waren und als Testmaterialien verwendet werden konnten.

Durch das Verschneiden wurden folgende Konzentrationen im Feststoff eingestellt (Tabelle A):

Tabelle A: Schadstoffgehalte in den vier Testmaterialien

Substanz/Analyt [mg/kg]	TL	US	LS	MS
PAK \sum_{15}	8,12	7,69	6,21	9,51
MKW C₁₀-C₂₂	194,2	215,1	271,9	166,3
C₁₀-C₄₀	1217,7	1229,4	1400,2	1063,9
PCB \sum_6	2,59	2,36	2,64	2,66
Phenole \sum_6	116,7	117,4	109,8	93,46

Im Rahmen der Robustheitsuntersuchungen wurden die Versuchsbedingungen der Eluatherstellung nach E DIN 19527 als „Elutionsstandardtest“ betrachtet und einige Bedingungen wurden gezielt variiert. Besonderes Augenmerk war auf die Behandlung der Eluate beim Überkopfschütteln und den Fest / Flüssig-Trennschritt (Zentrifugation vor der abschließenden Druckfiltration) gerichtet.

Folgende Variationen wurden experimentell geprüft:

- Einfluss der Umdrehungszahl des Überkopfschüttlers und der Schüttelzeit auf Trübung und Schadstoffkonzentration
- Einfluss von Zentrifugationsintensität und -dauer auf Trübung und Schadstoffkonzentration
- Einfluss der Druckfiltration auf Trübung, die elektrische Leitfähigkeit und den pH-Wert.

Daneben wurden in ausgewählten Fällen Versuche zur Ermittlung des Einflusses von gelöster organischer Substanz (DOM) als Komplexbildner auf das Elutionsverhalten der Schadstoffe durchgeführt.

Ergänzt wurde das Programm durch stoffspezifische methodische Untersuchungen zur Vorbehandlung von Eluaten aus den PAK-belasteten Böden zur chemischen Analyse (Vergleich Flüssig-Flüssig-Extraktion und Stir Bar Sorptive Extraction).

Die Ergebnisse der Elutionsversuche zur Robustheitsprüfung haben gezeigt, dass bei normgerechter Vorgehensweise bei der Eluatherstellung nach E DIN 19527 reproduzierbare Ergebnisse erzielt werden können. Das trifft für die wässrige Elution aller vier untersuchten organischen Kontaminanten aus den unterschiedlichen Bodenmaterialien zu.

Es ist festzustellen, dass bei schwerer löslichen Kontaminanten die Trennung der festen von der flüssigen Phase der entscheidende Schritt der Eluatherstellung ist. Dabei kommt der Zentrifugation eine entscheidende Bedeutung zu. Bei normgerechter Zentrifugation können die erforderlichen Abscheidegrade auch bei unterschiedlichen Zentrifugationsintensitäten durch eine Anpassung der Zentrifugationsdauer reproduzierbar erreicht werden. Entsprechende Berechnungsformeln sind in der E DIN 19527 angegeben. Bei kürzerer Zentrifugationszeit als in der Norm vorgesehen, ist, wie am Beispiel der PCB-Testmaterialien demonstriert, der Abscheidegrad nicht ausreichend, was auch durch die nachfolgende Druckfiltration nicht mehr ausgeglichen werden kann. Bei schwer wasserlöslichen

Schadstoffen kann es dadurch zu Überbefunden durch partikelgetragene Kontaminanten kommen, da die Eluatanalyse in der Regel nicht zwischen tatsächlich gelöstem und partikelgetragendem Anteil unterscheidet.

Für die Abtrennung von Schwimmstoffen und Partikeln ähnlicher Dichte wie Wasser ist auch nach normgerechter Zentrifugation eine Filtration erforderlich. Für eine optimale Abtrennung der festen Phase erwies sich die Kombination aus Zentrifugation und Filtration in nahezu allen Proben geeignet, die in der Norm vorgesehene Trübung < 20 FNU zuverlässig zu erreichen.

Die Auslaugung der organischen Schadstoffe ist erwartungsgemäß bodenmatrix-abhängig. Ähnlich hohe Konzentrationen in den Feststoffen der vier Testmaterialien führen nicht zu vergleichbaren Konzentrationen in den Eluaten. Höchste PAK- und PCB-Konzentrationen wurden in den Eluaten des Testmaterials MS, dem Boden mit der geringsten Sorptionskapazität, gemessen. Die höchsten MKW-Gehalte waren in den Eluaten des Materials LS enthalten.

Bei den Phenolen treten Unterschiede in der Zusammensetzung der ausgelaugten Phenole auf. Aus dem Material TL werden einige Phenole trotz sehr ähnlicher physikalisch chemischer Eigenschaften reproduzierbar selektiv nicht eluiert. Die Ursache dafür konnte im Rahmen des Projekts nicht ermittelt werden.

Der Einfluss der Schüttelzeit auf die PAK-, PCB- und Phenol-Konzentrationen erscheint gering. Nur bei den MKW-haltigen Testmaterialien wurden bei allen vier Böden bei einer Schütteldauer von 24 h die höchsten Konzentrationen im Eluat ermittelt.

Der Einfluss der Schüttelgeschwindigkeit ist unspezifisch. Die Phenolgehalte erwiesen sich weitestgehend unabhängig von der Schüttelgeschwindigkeit und auch die PAK-Gehalte zeigten keine signifikanten Unterschiede. Von den PCB-haltigen Materialien und bei den MKW dagegen waren die Konzentrationen in den Eluaten des Materials US bei der größten Schüttelgeschwindigkeit am höchsten.

An dem Laborvergleich nahmen insgesamt fünf Laboratorien teil, die die Eluate herstellten, die Parameter Trübung, pH-Wert und elektrische Leitfähigkeit ermittelten sowie die Probenkonservierung vornahmen. Die Analytik wurde zentral in der BAM (PAK, MKW, DOC) und im Fraunhofer IME (PCB, Phenole) durchgeführt, um den Einfluss der Analytik auf die Ergebnisse zu minimieren und dadurch die Aussagekraft der Ergebnisse hinsichtlich der Bewertung der Eignung der gewählten Versuchsbedingungen zu verbessern.

Die Auswertung der Laborvergleichsuntersuchungen erfolgte auf der Grundlage klassischer Statistik nach DIN 38402-45. Diese Auswertung beruht auf der Berücksichtigung robuster Mittelwerte und wurde auf Grund der geringen Teilnehmerzahl beim Laborvergleich gewählt. Zusätzlich wurde eine Auswertung nach DIN ISO 5725-2 durchgeführt, bei der die unterschiedlichen Ausreissertypen stärker berücksichtigt werden. Für die Auswertung wurde die Auswertesoftware für Ringversuche ProLab 2011 (quo data) eingesetzt.

Für die Bewertung der Reproduzierbarkeit des Elutionsverfahrens wurden die relativen Vergleichsstandardabweichungen für die untersuchten organischen Schadstoffe in den Eluaten im Wesentlichen unter Verwendung der Auswertung nach DIN 38402-45 herangezogen. Bei Auftreten offensichtlicher Ausreißer auf Grund von Verfahrensfehlern fand bei der Auswertung die DIN ISO 5725-2 Anwendung.

In Tabelle B sind die relativen Vergleichsstandardabweichungen (VR), welche im Rahmen des Laborvergleichs ermittelt wurden, dargestellt.

Tabelle B: Relative Vergleichsstandardabweichungen [%] Laborvergleich nach DIN 38402-45

Substanz/Analyt	TL	US	LS	MS
PAK	12,51	13,99	40,62	12,28
PCB	17,87	21,01	24,07*	18,76*
MKW C₁₀-C₂₂	14,62	40,77	25,34	40,17
MKW C₁₀-C₄₀	19,57	62,74	18,56	71,80
Phenol	29,87	18,22	23,51*	3,10

*Auswertung nach DIN ISO 5725-2 aufgrund von Verfahrensfehlern

Es zeigt sich, dass beim Laborvergleich überwiegend sehr gute bis gute relative Vergleichsstandardabweichungen insbesondere für die Elution der PAK-, PCB- und Phenol-haltigen Testmaterialien erzielt wurden. Gewisse Abstriche müssen bei den MKW-haltigen Materialien gemacht werden, die relativen Vergleichsstandardabweichungen sind dennoch auf Grund der komplexen Matrices als akzeptabel einzuschätzen.

Im Ergebnis des Vorhabens kann festgestellt werden, dass es bei Einhaltung der Vorgaben der Eluatherstellung nach E DIN 19527 möglich ist, reproduzierbare Ergebnisse bei der Elution von Böden zu erzielen, auch wenn sie mit schwer wasserlöslichen organischen Schadstoffen belastet sind. Die Methode der Herstellung des wässrigen Eluats ist folglich für Böden mit organischen Schadstoffen wie PAK, PCB, Phenole und MKW bzw. anderen Stoffen mit ähnlichen Eigenschaften geeignet.

Für die Validierung von E DIN 19527 werden aktuell Ringversuche durchgeführt, mit denen die relevanten Verfahrenskenndaten ermittelt werden sollen (UFOPLAN-Ref. No. 3710 74 208)..

Summary

New leaching procedures as tools for the creation of aqueous eluates from soil and waste materials will be established within the framework of the drafted decree (called "Mantelverordnung") including three ordinances (Amendment of the Federal Ordinance on Soil Protection and Contaminated Sites, Groundwater Ordinance, Federal Ordinance on Mineral Waste Utilization) published by the Federal Ministry for the Environment, Nature Conservation and Nuclear Safety in January 2011.

Among these leaching procedures is the batch test E DIN 19527 carried out at a liquid to solid ratio of 2 L/kg and tailored to the examination of organic contaminants. Validation data based on this test are only available for polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH).

This R&D project was aimed at the evaluation of the robustness of the batch test procedure following E DIN 19527 taking into account different soil types. In parallel the spectrum of validation shall be extended to further regulated organic pollutants. The ruggedness tests carried out represent the basis for subsequent validation ring tests.

BAM Federal Institute for Materials Research and Testing, Berlin, Division 4.3 Waste Treatment and Remedial Engineering and Fraunhofer Institute for Molecular Biology and Applied Ecology (IME), Schmallenberg, Division Applied Ecology were assigned to conduct the ruggedness testing. Whereas BAM performed tests on polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH) and total petroleum hydrocarbons (TPH), Fraunhofer IME conducted the tests linked to polychlorinated biphenyls (PCB) and phenols.

The project pursued the following strategy:

- Selection and acquisition of representative soils and soil materials and their characterization
- Processing of test materials
- Ruggedness tests
- Modification of the draft procedure if indicated
- Interlaboratory comparison in order to evaluate the reproducibility of the standard draft

Four materials representing different soil types and physicochemical characteristics (abbreviated as TL, US, LS, MS) were selected comprising three reference soils from the RefeSol programme of Fraunhofer IME and one typical subsoil.

These non-contaminated reference soils were mixed with polluted soils from contaminated sites (a PAH soil from an abandoned railway sleeper preservation facility, a TPH soil from a former military site, a PCB soil from a remediated allotment, and a phenols soil from a former bituminous tar work).

The test materials were processed by mixing and homogenisation using a cross-riffling procedure. The homogeneity tests were performed on the basis of DIN 53803, part 1 (F-test). The tests indicated that all processed soils were sufficiently homogeneous for the intended use and could be used as test materials.

The processed test materials contained the following pollutant initial concentrations in solid matter (Table A):

Table A: Pollutant concentrations in the four test materials (solid matter content)

Substance/analyte [mg/kg]	TL	US	LS	MS
PAH \sum_{15}	8.12	7.69	6.21	9.51
TPH C₁₀-C₂₂	194.2	215.1	271.9	166.3
TPH C₁₀-C₄₀	1217.7	1229.4	1400.2	1063.9
PCB \sum_6	2.59	2.36	2.64	2.66
Phenols \sum_6	116.7	117.4	109.8	93.46

Within the framework of the ruggedness tests all test materials were investigated using the standard conditions according to E DIN 19527 (“elution standard test”) and selected conditions were varied systematically. The tests were aimed to check the possible influence of boundary conditions of the leaching procedure such as agitation frequency, agitation duration, centrifugation time and acceleration on the turbidity and the contaminant concentration in the eluates. Furthermore, the effect of the pressure filtration on the turbidity was studied. Additional experiments were conducted to determine the influence of DOC as complexing agent on the contaminant concentration in the eluates.

Additionally, substance specific investigations concerning the sample pre-treatment of the eluates from PAH contaminated soils were performed (comparison of liquid-liquid extraction (LLE) and Stir Bar Sorptive Extraction (SBSE)).

The results of the ruggedness tests indicate that reproducible results can be achieved if the instructions given by E DIN 19527 are strictly kept. This has been proven for all the four organic pollutants tested at the different test soils.

The defined separation of the solid phase - particularly the centrifugation – was identified as the crucial step in the case of contaminants of low water solubility. Different centrifugation accelerations may be applied, as long as the centrifugation time is adjusted accordingly. Reduction of the centrifugation time at same acceleration results in higher turbidity which cannot be compensated by the pressure filtration. The combination of centrifugation and pressure filtration according to the standard draft led to the required turbidity below 20 FNU in the majority of cases.

As expected, the leaching of the organic pollutants depends on the soil matrix. Despite similar concentration levels in the solid matter of the four test materials the concentrations in the eluates differ significantly. Highest PAH and PCB concentrations were measured in the eluates of the test material MS, which is the soil with the lowest sorption capacity. The highest TPH contents were determined in the eluates of the material LS. Concerning the phenols, differences in the composition of the leached phenols were observed. Despite very similar physicochemical properties of the different phenols, selected phenols were missed completely in eluates of the material TL. These results could be reproduced, even in the interlaboratory comparison. However, a reason for those findings could not be found within this project.

The influence of the agitation time on the PAH, PCB and phenol concentrations seems to be marginally. Only in the case of the TPH test materials all four test materials showed the highest concentrations in the eluate at agitation duration of 24 h.

The influence of the agitation speed is nonspecific. The phenols contents were mostly independent from the agitation speed and the PAH contents did not show significant differences, too. Concerning the PCB and TPH containing materials, the concentrations were highest in the eluates of the material US at the highest agitation speed.

Altogether five laboratories participated in a small interlaboratory comparison, who produced the eluates, determined the accompanying parameters turbidity, pH value and electrical conductivity and made the sample preservation. Analyses were accomplished centrally at BAM (PAH, TPH, DOC) and at Fraunhofer IME (PCB, phenols) in order to minimise the influence of analytical uncertainty on the results. Thus, the conclusiveness of the results regarding the evaluation of the suitability of selected test conditions shall be improved.

The evaluation of the interlaboratory comparison investigations was carried out on the basis of classical statistics according to DIN 38402-45. This evaluation is based on the consideration of robust average values and was selected due to the small number of participants at the laboratory comparison. Additionally, an evaluation was accomplished according to DIN ISO 5725-2 which calculates and distinguishes different types of outliers. The software ProLab 2011 (quo data) was used for the evaluation. The between lab relative standard deviations of reproducibility for the examined organic pollutants in the eluates were calculated according to DIN 38402-45 for the evaluation of the performance of the leaching tests. In case of obvious outliers due to possible procedural errors DIN ISO 5725-2 was applied for the evaluation (Table B).

Table B: Between-lab relative standard deviations of reproducibility [%] according to DIN 38402-45

Substance/analyte	TL	US	LS	MS
PAH	12.51	13.99	40.62	12.28
PCB	17.87	21.01	24.07*	18.76*
TPH C₁₀-C₂₂	14.62	40.77	25.34	40.17
TPH C₁₀-C₄₀	19.57	62.74	18.56	71.80
Phenol	29.87	18.22	23.51*	3.10

*evaluation using DIN ISO 5725-2 due to possible procedural errors of labs

Results of the small interlaboratory comparison test showed a sound repeatability and reproducibility for the elution of PAH, PCB, and phenol contaminated soils. The standard deviations for TPH contaminated test materials are within acceptable range especially taking into account analytical uncertainty.

The application of the leaching procedure following DIN E 19527 is feasible for soils contaminated with the tested organic pollutants or compounds with similar physicochemical properties.

A round robin test is being in preparation to determine the performance characteristics of this leaching procedure for organic contaminants as the subsequent phase of the validation in the framework of a follow-up project (UFOPLAN-Ref. No. 3710 74 208).

1. Einleitung und Zielstellung

Die im Jahre 1999 in Kraft getretene Bundes-Bodenschutz- und Altlastenverordnung (BBodSchV) befindet sich gegenwärtig in der Phase der Novellierung [1]. Für die Gefahrenbeurteilung des Wirkungspfades Boden-Grundwasser sind Prüfwerte erforderlich, die auf der Grundlage validierter Elutionsverfahren abzuleiten sind. Im Ergebnis des BMBF-Verbundforschungsvorhabens „Sickerwasserprognose“ wurde der Vorschlag unterbreitet, dass für die Ermittlung des Auslaugungsverhaltens aussagekräftige Schüttel- und Säulenschnelltestverfahren mit einem Wasser-/Feststoffverhältnis von 2 l/kg eingeführt werden sollten [2]. Im Zusammenhang mit der geplanten Einführung einer Ersatzbaustoffverordnung wurden im zuständigen DIN-Normenausschuss ein Schüttelverfahren für anorganische Stoffe (DIN 19529) [3] und ein Säulenverfahren für die grundlegende Charakterisierung sowie für die Übereinstimmungsuntersuchung (DIN 19528) [4] sowohl für anorganische Stoffe als auch für organische Stoffe erarbeitet. Beide Normverfahren sind zwischenzeitlich validiert; das Säulenverfahren bei den organischen Schadstoffen allerdings nur für polycyclische aromatische Kohlenwasserstoffe (PAK).

Nach intensiver Diskussion im Normenausschuss wurde zusätzlich auch ein Schüttelverfahren für PAK mit einem Wasser-/Feststoffverhältnis von 2 l/kg (E DIN 19527) [5] erarbeitet. Zur Überprüfung der Eignung des Schüttelverfahrens wurde ein Laborvergleichstest mit PAK-belasteten Böden durchgeführt [6]. Die Ergebnisse dieses Vorhabens belegen, dass der Fest-/Flüssig-Trennschritt bei einem breiten Spektrum von Bodenarten möglich ist. Bei der Diskussion der Ergebnisse im DIN-Unterausschuss Eluierungsverfahren, AK „Experimentelle Arbeiten zu DIN 19527“ und im Fachbeirat Bodenuntersuchungen des BMU/UBA (FBU) wurde deutlich, dass noch weitere Untersuchungen zur Validierung einschließlich der Erweiterung des Schadstoffspektrums nötig sind.

Ziel dieses Vorhabens ist es, die Robustheit des Schüttelverfahrens mit einem Wasser-/Feststoffverhältnis von 2 l/kg für unterschiedliche Bodenarten und Bodenmaterialien zu überprüfen. Gleichzeitig soll bei diesen Untersuchungen das Stoffspektrum auf weitere prioritäre organische Kontaminanten erweitert werden. Dies stellt die Voraussetzung für die Durchführung von Ringversuchen zur Validierung der Norm DIN 19527 dar.

Forschungsnehmer des F&E-Vorhabens war die FG 4.3 der BAM Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung in Kooperation mit dem Fraunhofer Instituts für Molekularbiologie und Angewandte Oekologie (IME), Bereich Angewandte Ökologie in Schmallenberg. Arbeitsteilig wurden durch die BAM die Robustheitsuntersuchungen für polycyclische aromatische Kohlenwasserstoffe (PAK) sowie Mineralölkohlenwasserstoffe (MKW) und durch Fraunhofer IME für polychlorierte Biphenyle (PCB) und Phenole durchgeführt.

Das Vorhaben wurde von Seiten des Umweltbundesamtes betreut von Prof. Dr. mult. Dr. h.c. K. Terytze. Darüber hinaus wurde es begleitet von einem wissenschaftlichen Beirat bestehend aus namhaften Vertretern aus Forschung, Industrie und Vollzug.

2. Untersuchungsstrategie

Die Arbeiten des Vorhabens waren in Arbeitspakete unter Berücksichtigung spezieller Anforderungen bezüglich des Forschungsbedarfs untergliedert.

Nachfolgend ist die allgemeine Untersuchungsstrategie dargestellt:

- Repräsentative Auswahl, Beschaffung und orientierende Charakterisierung von Böden/Bodenmaterialien
 - Auswahl und Beschaffung von Böden und Bodenmaterialien unterschiedlicher Eigenschaften unter Berücksichtigung „problematischer“ Matrices (Ausgangsmaterialien)
 - Beschaffung altlastrelevanter Böden mit polycyclischen aromatischen Kohlenwasserstoffen (PAK), Mineralölkohlenwasserstoffen (MKW), polychlorierten Biphenylen (PCB) und Phenolen
 - Vorhomogenisierung und orientierende Charakterisierung der Materialien (pedologische Parameter, Eluat- und Gesamtgehalte)

- Herstellung der Testmaterialien
 - Verschneiden der Ausgangsmaterialien mit den altlasttypischen Böden wobei die Konzentrationen im Bereich der relevanten Vorsorge- und Prüfwerte liegen sollten
 - Homogenisierung ausreichender Bodenmengen für alle durchzuführenden Untersuchungen inkl. Rückstellmaterial und Herstellung von Teilproben
 - Homogenitätstest und Materialcharakterisierung

- Versuche zur Robustheitsprüfung
 - Untersuchung des Einflusses der Variation von Zentrifugationsgeschwindigkeit und -dauer auf die Trübung und Schadstoffkonzentration im Eluat
 - Untersuchung des Einflusses der Umdrehungszahl des Überkopfschüttlers und der Schütteldauer auf die Trübung und Schadstoffkonzentration im Eluat
 - Untersuchung des Einflusses von gelöster organischer Substanz (DOM) als Komplexbildner auf das Elutionsverhalten von Schadstoffen
 - Stoffspezifische methodische Untersuchungen zur Vorbehandlung der Eluate zur Analyse

- Laborvergleichsuntersuchungen zur Prüfung der Robustheit des Verfahrens
 - Festlegung des Untersuchungsprogramms und der experimentellen Rahmenbedingungen in Abhängigkeit der Ergebnisse der Robustheitsuntersuchungen
 - Portionierung der Testmaterialien für den Laborvergleich
 - Auswahl geeigneter Laboratorien für den Laborvergleich
 - Zentrale Durchführung der Analysen
 - Ermittlung von Wiederhol- und Vergleichspräzision

- Auswertung der Laborvergleichsuntersuchungen
 - Bewertung von Wiederhol- und Vergleichspräzision in Abhängigkeit der Bodeneigenschaften und der Schadstoffgruppen
 - Vorschläge für schadstoffspezifische Festlegungen im Normenentwurf
 - Diskussion der Ergebnisse mit Auftraggeber und Gremien
 - Erarbeitung von Vorschlägen hinsichtlich der Validierung des Verfahrens

Die detaillierte Beschreibung der Arbeiten erfolgt in nachfolgenden gesonderten Kapiteln.

3. Auswahl der Ausgangsmaterialien und deren Charakterisierung

3.1. Unbelastete Referenzböden und Bodenmaterialien

Für die Untersuchungen wurden vier Böden unterschiedlicher Bodenarten und physikalisch-chemischer Eigenschaften ausgewählt. Drei Referenzböden (TL, US, LS) wurden von Fraunhofer IME aus dem RefeSol- Programm [7] zur Verfügung gestellt. Ein Unterboden (MS) wurde von einer Baustelle in Berlin Steglitz-Zehlendorf entnommen. Es handelt sich um ein Bodenmaterial im Sinne der BBodSchV.

In Tabelle 1 sind die Eigenschaften der drei Referenzböden im Ausgangszustand aufgelistet. Es handelt sich dabei um Böden, welche während einer Probenahmekampagne im März 2009 entnommen wurden und anschließend am Fraunhofer IME analysiert wurden. Die neu erhobenen Analysendaten weisen gegenüber denen in [7] einige geringfügige Unterschiede auf.

Tabelle 1: Ausgangsböden zur Testmaterialherstellung

RefeSol- Bezeichnung	Arbeits- bezeichnung	Sand %	Schluff %	Ton %	C _{org} %	pH [-]	KAK _{eff} mmol _c /kg	Boden- art	Boden- typ
01-A (Acker)	US (192)	69,5	26,7	3,8	0,99	4,92	27,5	Su3	Braunerde
03-G (Grünland)	TL (193)	21,6	53,4	25,0	3,52	4,97	118,1	Lu	Braunerde
04-A (Acker)	LS (191)	83,2	9,5	7,3	2,94	4,96	72,0	St2	Gley- Podsol

Im Unterschied zu den drei o.g. Böden ist das Bodenmaterial MS durch ein Korngrößenspektrum < 10 mm gekennzeichnet (alle anderen < 2 mm). Es ist typisches Aufschüttungsmaterial mit < 10 % Bauschuttanteilen. Entsprechend der Bodenart handelt es sich beim Ausgangsmaterial um einen feinsandigen, schwach kiesigen Mittelsand mit der Arbeitsbezeichnung MS (228). Der C_{org}-Gehalt lag bei 0,64 % und der pH-Wert betrug 8,48.

Ausgewählte Haupt- und Spurenelementgehalte, welche in der BAM nach Königswasseraufschluss [8] mit Hilfe der ICP-OES [9] ermittelt wurden, sind in Tabelle 2 dargestellt.

Tabelle 2: Ausgewählte Haupt- und Spurenelemente der Ausgangsböden

Element [mg/kg]	LS	US	TL	MS
Al	3542	6612	64.644	4.244
Ca	1.420	752	2767	6.295
Fe	1524	4337	41.524	4.899
K	618	825	9069	1216
Mg	245	456	8025	661
Mn	195	382	1215	156
Na	239	182	487	142
Cr	9,36	13,19	93,61	13,79
Cu	15,45	1,67	18,73	3,69
Ni	3,18	5,71	40,83	8,68
Pb	10,60	10,98	41,00	11,90
Sr	5,80	6,07	16,43	15,06
Zn	26,27	14,32	153,92	38,99

Die PAK-Gehalte der Ausgangsböden sind in Anhang 2 enthalten.

Die vier unbelasteten Böden bzw. Bodenmaterialien wurden getrocknet, homogenisiert und in Chargen von jeweils 25-50 kg für die weitere Herstellung der Testmaterialien geteilt.

3.2. Altlastböden

3.2.1. PAK-haltiger Altlastboden (AB-PAK)

Zur Herstellung des PAK-belasteten Testbodens wurde Bodenmaterial der Fraktion < 2 mm (feinsandiger Mittelsand) von einem Altstandort eines Bahnschwellenimprägnierwerkes im Land Brandenburg eingesetzt.

Das Material wies die in Tabelle 3 zusammengestellten relativ hohen PAK-Konzentrationen auf.

Tabelle 3: PAK-Gehalte des Altlastbodens (AB-PAK)

PAK [mg/kg]	Altlastboden
Naphthalin	111,5
Acenaphthylen	60,6
Acenaphthen	134,3
Fluoren	129,1
Phenanthren	223,0
Anthracen	377,4
Fluoranthren	236,4
Pyren	135,0
Benz(a)anthracen	27,4
Chrysen	20,6
Benzo(b)fluoranthren	16,4
Benzo(k)fluoranthren	13,5
Benzo(a)pyren	19,1
Dibenz(a,h)anthracen	0,0
Benzo(g,h,i)perylen	12,2
Indeno(1,2,3-c,d)pyren	13,4
Summe PAK₁₆	1529,7

Die PAK des Altlastbodens weisen das in Abbildung 1 dargestellte Verteilungsmuster auf. Auffallend ist der relativ hohe Anteil an PAK mit drei bis vier Ringen.

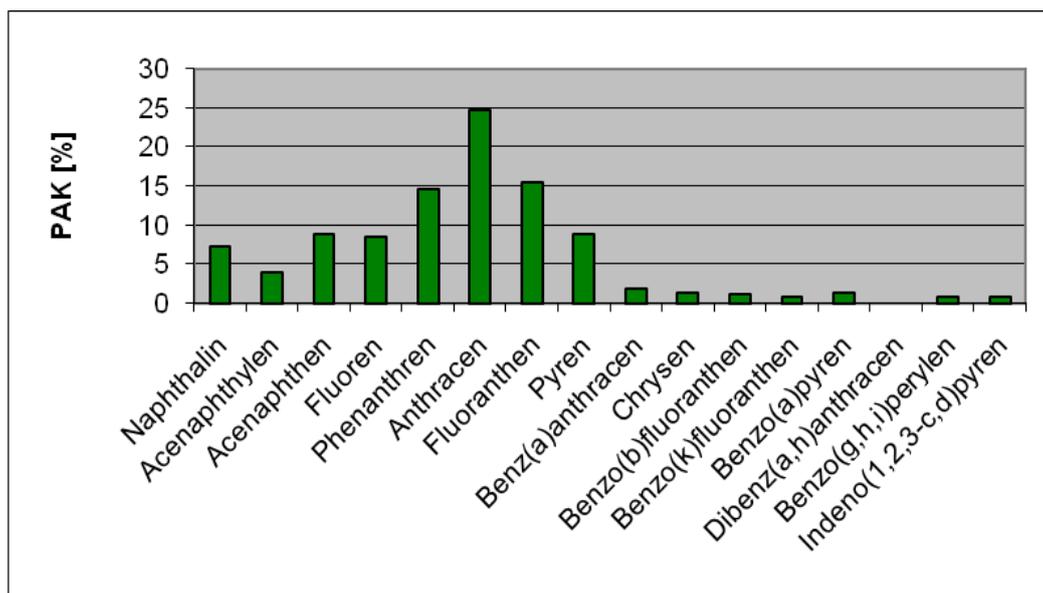


Abbildung 1: PAK-Verteilungsmuster des Altlastbodens (AB-PAK)

Neben PAK enthält der Altlastboden des Bahnschwellenimprägnierwerkes auch MKW (MKW C₁₀-C₄₀ = 706,6 mg/kg) und Phenole.

3.2.2. MKW-haltiger Altlastboden (AB-MKW)

Der für die Herstellung der Testmaterialien eingesetzte MKW-haltige Boden wurde im Bereich einer Panzerreparatureinheit einer WGT-Liegenschaft im Land Brandenburg entnommen. In Tabelle 4 sind die Gehalte an MKW C₁₀-C₂₂ sowie C₁₀-C₄₀ in g/kg dargestellt.

Tabelle 4: MKW-Gehalte des Altlastbodens (AB-MKW)

MKW [g/kg]	MKW C₁₀-C₂₂	MKW C₁₀-C₄₀
Altlastboden	22,3	119,4

Neben MKW enthielt der Altlastboden auch PAK (46,3 mg/kg).

3.2.3. PCB-haltiger Altlastboden (AB-PCB)

Für die Herstellung der Testmaterialien wurde Ringversuchsmaterial der FG 1.2 der BAM eingesetzt, welches einem Bodenaushub in einem Sanierungsgebiet (Kleingartenanlage) im Berliner Umland entstammt. Das Bodenmaterial wurde für die Herstellung der Ringversuchsproben in die Fraktionen < 63 µm, 63-125 µm und 125-250 µm und > 250 µm unterteilt.

Von diesen Fraktionen wurde die Fraktion < 63 µm (Probe 168) für die Herstellung der Testmaterialien ausgewählt. In Tabelle 5 sind die PCB-Gehalte (6 PCB nach Ballschmiter) dieser Fraktion zusammengestellt.

Tabelle 5: PCB-Gehalte des Altlastbodens (AB-PCB)

Substanz/Analyt	Konzentration [mg/kg]
PCB 28+31	3,01
PCB 52	33,64
PCB 101	44,59
PCB 138	22,54
PCB 153	18,20
PCB 180	4,63
Summe PCB	126,62

Neben PCB enthält der Boden auch PAK (33,2 mg/kg).

3.2.4. Phenolhaltiger Altlastboden (AB-PH)

Der zur Herstellung der Testmaterialien eingesetzte Boden entstammt einem Altstandort der Braunkohlenteer verarbeitenden Industrie in Thüringen. Der Boden

wurde auf die Fraktion < 2 mm abgeseibt. In Tabelle 6 sind die Gehalte an ausgewählten Phenolen des Altlastbodens zusammengestellt.

Tabelle 6: Gehalte an Phenolen des Altlastbodens (AB-PH)

Substanz/Analyt	Konzentration [mg/kg]
Phenol	170
2-Methyl-Phenol	255
3-Methyl-Phenol	356
4-Methyl-Phenol	264
2,6-Dimethylphenol	247
3,4-Dimethylphenol	103

Neben Phenolen enthält der Altlastboden noch PAK (638 mg/kg) und MKW (126 g/kg).

Hinweise zur Analytik der PAK, MKW, PCB und Phenole finden sich unter Pkt. 5.2.2..

4. Herstellung der Testmaterialien

4.1. Verschneiden

Zunächst wurden für die Herstellung der PAK- und MKW-Böden Vorversuche mit jeweils fünf kg unbelasteten Ausgangsböden durchgeführt, um zu prüfen, ob sich beim Mischen mit den Altlastböden die für das Testmaterial zu erwartenden Konzentrationen hinreichend gut einstellen lassen. Nach positivem Befund wurden jeweils ca. 50 kg der vier unbelasteten Ausgangsböden mit dem PAK- und dem PCB-Altlastboden und jeweils 25 kg der Ausgangsböden mit dem MKW- und dem Phenol-Altlastboden vermischt. Als Zielgrößen wurden nach Diskussion mit dem Auftraggeber und dem wissenschaftlichen Beirat für das Testmaterial folgende Konzentrationen im Feststoff festgelegt:

PAK-Boden	5-10 mg/kg	Summe PAK ₁₆
MKW-Boden	ca. 1000 mg/kg	Summe MKW C ₁₀ -C ₄₀
PCB-Boden	2-3 mg/kg	Summe PCB ₆
Phenol	ca. 10 mg/kg	Phenol

4.2. Homogenisierung

Ein erster Homogenisierungsschritt erfolgte zunächst mit Hilfe eines Intensiv-Mischers, in den jeweils die gesamte zu homogenisierende Menge eines Ausgangsbodens aufgegeben wurde. Abbildung 2 zeigt das Beispiel eines Homogenisierungsschemas für die Herstellung des Testmaterials LS-PAK.

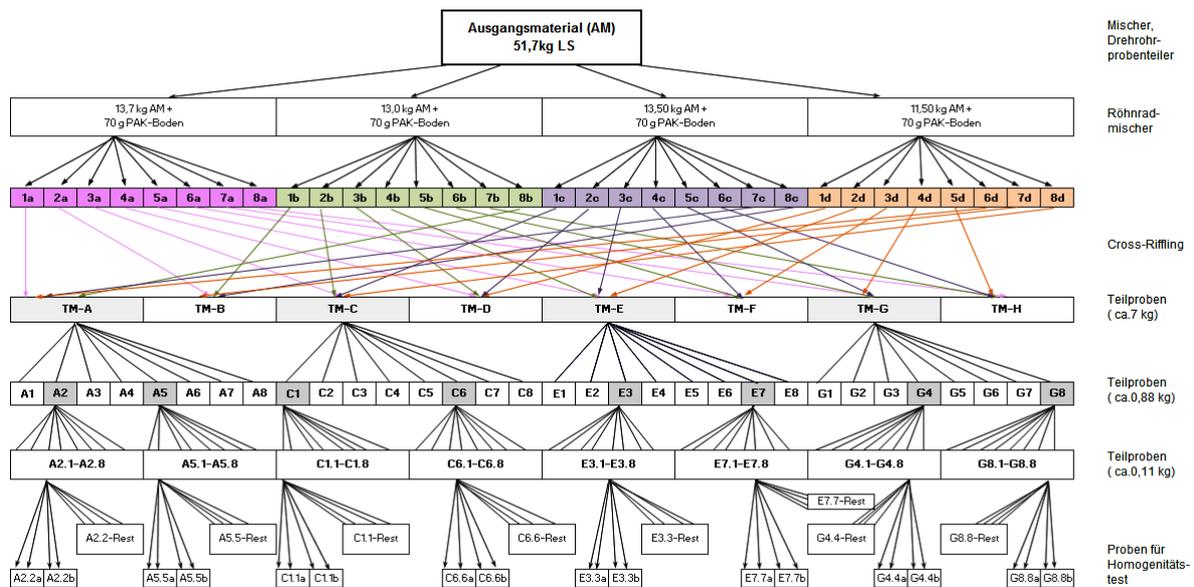


Abbildung 2: Homogenisierungsschema für die Herstellung des Testmaterials LS-PAK

Die Ausgangsböden wurden mit Hilfe eines Drehrohrteilers (Abbildung 3) in vier Teilproben aufgeteilt. Den vier Chargen wurden jeweils 70 g des PAK-Altlastbodens zugegeben und jede dieser vier neu entstandenen Chargen wurde in einem Röhrrad-Mischer gemischt und anschließend in acht Portionen geteilt.



Abbildung 3: Drehrohrprobenteiler

Für die weitere Homogenisierung des Materials wurde ein Cross-Riffing in Anlehnung an das Verfahren nach van der Veen & Nater [10] bzw. DIN 19747 [11]

durchgeführt. Von den entstandenen acht Teilmengen jeweils á ca. 7 kg wurden vier mit Hilfe eines Rotationsprobenteilers in wiederum je acht Teilproben weiter aufgeteilt (A1-8 bis G1-8). Von diesen je acht Teilproben wurden dann noch einmal jeweils zwei Proben ausgewählt und jeweils in acht Teilproben á ca. 110 g geteilt, so dass 64 Teilproben für den Homogenitätstest zur Verfügung standen.

4.3. Homogenitätstests

Für die Eignungsuntersuchungen der Testmaterialien wurden die einschlägigen Normen und Richtlinien zur Homogenitätsprüfung von Materialien verwendet.

Von den nach der Herstellung der Testmaterialien zur Verfügung stehenden 64 Teilproben wurden jeweils 8 für die abschließende Materialcharakterisierung per Zufallsprinzip ausgewählt (Stichprobenumfang mindestens 8% nach [12]).

Die Homogenitätsuntersuchungen der aufbereiteten Materialien wurden für alle Testböden auf der Basis der dominierenden Schadstoffe im Feststoff vorgenommen.

Bezüglich der Analyseverfahren wird an dieser Stelle auf Pkt. 5.2.2. verwiesen. Bei allen Homogenitätstests wurde eine Matrix von 8 x 2 Proben analysiert. Die Homogenität wurde nach DIN 53803-1 (F-Test) [13] bewertet.

Die Prüfungen ergaben, dass alle vier hergestellten Materialien für den vorgesehenen Verwendungszweck ausreichend homogen waren und als Testmaterialien verwendet werden konnten.

Die Ergebnisse der Homogenitätsuntersuchungen sind beispielhaft in Anhang 1 dargestellt.

4.4. Charakterisierung der Testmaterialien

Tabelle 7 enthält die auf der Basis der Homogenitätsuntersuchungen ermittelten Schadstoffgehalte in den vier Testmaterialien. Die Ergebnisse der Analytik der Einzelsubstanzen (PAK, PCB, Phenole) enthält Anhang 2.

Tabelle 7: Schadstoffgehalte in den vier Testmaterialien

Substanz/Analyt [mg/kg]	TL	US	LS	MS
PAK Σ_{15}	8,12	7,69	6,21	9,51
MKW C₁₀-C₂₂	194,2	215,1	271,9	166,3
C₁₀-C₄₀	1217,7	1229,4	1400,2	1063,9
PCB Σ_6	2,59	2,36	2,64	2,66
Phenole Σ_6	116,1	117,4	109,8	93,46

Hinweise zur Analytik finden sich unter Pkt. 5.2.2..

5. Versuche zur Robustheitsprüfung

5.1. Untersuchungsprogramm

Die Robustheit einer Methode ist ein Maß für ihre Fähigkeit, bei kleinen, aber gezielten Veränderungen der Methoden- und Umgebungsparameter, wie sie bei einem Transfer der Methode zwischen verschiedenen Labors, verschiedenen Messinstrumenten und verschiedenen Laboranten auftreten können, unbeeinflusst zu bleiben. Die Robustheit ist somit ein Anhaltspunkt für die Verlässlichkeit der Methode unter normalem Gebrauch [14]. In einem klassischen Robustheitstest werden die bei einem Methodentransfer zu erwartenden Schwankungen durch kleine, aber gezielte Veränderungen der Parameter simuliert. Ein statistischer Versuchsplan kann verwendet werden, um die Beeinflussbarkeit der Methode möglichst effizient zu untersuchen [15].

In Anlehnung an diese Vorgehensweise waren die Robustheitsuntersuchungen dieses Vorhabens insbesondere auf den Einfluss der Variation der Behandlung der Eluate beim Überkopfschütteln und dem Fest / Flüssig-Trennschritt (Zentrifugation vor der abschließenden Druckfiltration) gerichtet und beinhalteten folgende Experimente:

- Versuche zur Ermittlung des Einflusses der Umdrehungszahl des Überkopfschüttlers und der Schüttelzeit auf Trübung und Schadstoffkonzentration
- Versuche zur Ermittlung des Einflusses von Zentrifugationsintensität und -dauer auf Trübung und Schadstoffkonzentration
- Versuche zur Ermittlung des Einflusses der Druckfiltration auf Trübung, die elektrische Leitfähigkeit und den pH-Wert.

Daneben wurden in ausgewählten Fällen Versuche zur Ermittlung des Einflusses von gelöster organischer Substanz (DOM) als Komplexbildner auf das Elutionsverhalten der Schadstoffe durchgeführt.

Ergänzt wurde das Programm durch stoffspezifische methodische Untersuchungen zur Vorbehandlung von Eluaten aus den PAK-belasteten Böden zur chemischen Analyse.

Die Rahmenbedingungen beim Überkopfschütteln und bei der Zentrifugation wurden wie folgt variiert:

Schüttelfrequenz: 3 U/min, 7 U/min, 15 U/min bei 24 h Schüttelzeit

Schüttelzeit: 2 h, 5 h, 24 h bei 7 U/min

Zentrifugation

bei 20.000 x g – 30 min	nach Schüttelfrequenz 3; 7; 15 U/min
bei 14.000 x g – 41 min	nach Schüttelfrequenz 7 U/min (nur BAM)
bei 8.000 x g – 72 min	nach Schüttelfrequenz 7 U/min
bei 2.000 x g – 300 min	nach Schüttelfrequenz 7 U/min

Die Dauer der Zentrifugation bei der jeweiligen Zentrifugationsintensität entspricht dem eingesetzten Rotor und richtet sich nach der im DIN-Normentwurf angegebenen Umrechnung.

5.2. Untersuchungsmethoden

5.2.1. Eluatherstellung

Die Eluatherstellung erfolgte nach E DIN 19527 [5], im Weiteren als **Elutionsstandardtest** bezeichnet. Nach dem Schütteln im Überkopfschüttler (7 U/min, 24 h) ließ man die suspendierten Feststoffe etwa 15 min absetzen. Danach erfolgte ein weitestgehendes Dekantieren der überstehenden Flüssigkeit. Die dekantierte Flüssigkeit wurde zentrifugiert. Die Dauer der Zentrifugation betrug bei der Zentrifugationsintensität von 20.000 x g 30 min. Die Zentrifuge wurde während der Zentrifugation auf $20 \pm 2^\circ\text{C}$ temperiert.

Nach der Zentrifugation wurde die dekantierte überstehende Flüssigkeit durch ein Glasfasermikrofilter unter Verwendung einer Druckfiltrationseinrichtung gefiltert.

Für die Robustheitsuntersuchungen wurden die Schüttelfrequenz und -dauer sowie die Zentrifugationsintensität und -dauer entsprechend Pkt. 5.1. variiert.

Trübung, pH-Wert und elektrische Leitfähigkeit der Eluate wurden vor und nach der Druckfiltration gemessen.

5.2.2. Analytik

5.2.2.1. Polycyclische Aromatische Kohlenwasserstoffe (PAK)

Die PAK-Analytik erfolgte nach DIN EN ISO 17993 [16].

Liste der Analyten

16 EPA-PAK mittels UV-Detektion

15 EPA-PAK (16 EPA-PAK ohne Acenaphthylen) mittels Fluoreszenzdetektion (siehe Tabelle 8)

Extraktion aus Feststoff

10 g Boden werden in einen Erlenmeyerkolben auf 0,01 g genau eingewogen und mit 25 ml Methanol versetzt. Der Kolben wird verschlossen und die Probe durch kräftiges Schütteln aufgeschlämmt. Die Probe wird 15 min bei 40°C im Ultraschallbad extrahiert. Danach wird die Probe erneut aufgeschlämmt und über Nacht stehen gelassen. Bei klaren, nicht gefärbten Extrakten wird eine Teilmenge des Extraktes ohne weitere Vorbereitung in ein Probenvial überführt und per HPLC analysiert. Sind die Extrakte gefärbt oder trübe, muss die Probe verdünnt und über C_{18} -modifizierte Benzolsulfonsäure-Kartuschen oder über $0,45 \mu\text{m}$ -Spritzenfilter aufgereinigt werden.

Extraktion aus wässrigem Eluat

Die Masse der Eluatmenge wird bestimmt. Das Eluat (100–500 ml je nach PAK-Konzentration) wird mit 20 ml n-Hexan im Horizontalschüttler 20 min geschüttelt (250 U/min). Die organische Phase wird im Scheidetrichter abgetrennt und über Na₂SO₄ gesammelt. Das Ausschütteln wird insgesamt dreimal durchgeführt. Die gesammelten und getrockneten organischen Phasen werden filtriert und zweimal mit n-Hexan gespült. Das Lösungsmittel wird i. Vak. eingeeengt, mit Acetonitril auf 20 ml aufgefüllt, erneut eingeeengt und in einen 1 bzw. 2 ml-Maßkolben überführt. Die Probe wird in ein Vial überführt und per HPLC analysiert.

Analytik per HPLC

Gerät: Agilent 1200 mit Diodenarray (DAD)- und Fluoreszenzdetektor (FLD)

Trennsäule: Zorbax Eclipse PAH 4,6x100 mm; 1,8 µm

Eluent: Acetonitril/Wasser

Gradient (Angaben in % Acetonitril): 40_{0min} $\xrightarrow{10/\text{min}}$ 100_{3,5min}

Injektionsvolumen: 2,5 µl

Temperatur Säulenofen: 25°C

Externer Standard: NIST 1647e (16 EPA-PAK in Acetonitril)

Tabelle 8: Wellenlängen zur Fluoreszenzdetektion

PAK	FLD Wellenlänge [nm]	
	Anregung	Emission
Naphthalin		
Acenaphthen	275	350
Fluoren		
Phenanthren		
Anthracen	260	420
Fluoranthren	270	440
Pyren		
Benz[a]anthracen	260	420
Chrysen		
Benzo[b]fluoranthren		
Benzo[k]fluoranthren		
Benzo[a]pyren	290	430
Dibenz[a,h]anthracen		
Benzo[g,h,i]perylen		
Indeno[1,2,3-c,d]pyren	250	500

5.2.2.2. Mineralölkohlenwasserstoffe (MKW)

Die Analytik der MKW erfolgt nach DIN EN ISO 9377 [17].

Liste der Analyten

Summenparameter der Mineralölkohlenwasserstoffe C₁₀-C₄₀ sowie C₁₀-C₂₂.

Extraktion aus Feststoff

20-30 g Boden werden in eine 250 ml-Glasflasche auf 0,01 g genau eingewogen und mit 40 ml Aceton und exakt 30 ml RTW-Lösung (C₁₀ und C₄₀ in n-Hexan) 1 h im Horizontalschüttler bei 175 U/min extrahiert. Nach der Zugabe von 30 ml destilliertem Wasser wird für weitere 5 min bei 260 U/min extrahiert. Danach wird für 5 min bei 3000 U/min zentrifugiert. Die überstehende Lösung wird über einen mit Glaswolle gefüllten Trichter in ein 100 ml-Glasflasche überführt. Nach der Phasentrennung im Scheidetrichter wird die organische Phase mit 70 ml destilliertem Wasser erneut für 5 min bei 260 U/min geschüttelt. Nach erneuter Phasentrennung wird die organische Phase über Na₂SO₄ mind. 20 min getrocknet. (Stehenlassen der Lösung über Nacht im Kühlschrank ergibt keine Minderbefunde). Der getrocknete Extrakt wird portionsweise über eine Clean-up Säule (Glassäule mit Glasfilter und ca. 3 g Florisil) gegeben, und nicht nachgewaschen. Das Lösungsmittel wird i. Vak. auf ca. 1 ml eingeeengt, in einen 2 ml-Maßkolben überführt und mit n-Hexan aufgefüllt. Die Probe wird in ein Vial überführt und per GC analysiert.

Extraktion aus wässrigem Eluat

Die Masse der Eluatmenge wird bestimmt. Ca. 25 ml RTW-Lösung (C₁₀ und C₄₀ in n-Hexan) werden zum Eluat gegeben, dann wird 30 min im Horizontalschüttler bei 260 U/min extrahiert. Die organische Phase wird im Scheidetrichter abgetrennt und über Na₂SO₄ gesammelt. Das Ausschütteln wird insgesamt zweimal durchgeführt. Gegebenenfalls wird weiteres Na₂SO₄ zugegeben. Zur Trocknung wird der Extrakt mind. 20 min stehen lassen. (Stehenlassen der Lösung über Nacht im Kühlschrank ergibt keine Minderbefunde). Der getrocknete Extrakt wird portionsweise über eine Clean-up Säule (Glassäule mit Glasfilter und ca. 3 g Florisil) gegeben, mit n-Hexan nachgewaschen. Das Lösungsmittel wird i. Vak. auf ca. 1 ml eingeeengt, in einen 2 ml-Maßkolben überführt und mit n-Hexan aufgefüllt. Die Probe wird in ein Vial überführt und per GC analysiert.

Analytik per GC

Gerät: Shimadzu GC-2010 Plus mit Flammenionisationsdetektor (FID) und temperaturprogrammierbarem Injektor (PTV)

Trennsäule: DB-5; 0,32 mm x 15 m; 0,25 µm

Trärgas: Stickstoff

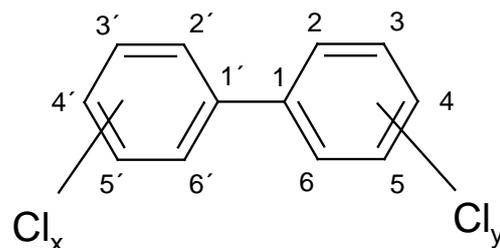
Temperaturprogramm: 45°C_{2,5min} $\xrightarrow{35^\circ\text{C}/\text{min}}$ 150_{0min} $\xrightarrow{25^\circ\text{C}/\text{min}}$ 340°C_{2,0min}

Injektionsvolumen: 1,0 µl

5.2.2.3. Polychlorierte Biphenyle (PCB)

Liste der analysierten Substanzen

Nummer	Position Chloratome
PCB 28 + 31	2,4,4'; 2,4,5'
PCB 52	2,2',5,5'
PCB 101	2,2',4,5,5'
PCB 138	2,2',3,4,4',5'
PCB 153	2,2',4,4',5,5'
PCB 180	2,2',3,4,4',5,5'



Interner Standard: PCB 209

Extraktion aus Feststoff mittels ASE

Einwaage von ca. 5 g Boden in 100 ml-Bechergläser. Mischen mit ausgeheiztem Na_2SO_4 (ca. 22 g) und Überführung in ASE-Zelle (22 ml).

ASE-Bedingungen

Extraktions-/ Lösungsmittel	n-Hexan/Aceton, 1:1, v+v
Temperatur	120°C
Druck	14 MPa
Flush (Extraktionsmittel)	150 % des Zellvolumens
Purge (mit N ₂)	1 MPa für 99 sec
Statische Extraktion	10 min
Vorheizphase (bis 120°C)	3 min
Zahl der Extraktionszyklen	2

Aufarbeitung der Extrakte

- Die Extrakte werden mit n-Hexan/Aceton (1:1) auf 50 ml aufgefüllt
- Aliquote Volumina (5-45 ml) werden im Stickstoffstrom auf etwa 1 ml eingengt
- Zugabe Interner Standard und weiteres Einengen auf 200 µl
- Auffüllen mit n-Hexan auf 1 ml, Kieselgel clean up (siehe unten)
- Nach clean up wird die Lösung erneut im Stickstoffstrom auf ca. 1 ml eingengt und mittels GC/EI-MS/MS analysiert.

Extraktion aus wässrigem Eluat

- Zu 50 ml des Eluats werden 100 µl IS (PCB 209 in Aceton) gegeben
- Es werden 20 ml n-Hexan zugegeben und kurz von Hand geschüttelt
- Es wird 10 min bei 2560 x g (3500 U/min) zentrifugiert und die organische Phase abgenommen
- Nach erneuter Zugabe von 10 ml n-Hexan wird für weitere 15 min geschüttelt. Nach Zentrifugation (s.o.) wird die organische Phase abgenommen
- Die vereinigten organischen Phasen werden mit Na_2SO_4 getrocknet und im Stickstoffstrom auf etwa 2 ml eingengt
- Das Konzentrat wird einem Kieselgel clean-up unterzogen (20 cm-Säule + 20 ml n-Hexan)
- Nach clean up wird die Lösung erneut im Stickstoffstrom auf ca. 100 µl eingengt und mittels GC-MS/MS analysiert.

GC-MS Methode

Gerät: Varian 450-GC mit Varian IonTrap GC-MS/MS System 240-MS

Säule: Varian factor FOURTM capillary column, 30 x 0,25 mm ID, 0,25 µm VF-5ms

Trägergas: Helium, 1 ml/min

Injektion splitless, Injektortemperatur 285°C

Injektionsvolumen 1 µl

Temperaturprogramm Säulenofen:

1 min bei 100°C

mit 30°C/min auf 200°C

mit 10°C/min auf 310°C

5 min bei 310°C

Temperatur Transferline 280°C

Tabelle 9: Detektionsparameter

Substanz	Product ion mass range [m/z]	Quantifizierung [m/z]
PCB 28 + 31	185-265	186 + 188
PCB 52	250-300	255 + 257
PCB 101	285-330	289 + 291
PCB 138 + 153	320-365	325 + 327
PCB 180	355-400	259 + 361
PCB 209 (IS)	420-508	428 + 430

5.2.2.4. Phenole

Liste der analysierten Substanzen

Phenol

2-Methylphenol (o-Kresol)

3-Methylphenol (m-Kresol)

4-Methylphenol (p-Kresol)

2,6-Dimethylphenol

3,4-Dimethylphenol

Interner Standard: 4-Fluorphenol

Extraktion aus Feststoff

- Einwaage von 0,5 g Boden in 15 ml-PP-Zentrifugenröhrchen mit Schraubdeckel
 - + 2 ml Puffer (Na₂CO₃ / NaHCO₃, pH 9,8)
 - + 1 ml 0,5 m TBA (Tetrabutylammoniumhydrogensulfat, Ionenpaar-Reagenz, pH 10)
 - + 5 ml TBME (Tertiärbutylmethylether)
- Die Probe wird 30 min im Ultraschallbad behandelt, anschließend 10 min mittels Vortex-Mixer geschüttelt und dann bei 3345 x g (4000 rpm) für 10 min zentrifugiert

- 100 µl der organischen Phase (oben) werden abgenommen und mit 100 µl Derivatisierungsreagenz MSTFA (N-Methyl-N-(trimethylsilyl)trifluoracetamid) im GC-Vial gemischt. Das Vial wird verschlossen und mittels GC-MS analysiert.

Extraktion aus wässrigem Eluat

- zu 20 ml des Eluats werden 200 µl IS (4-Fluorphenol, 50 µg/ml in MeOH) gegeben
 + 5 ml Puffer (Na₂CO₃ / NaHCO₃, pH 9,8)
 + 10 ml 0,5 m TBA (Tetrabutylammoniumhydrogensulfat, Ionenpaar-Reagenz, pH 10)
 + 20 ml TBME (Tertiärbutylmethylether)
- 30 min schütteln (Horizontalschüttler, 170 rpm), bei schlechter Phasentrennung kurz zentrifugieren (3 min, 800 x g).
- 100 µl der organischen Phase (oben) werden abgenommen und mit 100 µl Derivatisierungsreagenz MSTFA (N-Methyl-N-(trimethylsilyl)trifluoracetamid) im GC-Vial gemischt. Das Vial wird verschlossen und mittels GC-MS analysiert.

GC-MS Methode

Gerät: HP 5890 mit MSD 5972

Kapillartrennsäule, SGE BPX 5, 0,25 µm; 30 m x 0,25 mm

Trärgas: Helium, 0,4 Bar bei 60°C

Injektion splitless, Injektortemperatur 280°C

Injektionsvolumen 1 µl

Temperaturprogramm Säulenofen:

2 min bei 60°C

mit 10°/min auf 280°C

2 min bei 280°C

Temperatur Transferline 280°C

Tabelle 10: Detektion im SIM-mode

Substanz	M-H + TMS	M-H + TMS – CH3	Rt in min
Phenol	166	151	8,02 min
Methylphenol	180	165	ortho: 9,20 min meta: 9,35 min para: 9,53 min
Fluorphenol	184	169	8,15 min
Dimethylphenol	194	179	2,6: 10,84 min 3,4: 11,12 min

5.2.2.5. Begleitparameter

Trübung (DIN EN ISO 7027 [18]) mit einem Hach 2100 IS Trübungsmessgerät

Elektrische Leitfähigkeit (DIN EN 27888 [19]) mit einem WTW LF 437 Microprocessor Leitfähigkeitsmessgerät

DOC mit Shimadzu TOC-VCPH (incl. TNM-1; Total Nitrogen Measurement) mittels Differenzmethode $TOC = TC - IC$; Nach der Bestimmung des Gesamtkohlenstoffs (TC) durch katalytische Verbrennung wird der anorganische Kohlenstoff (IC) bestimmt (genauer, nur der Anteil an Carbonat und Bicarbonat) durch Versetzen der Probe mit verdünnter Salzsäure. Das ausgetriebene CO_2 wird mit NDIR (nicht dispersives Infrarot) gemessen (DIN EN 1484 [20]).

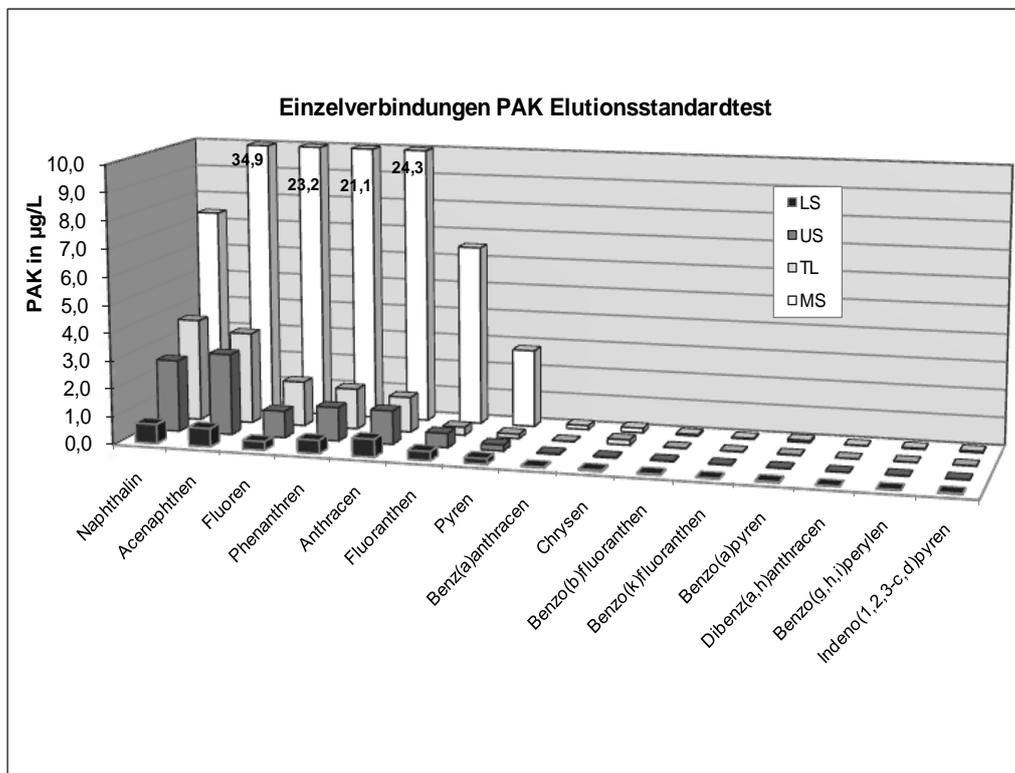
pH mit einem Schott CG 841 pH-Meter mit WTW SenTix 41 pH-Elektrode (DIN ISO 10390 [21]).

5.3. Ergebnisse der Robustheitsuntersuchungen

5.3.1. Elution der PAK-Testböden

5.3.1.1. Elutionsstandardtest

Beim Elutionsstandardtest wurden die Eluate 24 h bei 7 U/min geschüttelt, nach dem Dekantieren bei 20.000 x g zentrifugiert und über ein Glasfaserfilter druckfiltriert. In Abbildung 4 sind die Ergebnisse des Elutionsstandardtests der PAK-Testböden für die analysierten 15 PAK-Einzelverbindungen und deren Summe dargestellt.



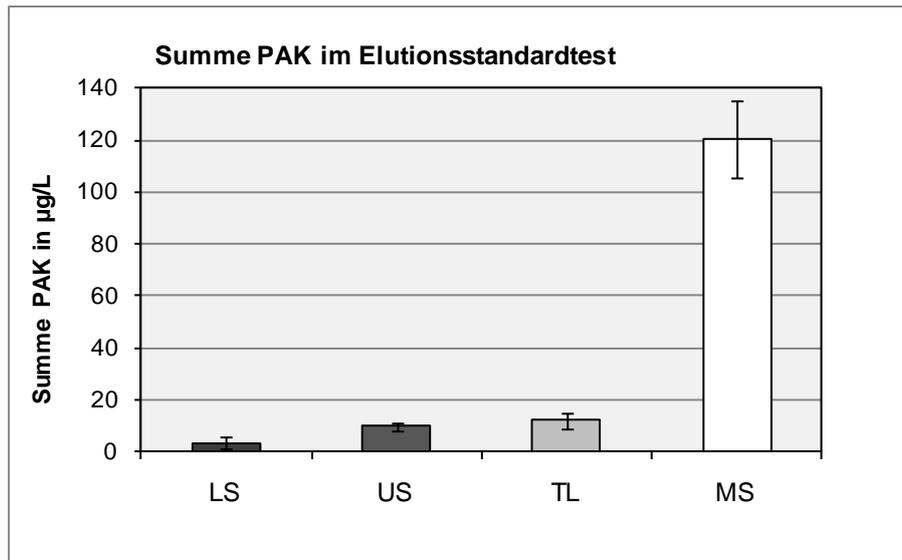


Abbildung 4: Vergleich Elution Testmaterialien – Elutionsstandardtest PAK-Einzelverbindungen und Summe PAK

Obwohl die PAK-Feststoffgehalte in den Ausgangsmaterialien etwa in der gleichen Größenordnung von 6,2 bis 9,5 mg/kg lagen (Tabelle 7), sind in den wässrigen Eluaten tendenzielle Unterschiede zu beobachten. Während in den Eluaten der drei Oberböden eine gewisse Abhängigkeit der PAK-Konzentrationen vom ansteigenden Feinanteil der Böden (LS zu TL) festzustellen ist, zeigt der Unterboden MS ein völlig anderes Verhalten. Bei diesem Boden wird auf Grund der geringen Sorptionskapazität ein deutlich höherer Anteil an PAK ausgelaugt.

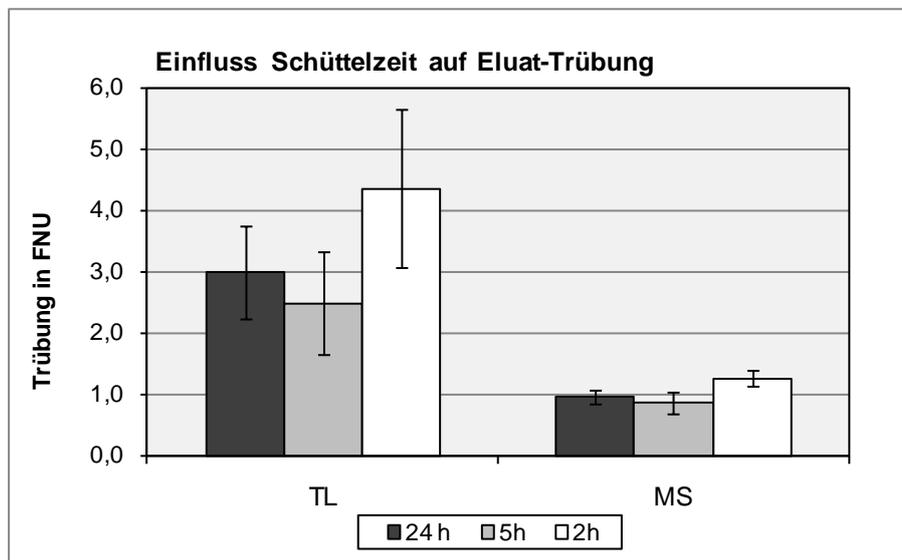
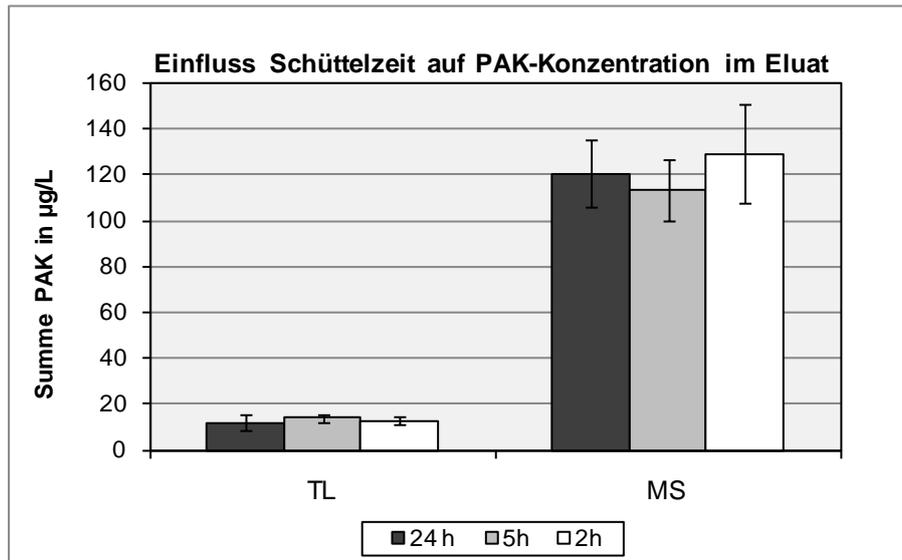
Diese Tendenz spiegelt sich auch in der Verteilung der PAK-Einzelverbindungen wieder. Allerdings besteht ein Unterschied zum Verteilungsmuster im Feststoff (vergl. Abb. 1). Es erfolgt eine leichte Verschiebung höherer Konzentrationen im Eluat in Richtung der besser wasserlöslichen PAK. Trübung und DOC-Gehalte der Eluate beim Standardtest lassen keine Abhängigkeiten erkennen (Tabelle 11).

Tabelle 11: Elutionsstandardtest PAK – Trübung und DOC-Gehalt

Boden	Trübung [FNU]	DOC [mg/L]
TL	2,98	87,4
US	13,20	59,2
LS	17,30	79,7
MS	0,96	22,1

5.3.1.2. Einfluss der Schüttelzeit

Der Einfluss der Schüttelzeit (24 h, 5 h, 2 h) auf die PAK-Konzentration im Eluat, die Eluattrübung und den DOC-Gehalt wurde an zwei Testmaterialien (TL, MS) bei einer Schüttelgeschwindigkeit von 7 U/min untersucht (Abbildung 5). Bei der PAK-Konzentration und der Trübung zeigen sich keine signifikanten Unterschiede. Warum der DOC-Gehalt beim TL nach 24 h Schütteln am niedrigsten ist, lässt sich nicht erklären.



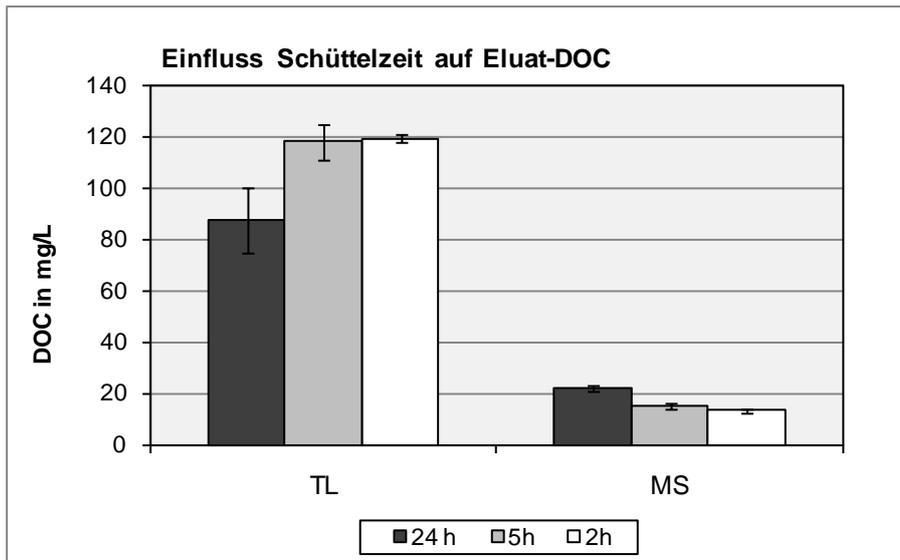
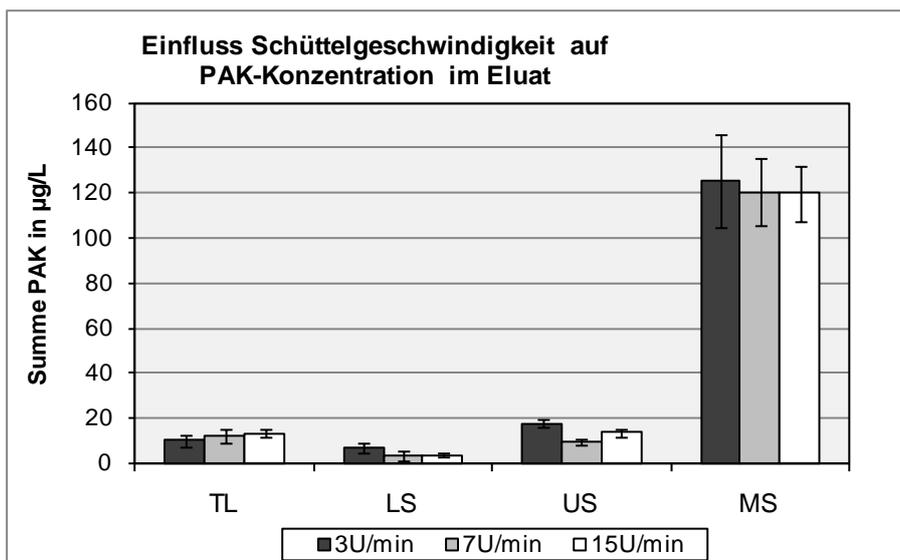


Abbildung 5: Elution von Testmaterial PAK – Einfluss der Schüttelzeit

5.3.1.3. Einfluss der Schüttelgeschwindigkeit

In Abbildung 6 sind die Ergebnisse der Untersuchungen des Einflusses der Schüttelgeschwindigkeit (3, 7, 15 U/min; 24 h Schütteln) auf die PAK-Konzentration im Eluat, die Trübung und den DOC-Gehalt dargestellt. Bei den PAK-Konzentrationen sind keine signifikanten Unterschiede erkennbar. Bei der Eluattrübung und dem DOC-Gehalt lassen sich keine eindeutigen Trends erkennen. Höhere Schüttelfrequenzen, welche eine größere Freisetzung von feinen Partikeln erwarten lassen könnten, führten nicht zu einer erhöhten Trübung.



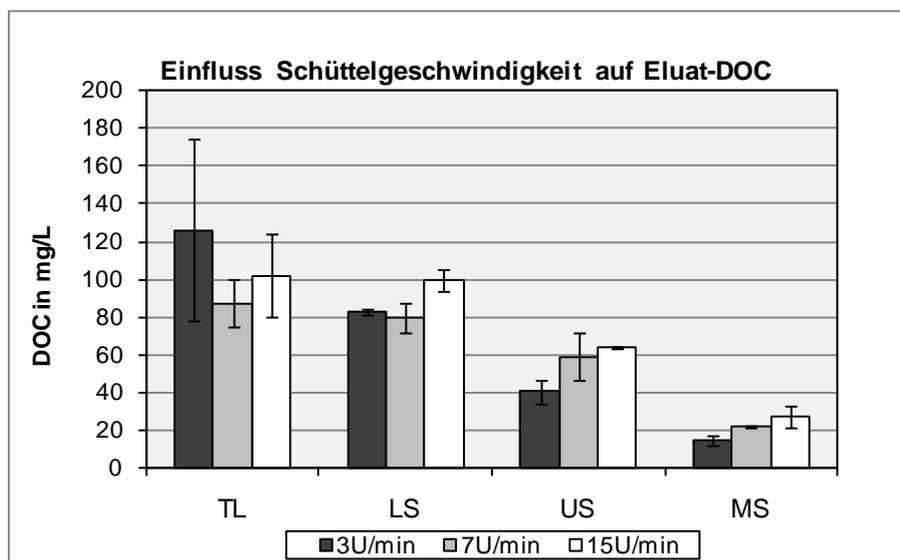
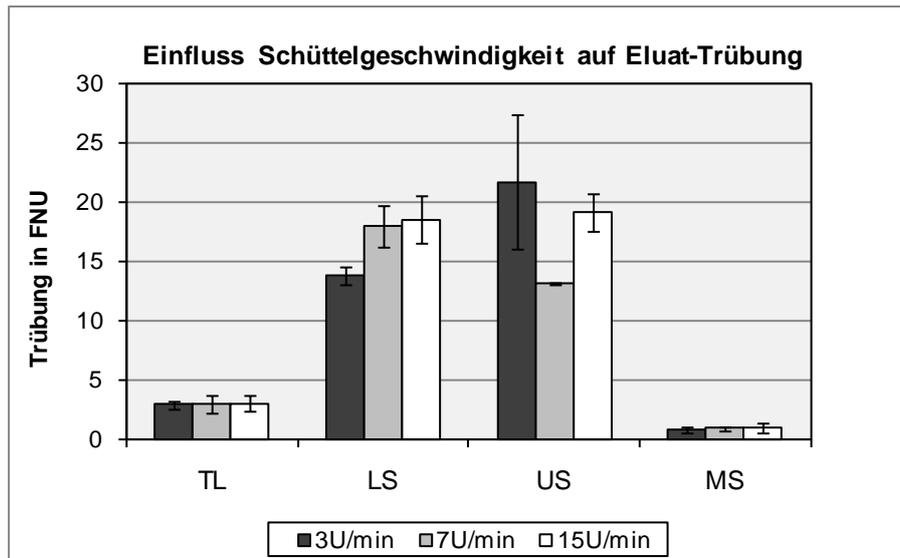


Abbildung 6: Elution von Testmaterial PAK – Einfluss der Schüttelgeschwindigkeit

5.3.1.4. Einfluss der Zentrifugationsintensität

Der Einfluss der Zentrifugationsintensität wurde nach dem 24-stündigen Schütteln der Eluate bei 7 U/min untersucht. Dabei wurden die Eluate bei Beschleunigungen von 2.000 x g, 8.000 x g und 20.000 x g zentrifugiert. Die Zentrifugationszeiten ergaben sich aus der im DIN-Normentwurf enthaltenen Umrechnung, um vergleichbare Abscheidegrade zu erzielen. Die Ergebnisse der Untersuchungen sind in Abbildung 7 dargestellt.

Auf Grund der vergleichbaren Abscheidegrade durch unterschiedliche Behandlungsdauern sollten auch bei verschiedenen Zentrifugationsintensitäten ähnliche Ergebnisse zu erwarten sein. Dies ist im Wesentlichen bei den PAK-Konzentrationen in den Eluaten auch der Fall.

Beim Boden LS wurde bei einer Zentrifugationsintensität von 2.000 x g und 300 min Zentrifugationsdauer eine sehr hohe Trübung gefunden, die deutlich über den Werten bei 8.000 x g bzw. 20.000 x g liegt. Dieses Phänomen lässt sich gegenwärtig nicht erklären.

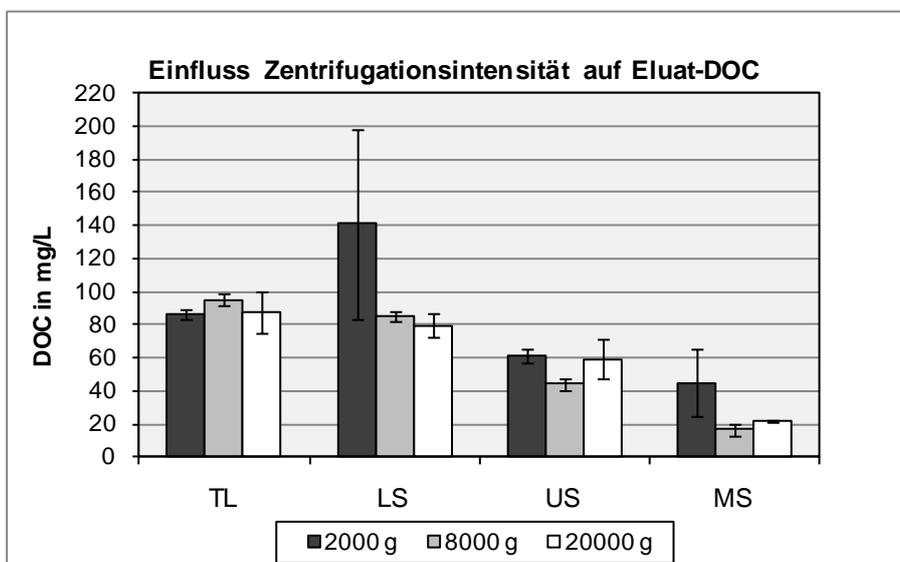
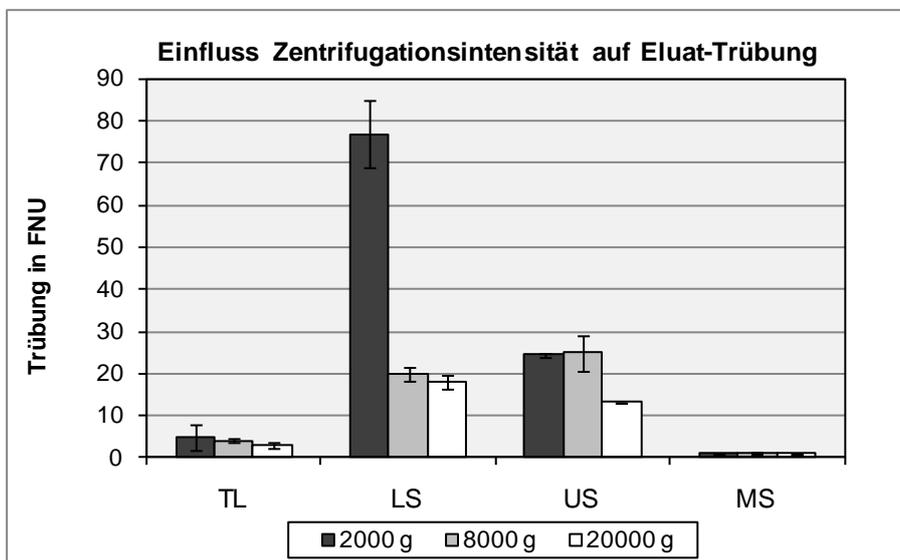
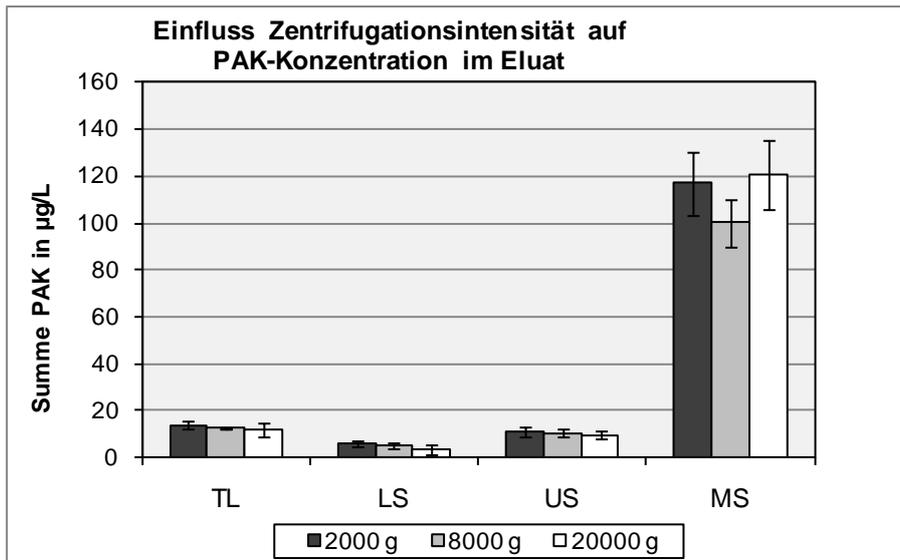


Abbildung 7: Elution von Testmaterial PAK - Einfluss der Zentrifugationsintensität

5.3.1.5. Einfluss der Druckfiltration auf die Eluattrübung

Der Einfluss der Druckfiltration auf die Eluattrübung wurde bei allen Versuchsvariationen ermittelt. In Abbildung 8 sind exemplarisch die Ergebnisse vom Elutionsstandardtest dargestellt. Dabei wurde die Trübung nach der Zentrifugation und nach der Druckfiltration gemessen. Es zeigt sich, dass alle Trübungswerte nach der Druckfiltration unter den in der Norm geforderten 20 FNU liegen.

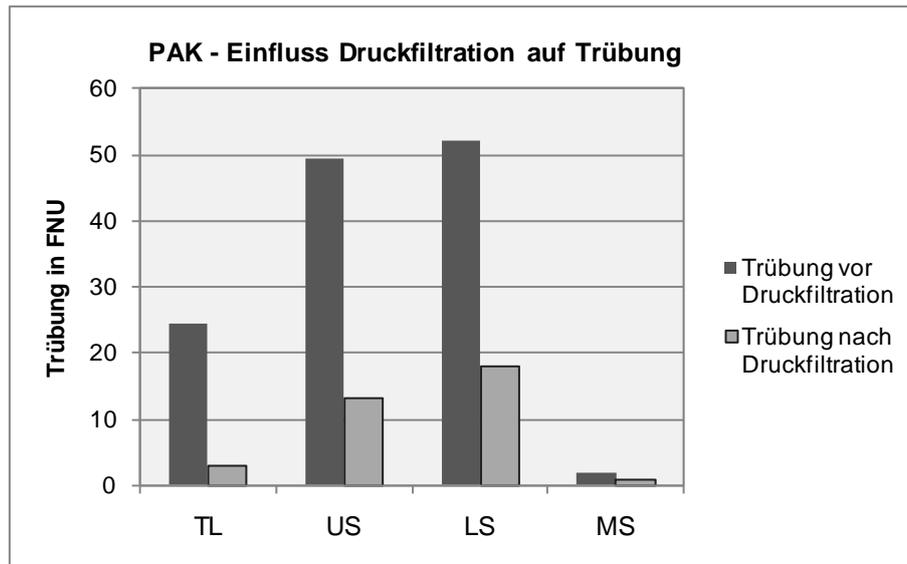


Abbildung 8: Elution von Testmaterial PAK - Einfluss der Druckfiltration auf die Eluattrübung

5.3.1.6. Fazit Elution PAK

Die Ergebnisse der Elutionsversuche mit PAK-haltigen Materialien lassen erkennen, dass bei Einhaltung der Vorgaben des Normentwurfs nachgewiesen anhand der Eluatkonzentrationen eine reproduzierbare Herstellung wässriger Eluate möglich ist.

Bei ähnlichen Feststoffgehalten in den vier Testmaterialien sind die eluierten PAK-Konzentrationen offensichtlich sehr stark von der Bodenmatrix abhängig.

Der Einfluss von Schüttelzeit und -geschwindigkeit auf die PAK-Konzentrationen erscheint gering. Trübung und DOC lassen keine signifikanten Trends erkennen.

Auch bei unterschiedlichen Zentrifugationsintensitäten sind bei angepassten Zentrifugationszeiten entsprechend dem Normentwurf die Unterschiede sehr gering (eine Ausnahme bei TL).

5.3.2. Elution der MKW-Testböden

5.3.2.1. Elutionsstandardtest

In Abbildung 9 sind die Ergebnisse der Elutionsstandardtests der MKW-Testböden sowohl für die MKW C₁₀ – C₂₂ als auch für die MKW C₁₀ – C₄₀ dargestellt.

Obwohl die MKW-Gehalte im Feststoff der Testmaterialien in einem ähnlichen Niveau zwischen 1.064 mg/kg (MS) und 1.400 mg/kg (LS) lagen (Tabelle 7), ist das Auslaugungsverhalten der MKW-belasteten Testmaterialien offensichtlich matrix-abhängig unterschiedlich.

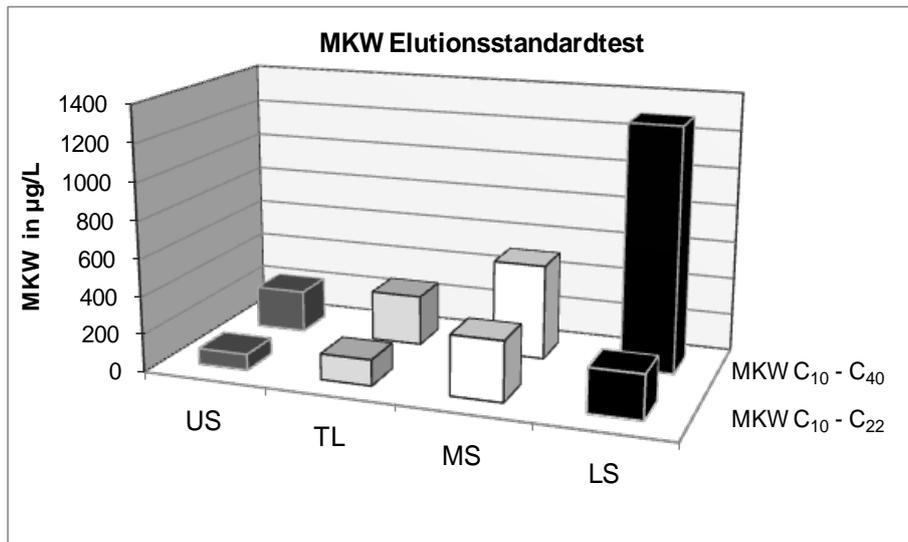


Abbildung 9: Vergleich Elution Testmaterialien – Elutionsstandardtest MKW

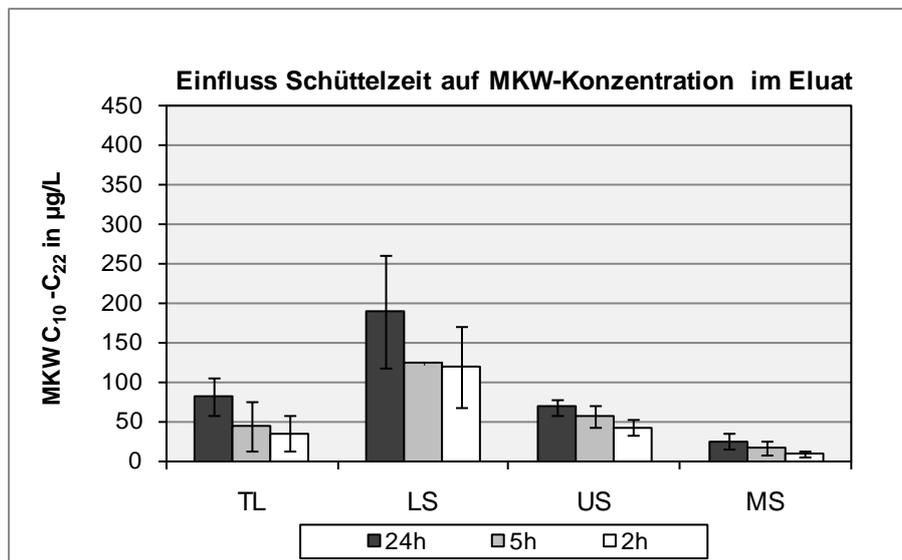
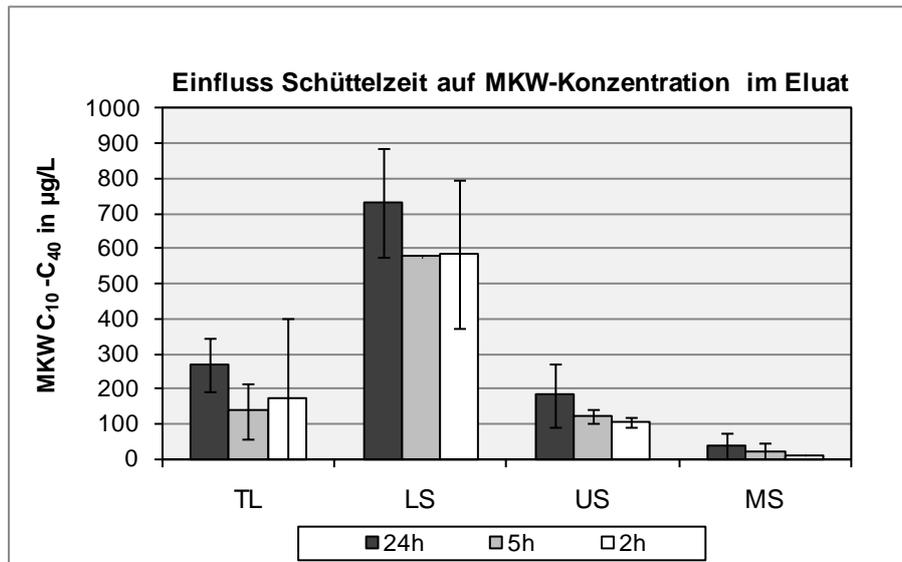
Auffällig ist die hohe MKW-Konzentration im Eluat des Testmaterials LS und hier in der MKW-Fraktion C₁₀ bis C₄₀. Wenn man den Anteil der Fraktion C₁₀ bis C₂₂ berücksichtigt, entstammt der weitaus größte ausgelaugte Teil der Fraktion C₂₂ bis C₄₀. Wenngleich der Trübungswert des Eluats des Testmaterials LS etwas höher liegt als bei den anderen Materialien (Tabelle 12), lässt sich damit die Ursache für das extrem unterschiedliche Auslaugverhalten nicht eindeutig erklären.

Tabelle 12: Elutionsstandardtest MKW – Trübung und DOC-Gehalt

Boden	Trübung [FNU]	DOC [mg/L]
TL	1,73	99,4
US	1,21	75,9
LS	6,42	56,1
MS	0,68	39,7

5.3.2.2. Einfluss der Schüttelzeit

Der Einfluss der Schüttelzeit auf MKW-Konzentrationen, Eluattrübung und DOC-Gehalt wurde nur in Vorversuchen bei einer Zentrifugationsintensität von 2.000 x g untersucht. Da die Gehaltsniveaus gegenüber den Testmaterialien für die Elutionsstandardtests nicht identisch waren, lassen sich die Ergebnisse nicht direkt vergleichen. Es zeigt sich aber auch hier, dass unabhängig von der Schüttelzeit die weitaus höchsten MKW-Konzentrationen in den Eluaten des Testmaterials LS gemessen wurden (Abbildung 10).



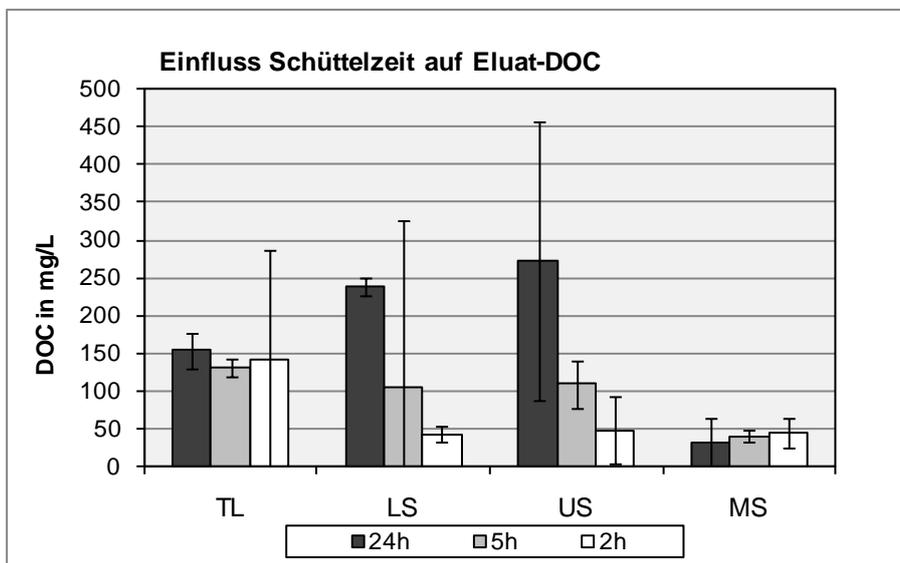
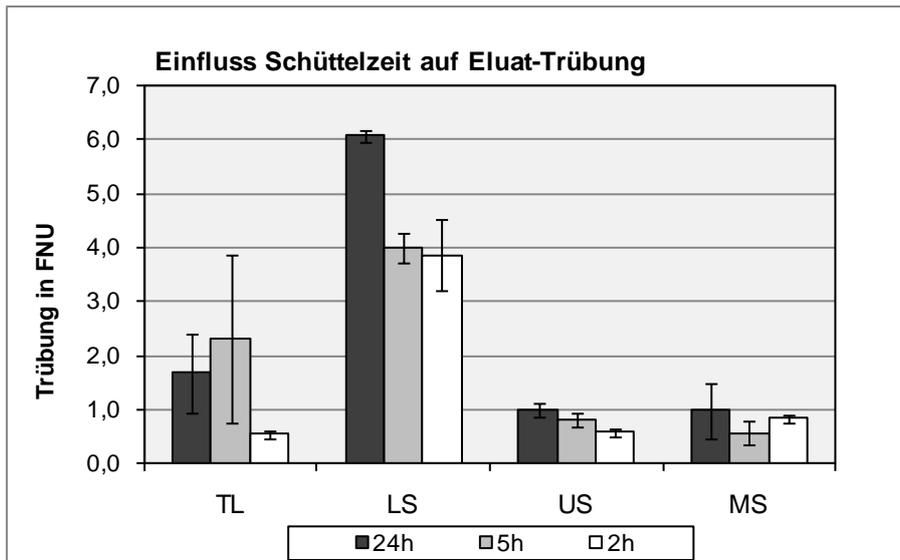
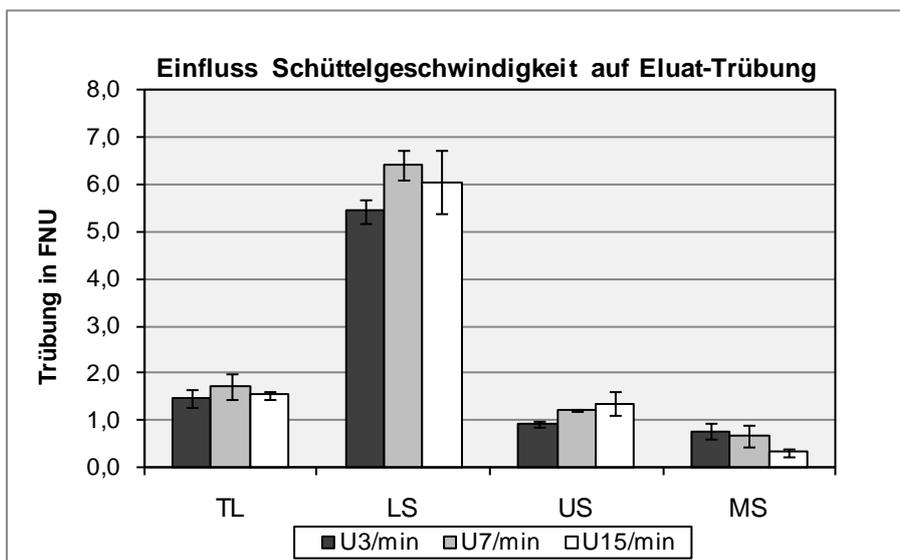
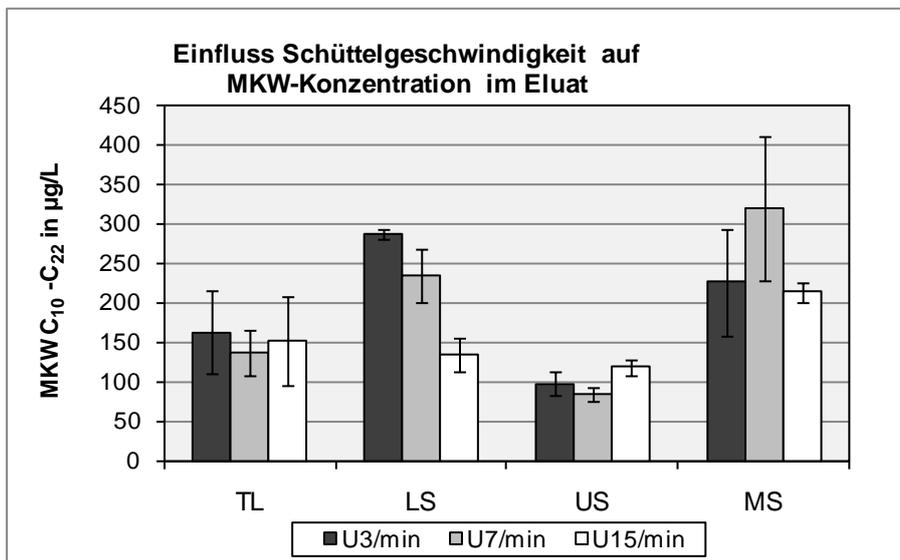
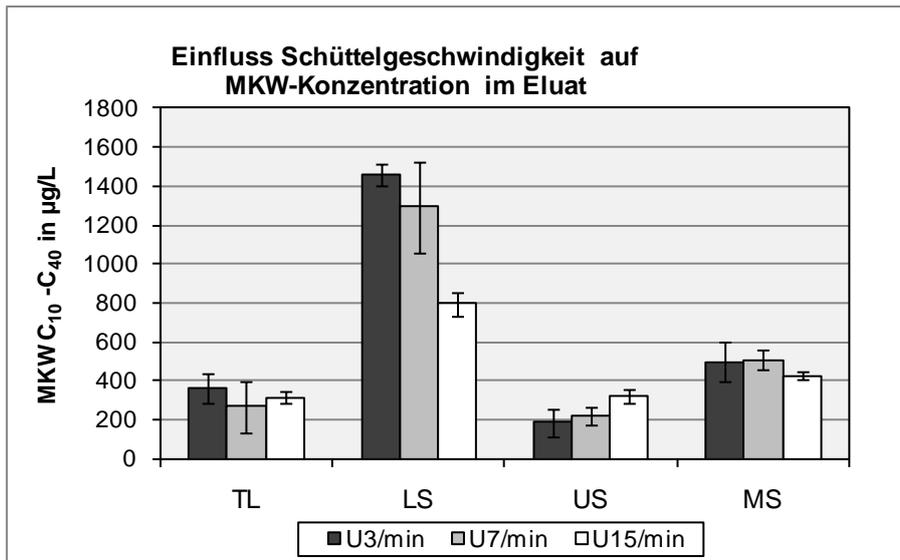


Abbildung 10: Elution von Testmaterial MKW – Einfluss der Schüttelzeit

Bei einer Schüttelzeit von 24 h wurden bei allen Testmaterialien und den beiden MKW-Fractionen die höchsten Konzentrationen im Eluat ermittelt.

5.3.2.3. Einfluss der Schüttelgeschwindigkeit

Die Ergebnisse der Untersuchungen zum Einfluss der Schüttelgeschwindigkeit auf MKW-Konzentrationen Eluattrübung und DOC-Gehalt sind in Abbildung 11 dargestellt. Die höchste Schüttelfrequenz führt offensichtlich nicht zu höheren MKW-Konzentrationen im Eluat. Auch unabhängig von der Schüttelgeschwindigkeit werden die meisten MKW aus dem Testmaterial LS ausgelaugt. Es zeigt sich bei diesem Material ein ähnlicher Trend in beiden Fraktionen, d.h. abnehmende Konzentrationen mit zunehmender Schüttelgeschwindigkeit.



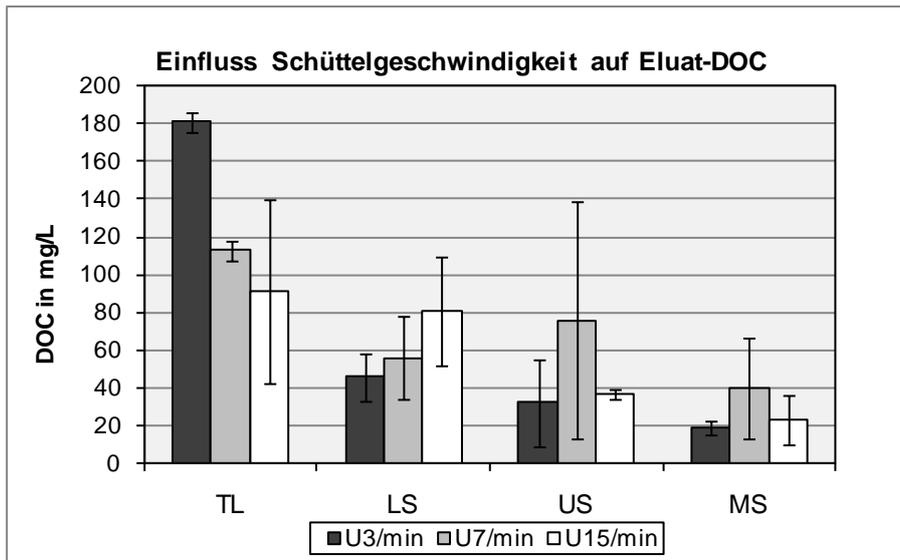
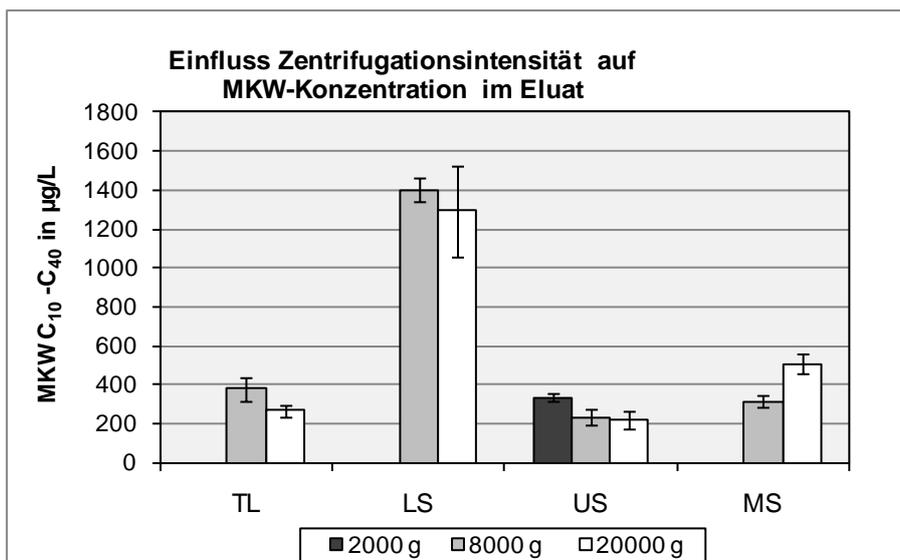


Abbildung 11: Elution von Testmaterial MKW – Einfluss der Schüttelgeschwindigkeit

5.3.2.4. Einfluss der Zentrifugationsintensität

Der Einfluss der Zentrifugationsintensität auf die MKW-Konzentrationen, die Eluattrübung und den DOC-Gehalt wurde bei allen vier Testböden bei Beschleunigungen von 8.000 x g und 20.000 x g untersucht. Zusätzlich wurden beim Testmaterial US noch 2.000 x g einbezogen (Abbildung 12).

Auch bei unterschiedlichen Zentrifugationsintensitäten erfolgte die stärkste Auslaugung von MKW aus dem Testboden LS. Nur beim Material MS wurden MKW C₁₀-C₂₂ bei einer Beschleunigung von 20.000 x g stärker freigesetzt als bei 8.000 x g.



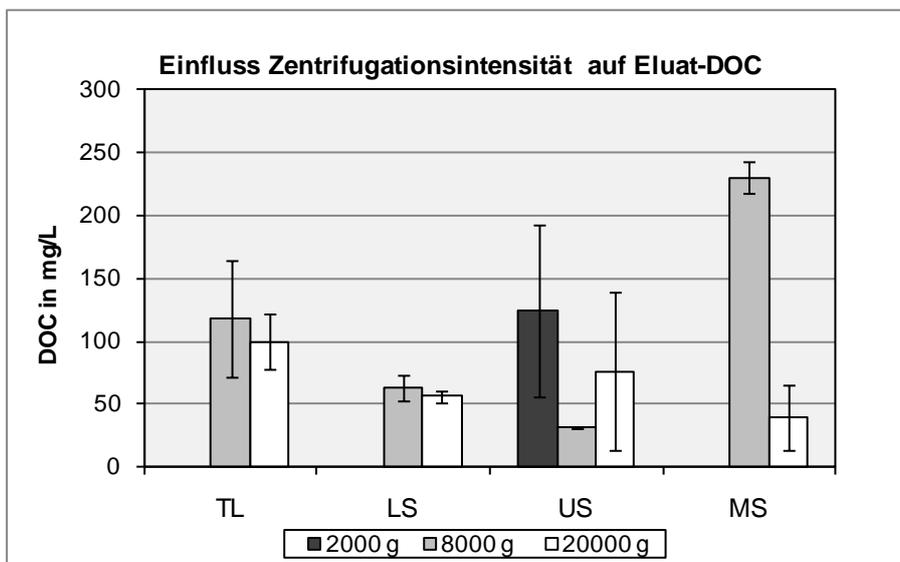
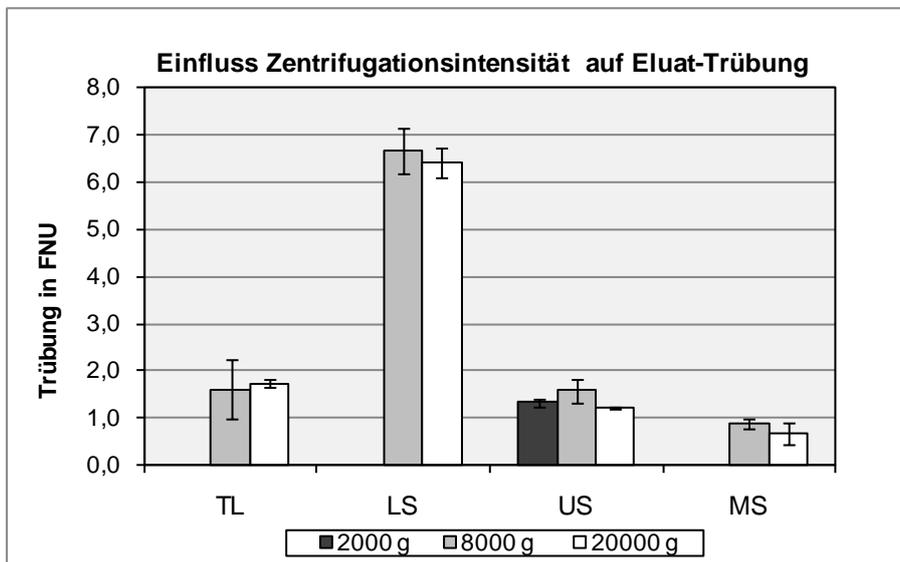
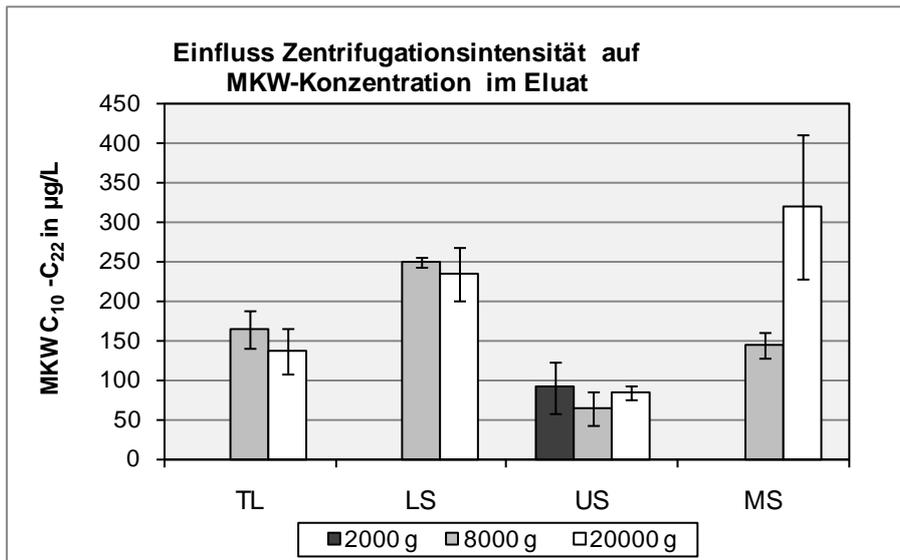


Abbildung 12: Elution von Testmaterial MKW – Einfluss der Zentrifugationsintensität

Insgesamt sind aber die Ergebnisse der Untersuchung des Einflusses unterschiedlicher Zentrifugationsintensitäten unter Berücksichtigung der Fehlerbalken relativ gut vergleichbar, so dass es den Untersuchungslaboren freigestellt bleiben kann, welche Zentrifuge sie unter Berücksichtigung der entsprechenden Umrechnung einsetzen.

5.3.2.5. Einfluss der Druckfiltration auf die Trübung

In Abbildung 13 ist der Einfluss der Druckfiltration auf die Eluattrübung beim Elutionsstandardtest mit den MKW-Testmaterialien dargestellt. Es zeigt sich auch hier, dass nach der Druckfiltration in jedem Fall der in der Norm geforderte Trübungswert erzielt werden konnte.

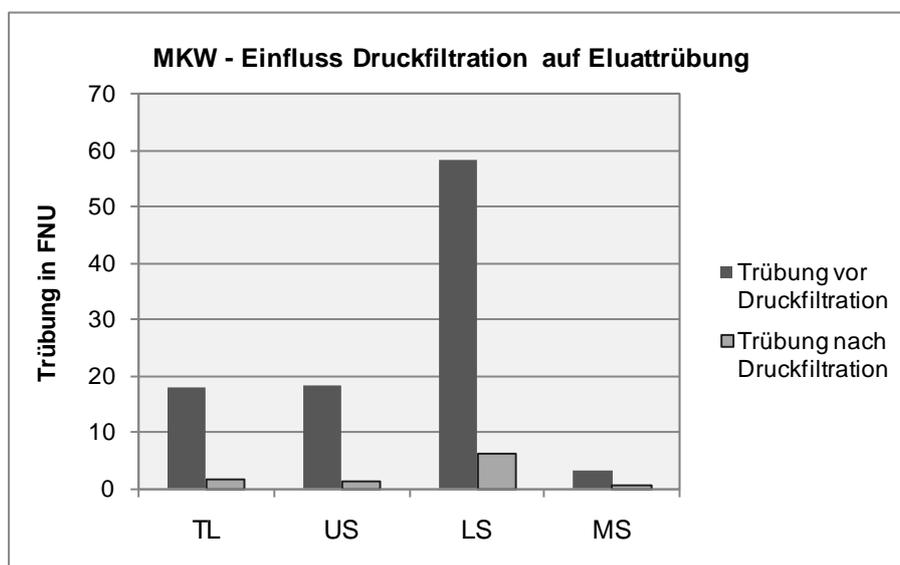


Abbildung 13: Elution von Testmaterial MKW - Einfluss der Druckfiltration auf die Eluattrübung

5.3.2.6. Fazit Elution MKW

Die Ergebnisse der Elutionsversuche mit MKW-haltigen Testmaterialien zeigen, dass auch hier bei Einhaltung der Vorgaben des Normentwurfs eine reproduzierbare Herstellung wässriger Eluate vorgenommen werden kann.

Die Elution ist matrixabhängig, trotz ähnlicher Ausgangskonzentrationen im Feststoff wurden die höchsten MKW-Konzentrationen aus dem Material LS ausgelaut.

Bei einer Schütteldauer von 24 h wurden bei allen Testmaterialien und den Fraktionen MKW C₁₀ bis C₄₀ und C₁₀ bis C₂₂ die höchsten Konzentrationen im Eluat ermittelt.

Höhere Schüttelgeschwindigkeiten gehen nicht mit höheren MKW-Konzentrationen im Eluat einher.

Der Einfluss der Zentrifugationsintensität auf die Konzentration im Eluat erscheint gering.

5.3.3. Elution der PCB-Testböden

5.3.3.1. Elutionsstandardtest

Alle Bodenmaterialien wurden aus der gleichen Altlast mit verschiedenen unbelasteten Referenzböden zusammen gemischt. Entsprechend ist der Gesamtgehalt der verschiedenen PCB-Kongenere in allen Materialien sehr ähnlich (Tabelle 7). Bei der wässrigen Elution treten geringe Unterschiede in der Zusammensetzung der eluierten PCB auf, die auf die unterschiedliche Bodenmatrix zurückzuführen sind. Dies zeigt Abbildung 14. Bei den Ausnahmen handelt es sich um die Kongenere, die am besten wasserlöslich sind. Diese sind in den Eluaten des Materials MS erhöht, was darauf zurückgeführt werden kann, dass MS als Unterboden die geringste Sorptionskapazität der eingesetzten Materialien besitzt. Die anderen betrachteten PCB sind so wenig wasserlöslich, dass dieser Einfluss im Eluat nicht mehr sichtbar ist.

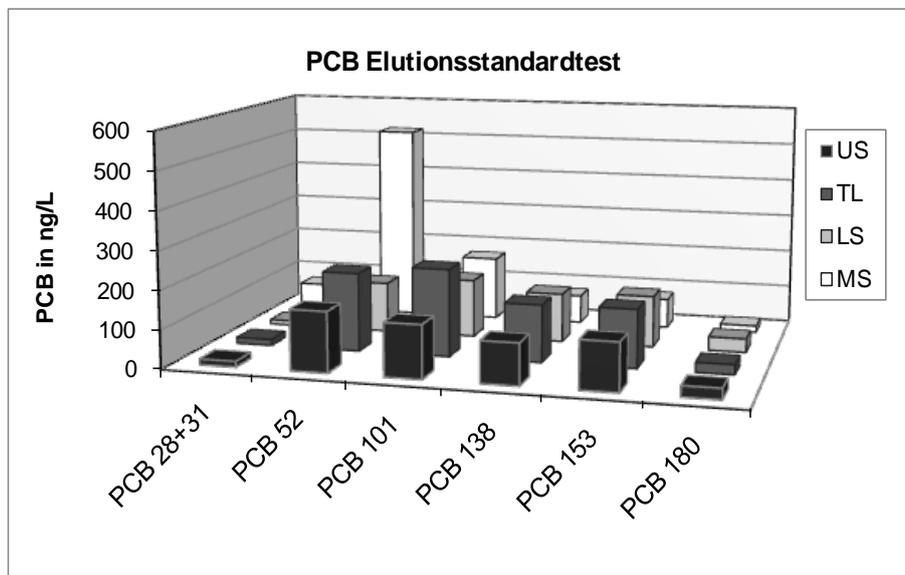


Abbildung 14: Vergleich Elution Testmaterialien – Elutionsstandardtest PCB

5.3.3.2. Reproduzierbarkeit der Elution

Die Reproduzierbarkeit der Elution ist insbesondere bei den schwer wasserlöslichen PCB von großer Bedeutung. Mit PCB-Materialien wurden insgesamt 114 Elutionen durchgeführt, d.h. 38 Elutionen jeweils als 3-fach Ansatz. Die Variationskoeffizienten der Summe der eluierbaren PCB in den jeweiligen 3-fach Ansätzen verteilen sich wie folgt (Einzeldaten siehe Anhang 3):

Variationskoeffizient < 10 %: n = 25

Variationskoeffizient 10 % < x < 16 %: n = 12

Variationskoeffizient > 20 % n = 1 (26,5 %)

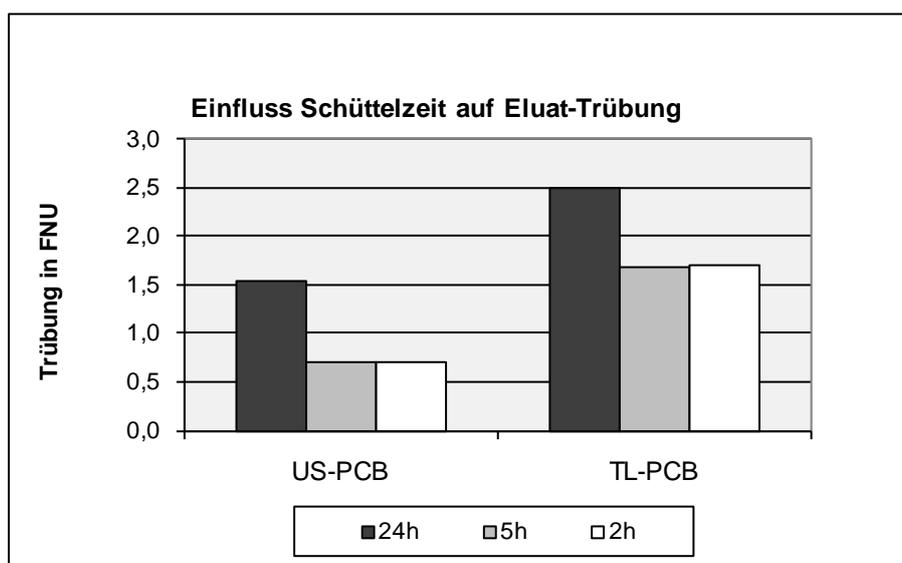
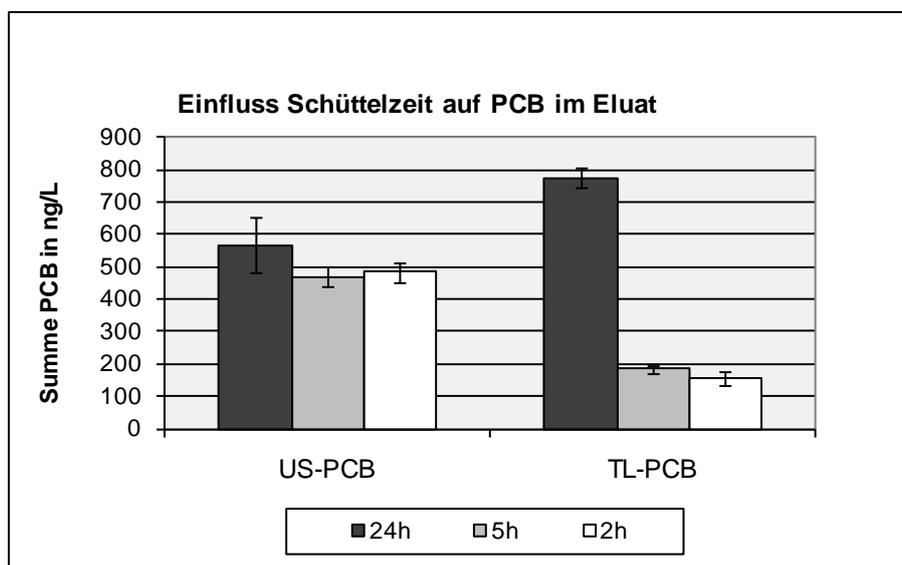
Die für diese Stoffgruppe in wässriger Lösung sehr gute Reproduzierbarkeit ist ein Hinweis auf die Robustheit des im Norm-Entwurf beschriebenen Verfahrens.

5.3.3.3. Einfluss Schüttelzeit

Der Einfluss der Schüttelzeit auf die PCB-Eluatkonzentration wurde an zwei der Materialien (TL-PCB und US-PCB) untersucht.

Bei einer Schüttelzeit von 2 und 5 Stunden sind bei beiden getesteten Materialien nur geringe Unterschiede sichtbar. Bei einer Schüttelzeit von 24 Stunden ist dagegen ein mehr oder weniger deutlicher Anstieg der PCB-Gehalte im Eluat festzustellen.

Diesem Trend folgt sehr analog auch die gemessene Trübung im Eluat, während die Konzentration an gelöstem organischem Kohlenstoff (DOC) keinen einheitlichen Trend zeigt, beim Material TL-PCB sogar eher gegenläufig (Abbildung 15).



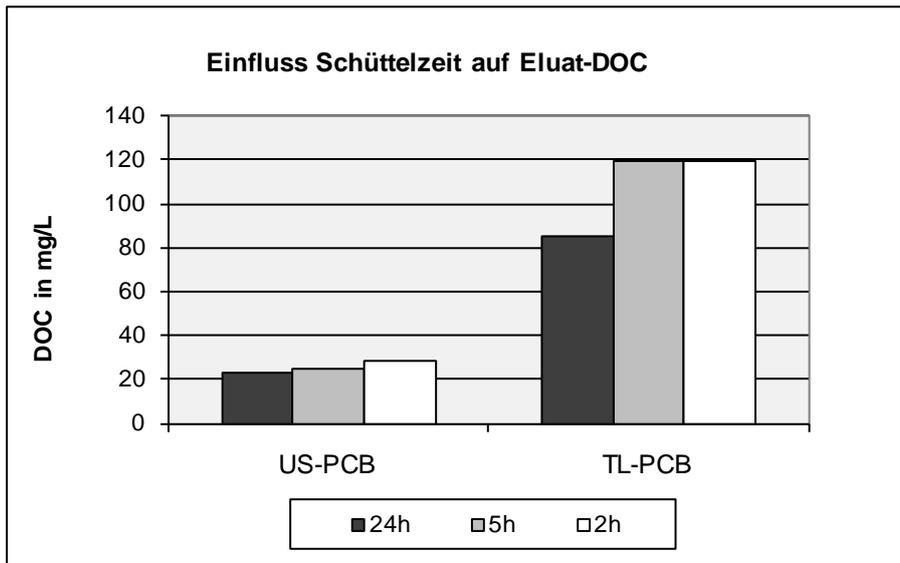


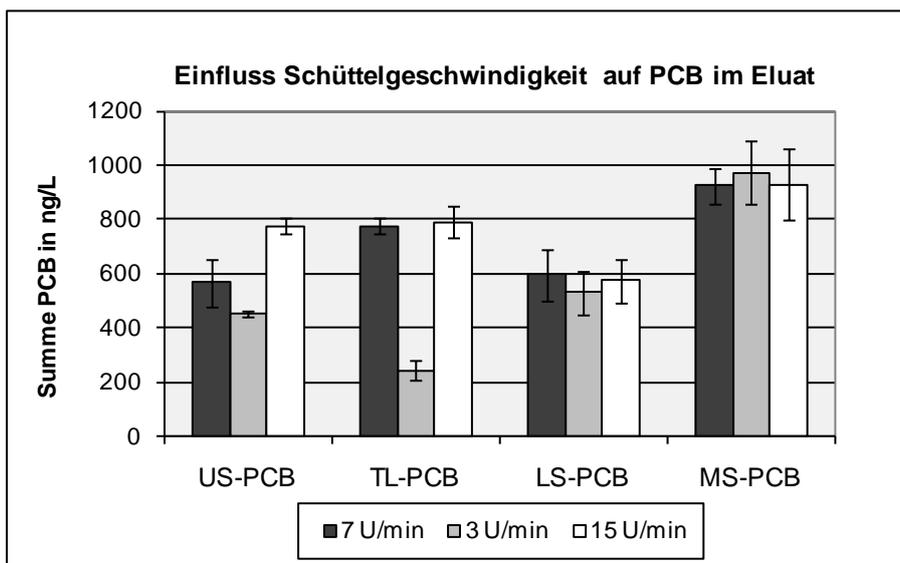
Abbildung 15: Elution von Testmaterial PCB – Einfluss der Schüttelzeit

5.3.3.4. Einfluss Schüttelgeschwindigkeit

Der Einfluss der Schüttelintensität wurde an allen vier Materialien erprobt.

In den Materialien US-PCB und andeutungsweise auch bei TL-PCB scheinen die PCB-Gehalte im Eluat mit steigender Drehzahl zuzunehmen. Dieser Trend lässt sich aber bei den anderen Materialien nicht bestätigen.

Bei der Trübung gibt es einige Schwankungen auf insgesamt niedrigem Niveau (Trübung generell unter 5 FNU), ein Trend ist nicht zu erkennen. Der DOC zeigt sich weitgehend unbeeinflusst von der Schüttelgeschwindigkeit (Abbildung 16).



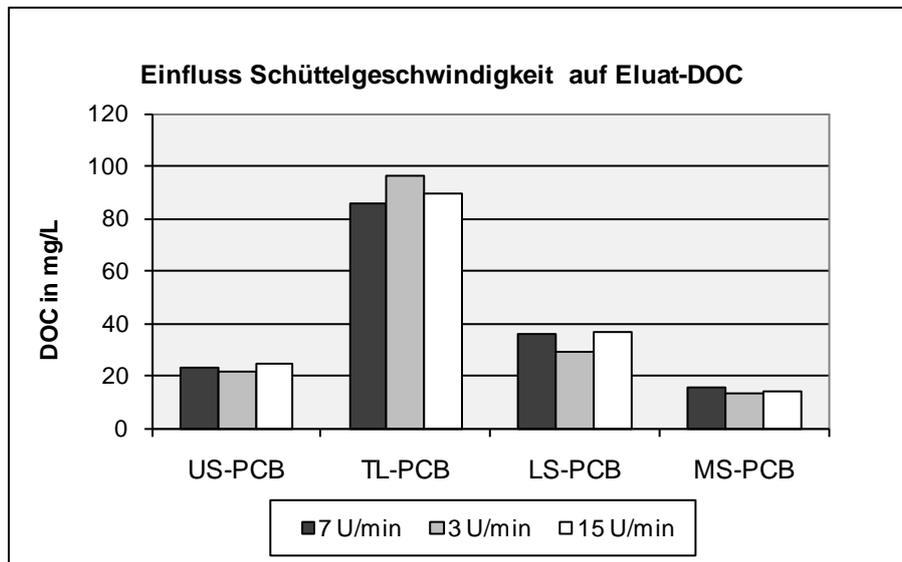
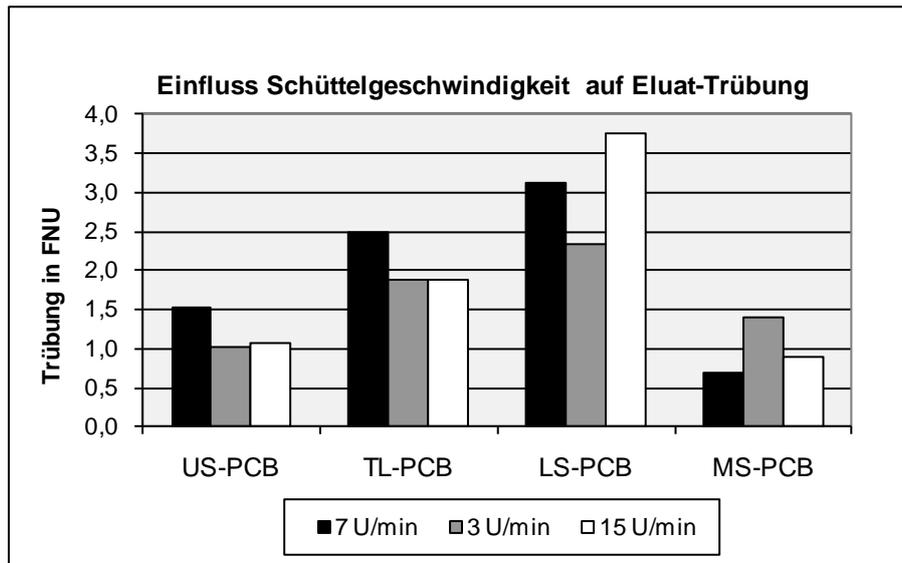


Abbildung 16: Elution von Testmaterial PCB – Einfluss der Schüttelgeschwindigkeit

5.3.3.5. Einfluss der Zentrifugationsdauer

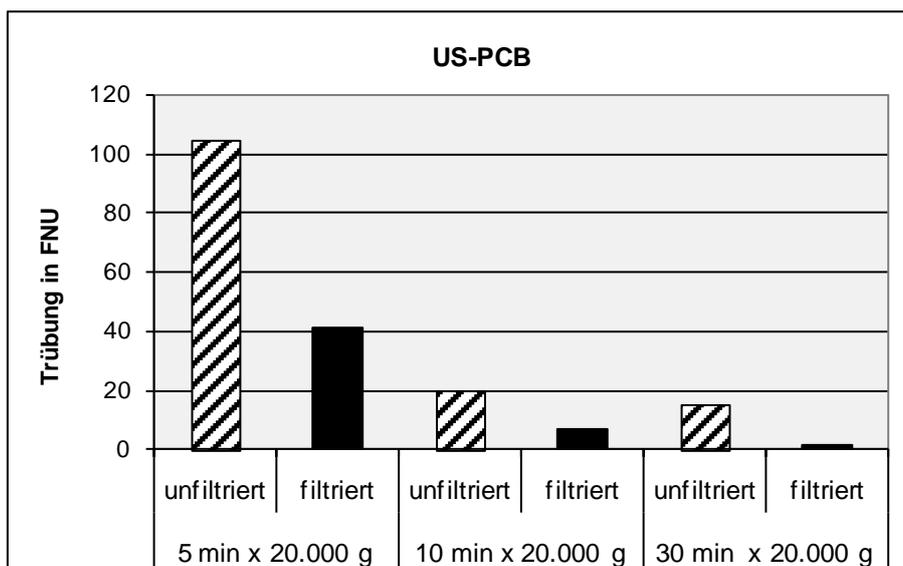
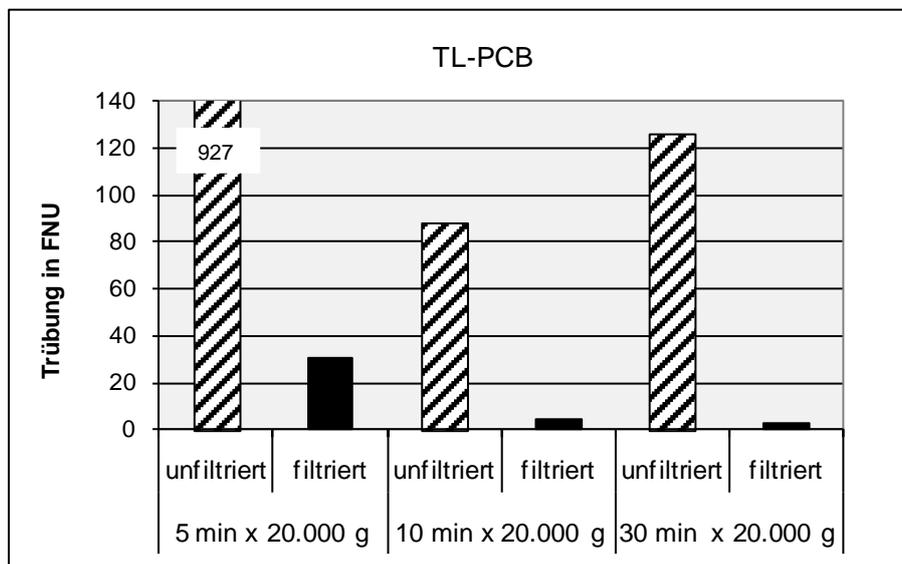
Bei unterschiedlich langer Zentrifugationsdauer mit der gleichen Zentrifugationsintensität wird ein unterschiedlicher Abscheidegrad der sedimentierbaren Feststoffanteile erzielt. Dies wird insbesondere bei der Trübung der Eluate offenbar. Eine Zentrifugation ist aber alleine nicht zur vollständigen Abtrennung der Feststoffe ausreichend. Feststoffe mit einer geringeren oder sehr ähnlichen Dichte wie das Elutionsmittel Wasser müssen mittels Filtration abgetrennt werden. Eine alleinige Filtration ohne vorherige Zentrifugation aber führt zum Aufbau eines Filterkuchens, der eine definierte Abscheidung verhindert.

Bereits vor der Filtration zeigt die Trübung klar an, dass bei längeren Zentrifugationsdauern bessere Abscheidegrade erzielt werden. Allerdings war die Abscheidung durch die Zentrifugation auch nach 5 min bereits so gut, dass kein Aufbau eines Filterkuchens mehr stattfand. Dennoch ist in den Eluaten auch nach Filtration bei allen Materialien sehr deutlich der Einfluss der Zentrifugationsdauer an

der Trübung erkennbar. Es wird deutlich, dass eine zu kurze Zentrifugation durch eine anschließende Filtration nicht kompensiert werden kann (Abbildung 17). Nach 5 Minuten Zentrifugation und anschließender Filtration werden die im Normentwurf vorgeschlagenen 20 FNU von drei der vier Testmaterialien nicht erreicht.

Das zeigen schließlich auch die Konzentrationen der im Eluat enthaltenen PCB. Wie bei der Prüfung der Schütteldauer bereits andeutungsweise erkennbar, folgt die PCB-Konzentration in diesem Versuch klar der Trübung (Abbildung 18). Als Ursache wird angenommen, dass die schwer wasserlöslichen PCB in den Eluaten überwiegend partikelgebunden und nur zu einem geringen Teil tatsächlich gelöst vorliegen.

Im Gegensatz dazu wird der DOC, bei dem es sich gemäß Definition um gelöste organische Substanz handelt, wie erwartet von der Zentrifugationsdauer fast nicht beeinflusst (Abbildung 19).



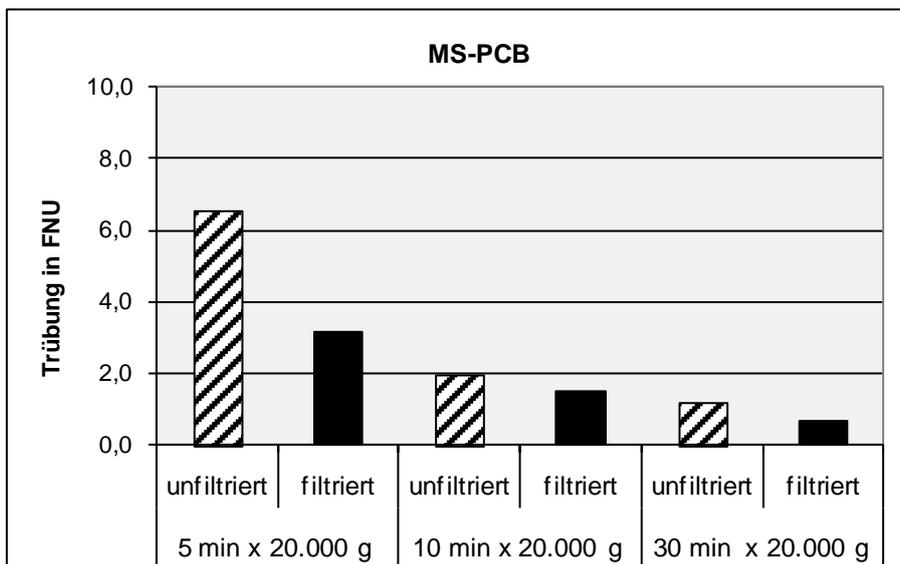
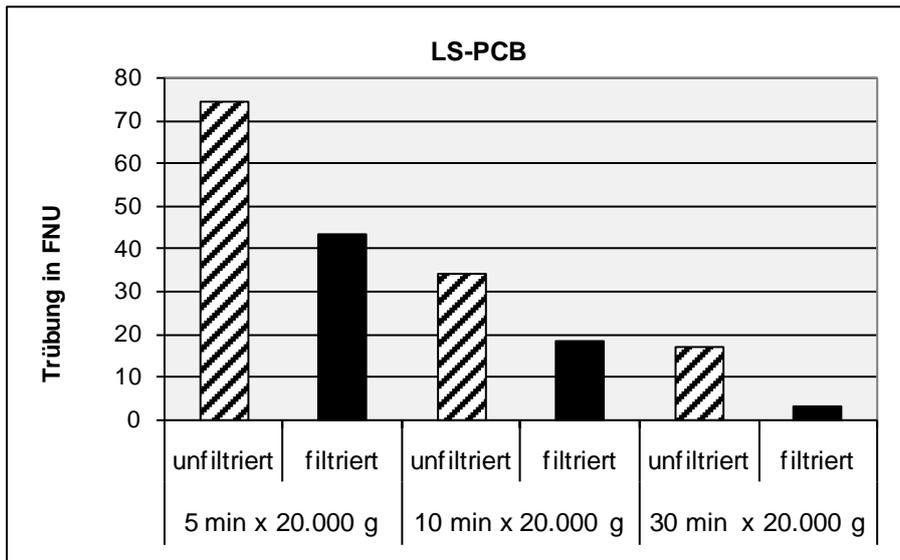


Abbildung 17: Einfluss der Zentrifugationsdauer auf die Eluattrübung

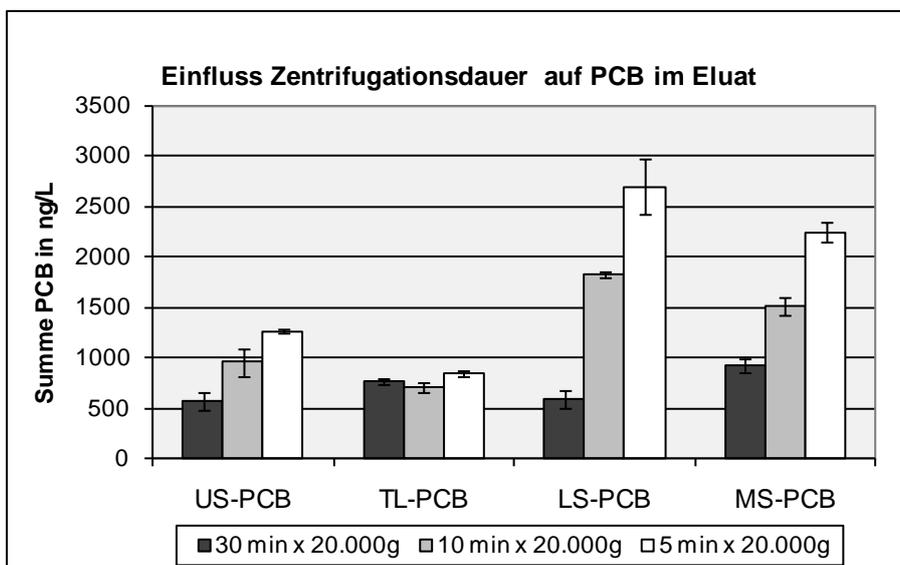


Abbildung 18: Einfluss der Zentrifugationsdauer auf die PCB-Konzentration im Eluat

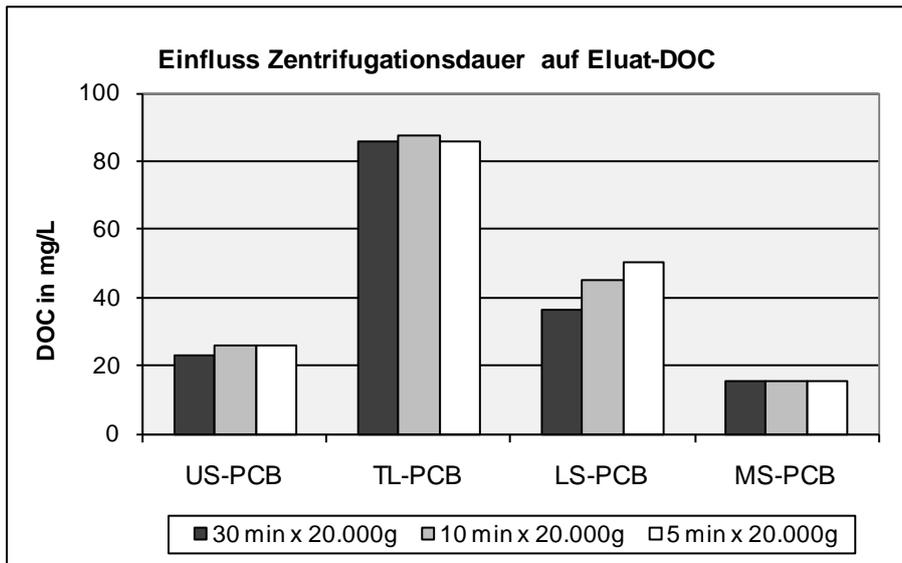
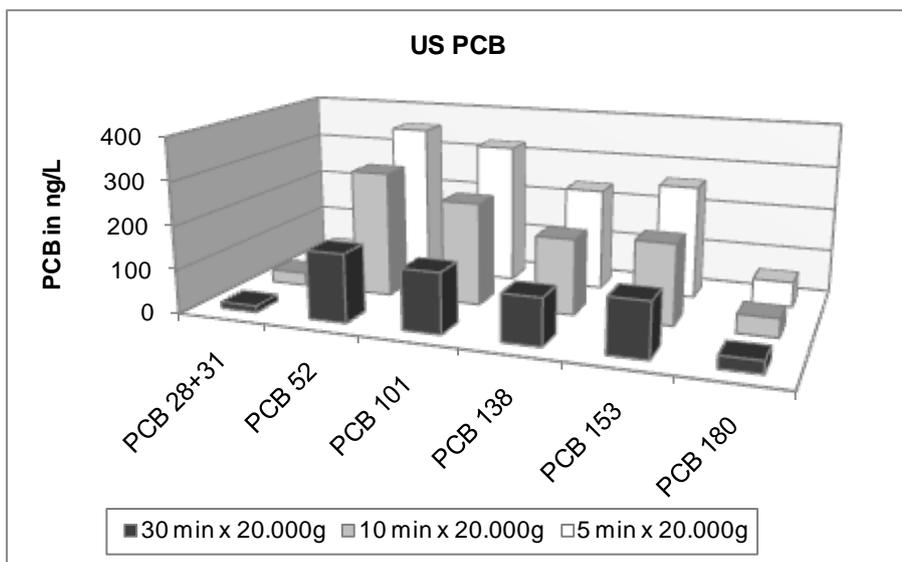
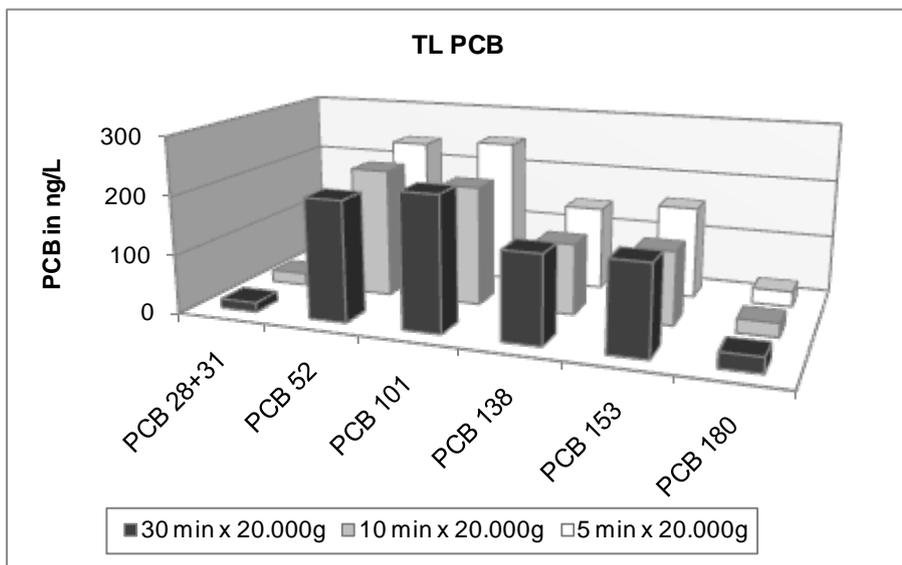


Abbildung 19: Einfluss der Zentrifugationsdauer auf DOC im Eluat



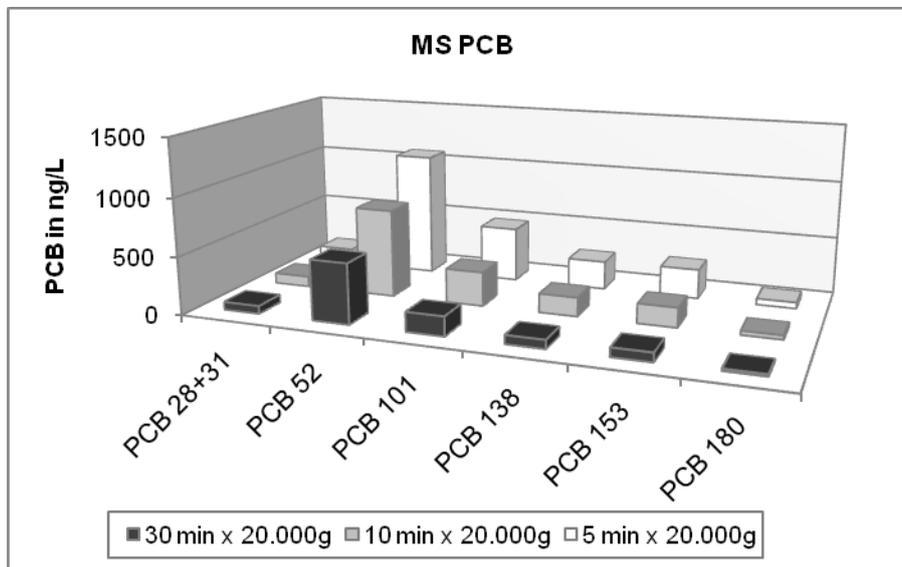
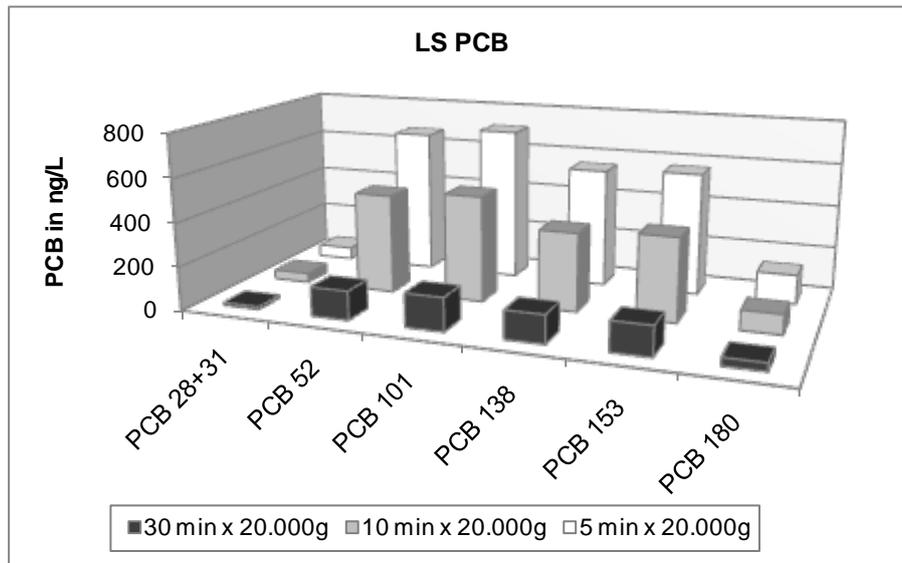


Abbildung 20: Einfluss der Zentrifugationsdauer auf die PCB-Konzentration im Eluat, Einzelstoff-aufgelöst

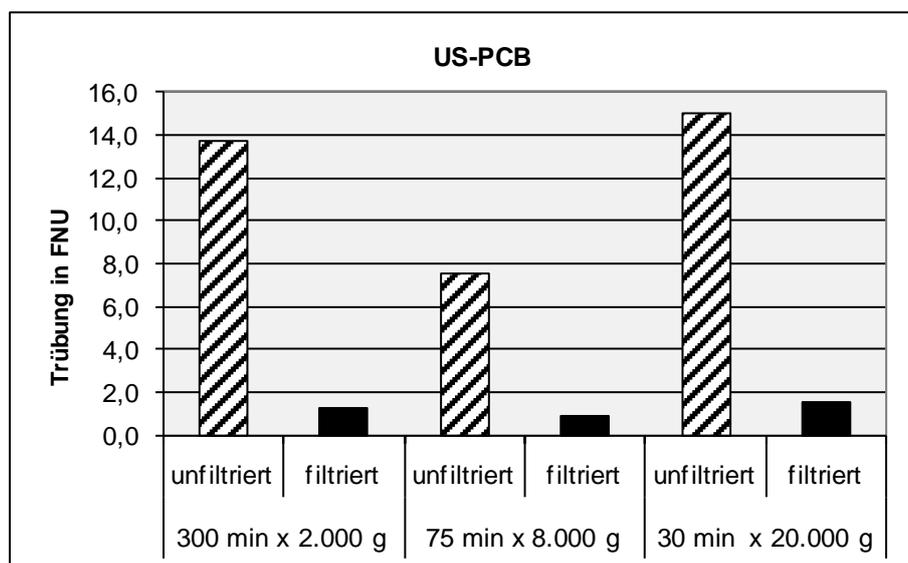
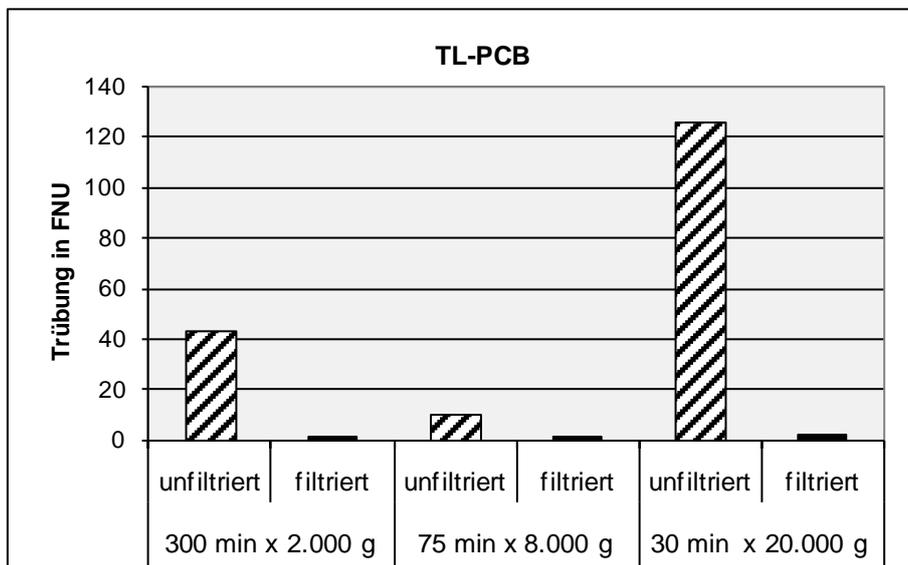
Die Einzelstoff-aufgelöste Darstellung in Abbildung 20 zeigt, dass der Rückgang der Summe PCB im Eluat bei einer längeren Zentrifugationszeit nicht überwiegend auf einen Rückgang der schwerer löslichen höherchlorierten PCB zurück zu führen ist, sondern alle PCB in gleichem Maße beitragen.

5.3.3.6. Einfluss der Zentrifugationsintensität

Da nicht alle Labore über Zentrifugen verfügen, die 20.000 x g erzeugen können, lässt der DIN-Entwurf auch andere Zentrifugationsintensitäten zu. Um dabei jeweils den gleichen Abscheidegrad zu erzielen, ist entsprechend länger zu zentrifugieren. Dazu ist im Anhang zum DIN-Entwurf eine Formel zur Umrechnung angegeben. Dieser Umrechnung folgend wurden Eluate aller Materialien verschiedenen, miteinander vergleichbaren Zentrifugationsschritten unterzogen. Es wurden 20.000 x g, 8.000 x g und 2.000 x g angewendet.

Sind die Daten für die Trübung vor der Filtration noch sehr uneinheitlich, so wird in der Kombination Zentrifugation / Filtration diesmal ein sehr gut vergleichbarer Abscheidegrad, angezeigt durch praktisch gleiche Trübungswerte im Eluat, erzielt (Abbildung 21). Damit erweist sich das vorgeschlagene Verfahren und die zu Grunde liegende Umrechnung der Zentrifugationszeit bei anderen Geschwindigkeiten als gleichwertig im Sinne einer Reproduzierbarkeit. Trübungen < 20 FNU werden durch die Kombination Zentrifugation / Filtration bei allen Materialien erreicht.

Dies wird auch durch die im Eluat gemessenen PCB-Konzentrationen bestätigt. Die Daten schwanken bei allen Materialien um einen Wert, ein klarer Trend ist aber nicht zu erkennen. In Abbildung 22 sind für die Materialien LS und MS noch jeweils Werte angegeben, bei denen Eluate für kurze Zeiträume bei einer geringen Geschwindigkeit zentrifugiert wurden. Die Abscheidung von Feststoffen ist erheblich schlechter. Beim LS-PCB führt dies bei einer Trübung von 72 FNU zu einem sehr starken Anstieg der PCB-Konzentration im Eluat. Aber selbst bei MS-PCB, wo generell nur sehr geringe Trübungen gemessen werden, macht sich ein Anstieg auf 3,5 FNU bei der PCB-Konzentration bereits deutlich bemerkbar.



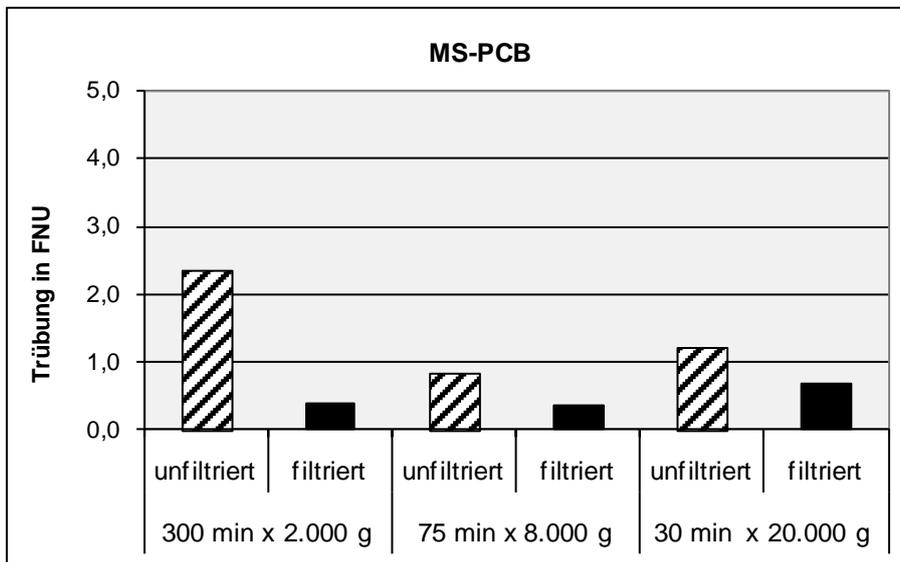
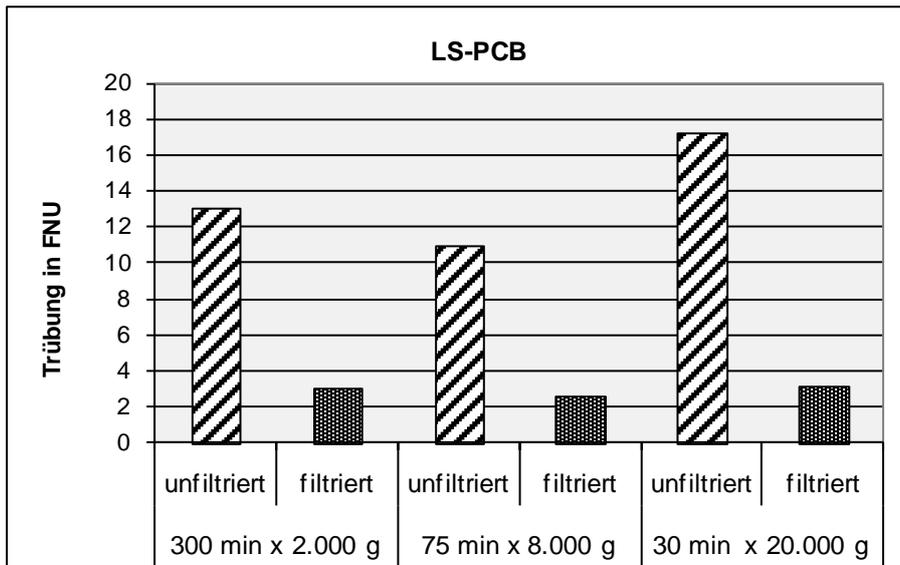


Abbildung 21: Einfluss der Zentrifugationsintensität auf die Eluattrübung

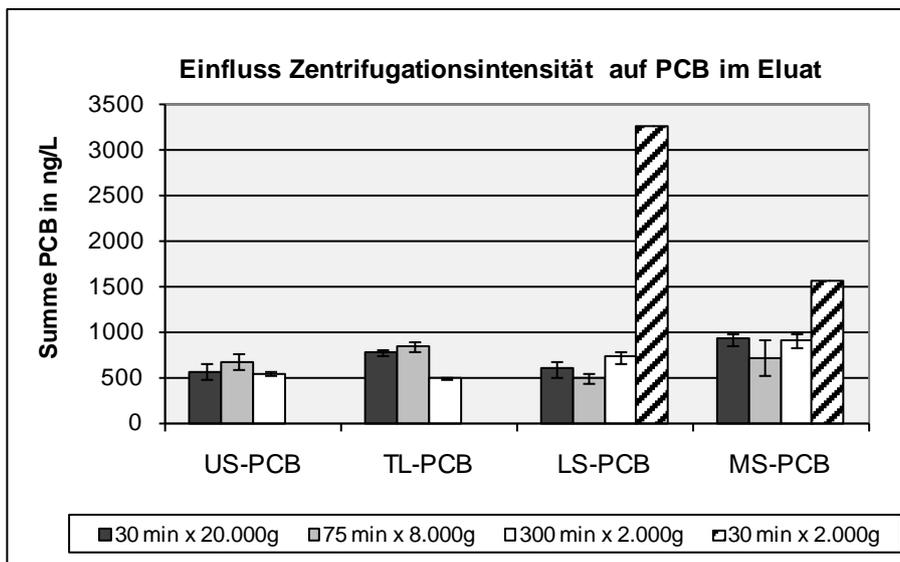


Abbildung 22: Einfluss der Zentrifugationsintensität auf die PCB-Konzentration im Eluat

Beim DOC ist kein signifikanter Unterschied bei den angewendeten Zentrifugationsverfahren zu erkennen (Abbildung 23). Nur bei der nicht mehr Normentwurfkonformen sehr kurzen Zentrifugation bei LS-PCB zeigt sogar der DOC eine deutliche Erhöhung gegenüber den anderen Verfahren.

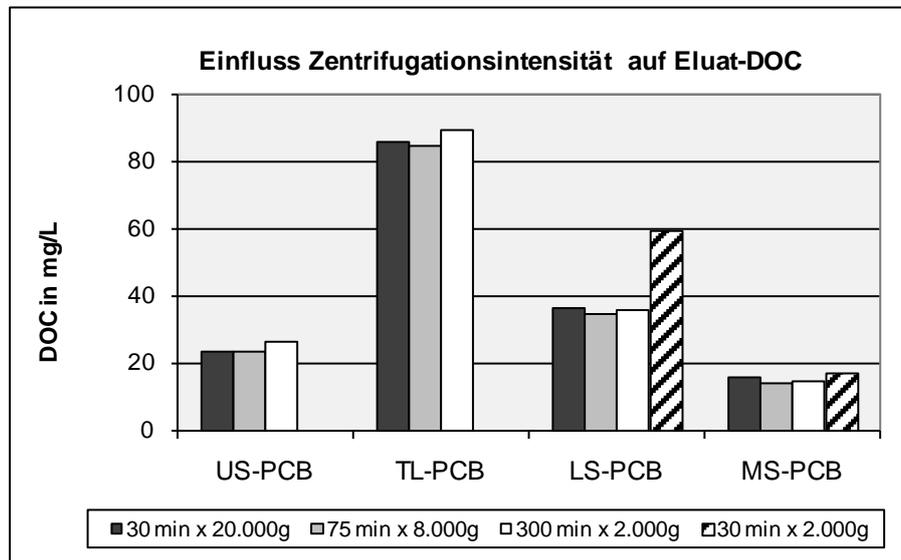


Abbildung 23: Einfluss der Zentrifugationsintensität auf DOC im Eluat

5.3.3.7. Gelöster organischer Kohlenstoff

Um einen Eindruck zu erhalten, welche Rolle im Eluat gelöster organischer Kohlenstoff als Lösungsvermittler für die schwerlöslichen PCB spielt, wurde exemplarisch bei zwei Materialien ein Teil des Eluats einer weiteren Aufarbeitung unterzogen. Durch Zugabe von HCl wurden die Fulvosäuren bei einem pH von 1 gefällt und durch erneute Zentrifugation und Filtration abgetrennt. Um den Einfluss der erneuten Zentrifugation / Filtration auf die PCB-Konzentration zu eliminieren wurde ein weiteres Aliquot des Eluats diesen Schritten unterzogen, ohne jedoch das Eluat vorher anzusäuern.

Die Abbildung 24 zeigt, dass beim Material LS-PCB durchaus ein sehr großer Effekt erzielt wird, beim TL-PCB dagegen sogar höhere PCB-Konzentration im angesäuerten Eluat gemessen werden. Die DOC-Messung zeigt außerdem, dass die gefällten Fulvosäuren offenbar für den Gesamt-DOC keine Rolle spielen. Insgesamt kann aber aus diesen Experimenten keine allgemeine Aussage abgeleitet werden.

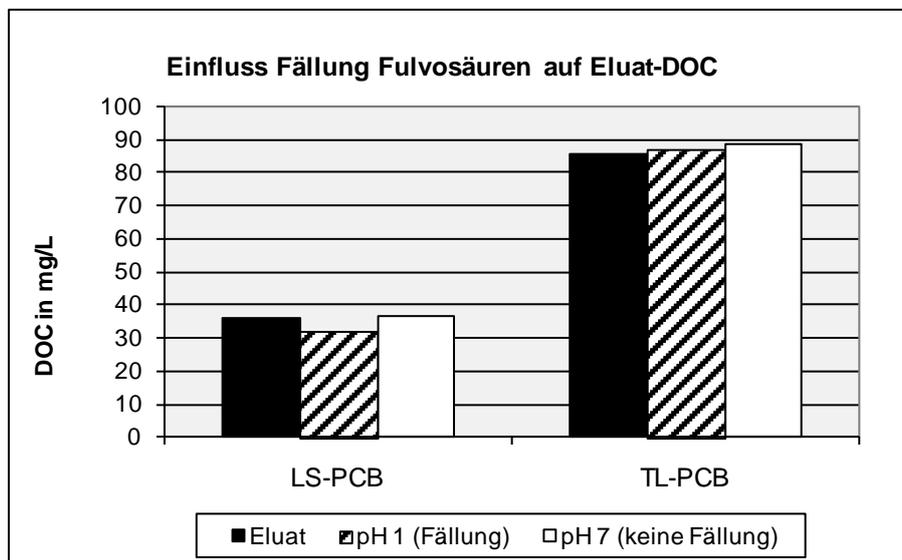
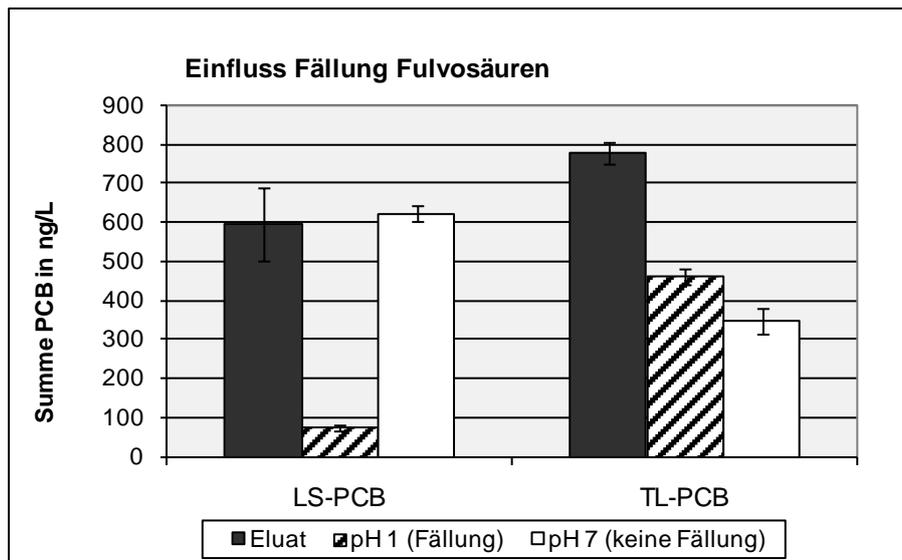


Abbildung 24: Einfluss der Fulvosäuren-Abtrennung

5.3.3.8. Fazit Elution PCB

Die Ergebnisse der Elutionsversuche mit PCB-haltigen Materialien zeigen, dass eine reproduzierbare wässrige Elution schwer wasserlöslicher Kontaminanten aus Bodenmaterial bei Beachtung des vorliegenden Normentwurfs möglich ist.

Es zeigt sich, dass bei dieser Art Kontamination die Trennung der festen von der flüssigen Phase der entscheidende Schritt der Eluatherstellung darstellt. Die anschließende Aufarbeitung des Eluats mittels flüssig/flüssig Extraktion diskriminiert nicht zwischen tatsächlich gelöstem und partikulär gebundenem Teil. Ein Vergleich der gemessenen Eluattrübung und der Konzentration an PCB lässt darauf schließen, dass der überwiegende Teil an PCB im Eluat partikulär gebunden ist.

Die Zentrifugation ist der für eine reproduzierbare Abtrennung der festen Phase entscheidende Schritt. Eine ungenügende Abscheidung durch zu kurze oder zu wenig intensive Zentrifugation kann durch die nachfolgende Filtration nicht ersetzt werden.

Letztendlich werden immer beide Schritte benötigt. Werden diese in der von der Norm vorgeschlagenen Weise durchgeführt, so wird der vorgegebene Zielwert von 20 FNU mit allen Materialien sicher erreicht.

5.3.4. Elution der Phenol-Testböden

5.3.4.1. Elutionsstandardtest

Da für die Herstellung der Testmaterialien verschiedene unbelastete Referenzböden mit Altlastböden gleichen Konzentrationsniveaus verschnitten wurden, sind die Gesamtgehalte der verschiedenen Phenole in allen Materialien sehr ähnlich (Tabelle 7). Bei der wässrigen Elution treten Unterschiede in der Zusammensetzung der eluierten Phenole auf, besonders krass beim Material TL, bei dem mehrere Phenole im Eluat gar nicht mehr auftreten, obwohl sie im Feststoff nachweislich enthalten sind. Dies zeigt Abbildung 25.

Die Ursache dieses Befundes ist unklar. Es führt aber dazu, dass beim Material TL die Summe der analysierten Phenole immer geringer ist, als bei den anderen Materialien.

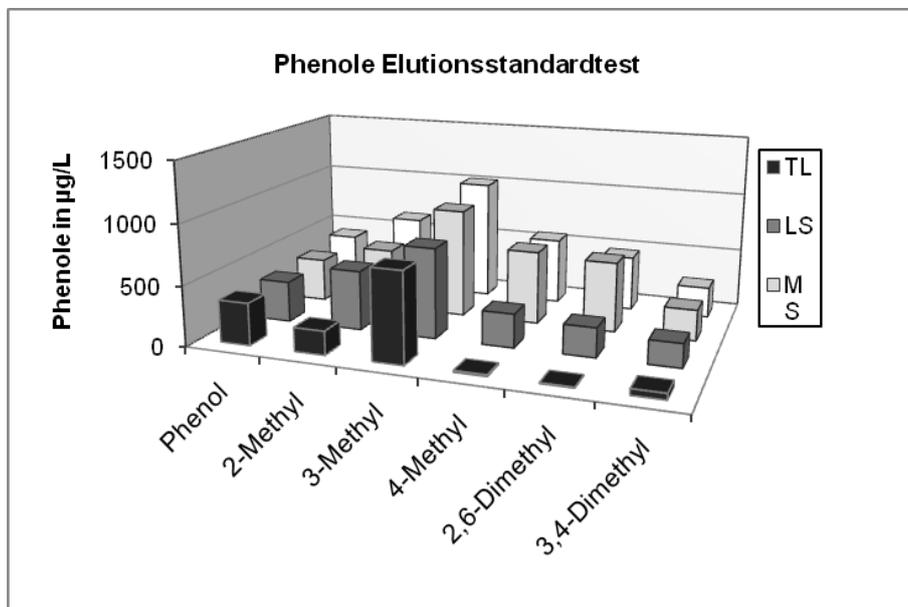


Abbildung 25: Vergleich Elution Testmaterialien – Elutionsstandardtest Phenole

5.3.4.2. Reproduzierbarkeit der Elution

Die Reproduzierbarkeit der Elution ist bei den relativ gut wasserlöslichen Phenolen sehr gut. Mit Phenol-Materialien wurden insgesamt 108 Elutionen durchgeführt, d.h. 36 Elutionen jeweils als 3-fach Ansatz. Die Variationskoeffizienten der Summe der eluierbaren Phenole in den jeweiligen 3-fach Ansätzen verteilen sich wie folgt (Einzeldaten siehe Anhang 3):

Variationskoeffizient < 7 %: n = 33

Variationskoeffizient > 20 % n = 3

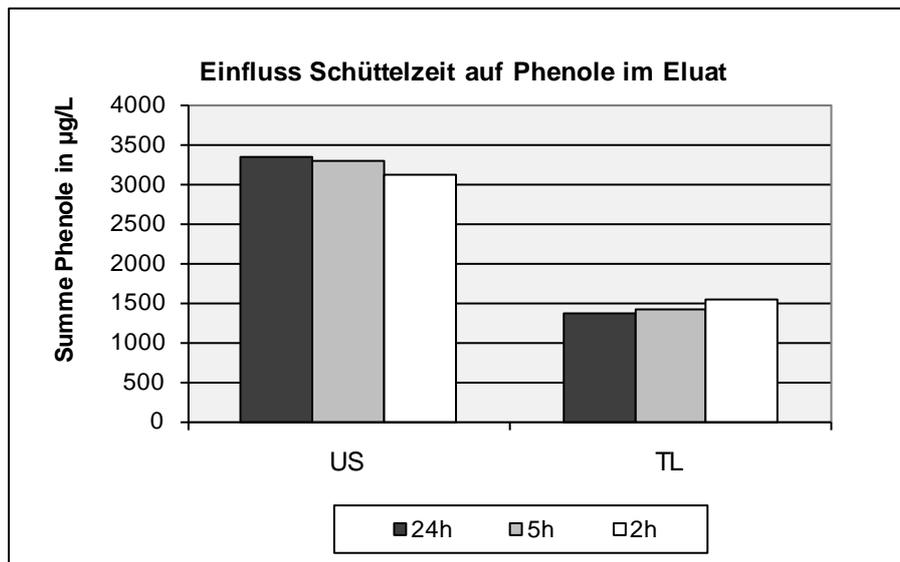
Bei 3 Ansätzen wurden Variationskoeffizienten um 30 % ermittelt. Es handelt sich hier ausschließlich um Ansätze mit TL-Material, wobei immer je ein Eluat der drei Parallelen zu einem späteren Zeitpunkt hergestellt wurde, das dann deutliche Abweichungen von den beiden anderen zeigte. Eine Ursache war nicht zu ermitteln.

5.3.4.3. Einfluss Schüttelzeit

Der Einfluss der Schüttelzeit auf die Phenol-Eluatkonzentration wurde an zwei der Materialien (TL und US) untersucht (Abbildung 26).

Bei einer Variation der Schüttelzeit sind bei den getesteten Materialien nur geringe Unterschiede sichtbar. Ein gemeinsamer Trend ist nicht zu erkennen.

Die Trübung dagegen zeigt einen klaren Trend wie schon bei den PCB-Materialien, jedoch deutlich stärker ausgeprägt. Mit steigender Schüttelzeit nimmt die Trübung deutlich zu. Der DOC zeigt sich ebenfalls kaum beeinflusst von der Schüttelzeit.



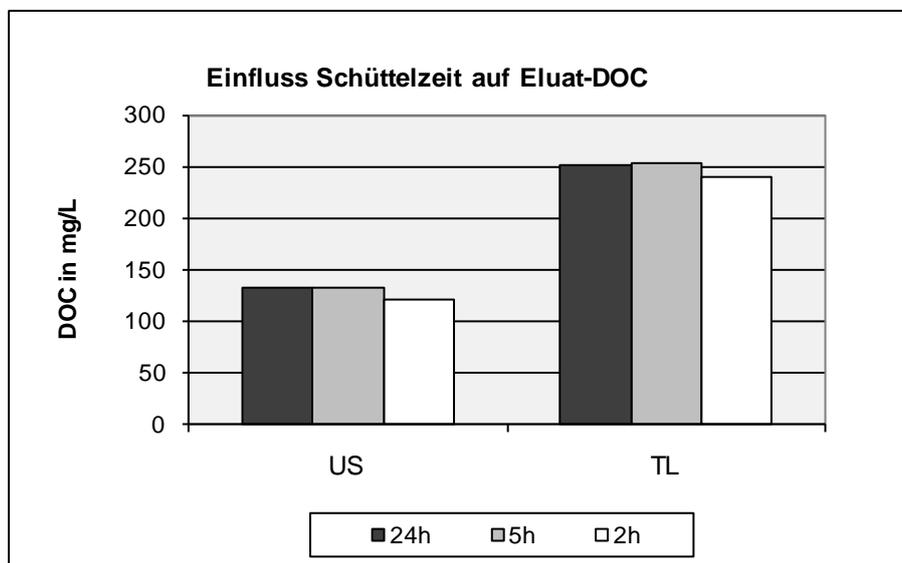
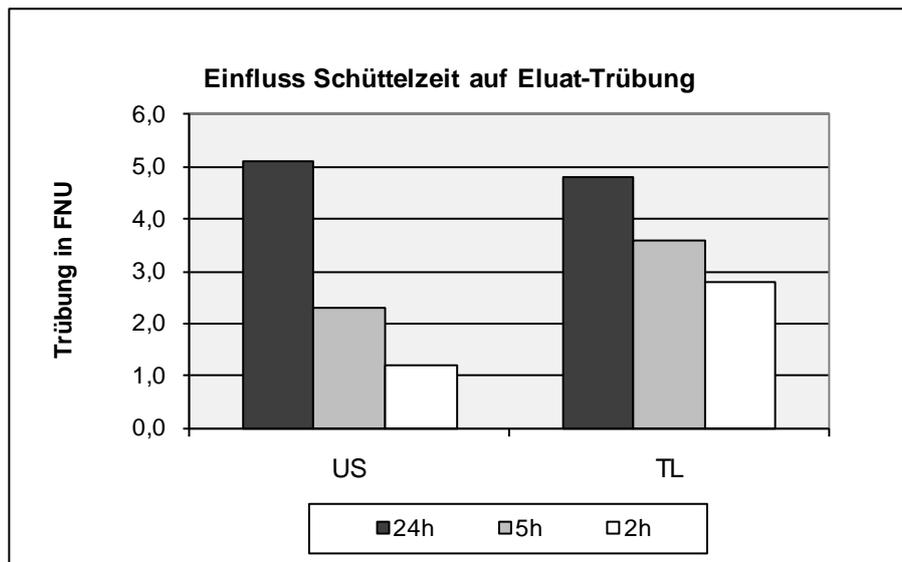


Abbildung 26: Elution von Testmaterial Phenole – Einfluss der Schüttelzeit

5.3.4.4. Einfluss Schüttelgeschwindigkeit

Der Einfluss der Schüttelintensität wurde an allen vier Materialien erprobt (Abbildung 27). Die Phenolgehalte erweisen sich, von geringen Schwankungen abgesehen, als weitgehend unabhängig von der Schüttelgeschwindigkeit. Die höchsten Phenol-Konzentrationen werden bei allen Materialien bei 7 U/min gemessen, was aber angesichts der geringen Unterschiede bei anderen Drehzahlen kaum signifikant ist. Auch der Eluat DOC ändert sich nicht bei unterschiedlichen Drehzahlen.

Bei der Trübung sind die Schwankungen stärker, insbesondere der hohe Wert des TL Materials bei 3 U/min fällt auf. Ein allgemeiner Trend ist aber nicht zu erkennen.

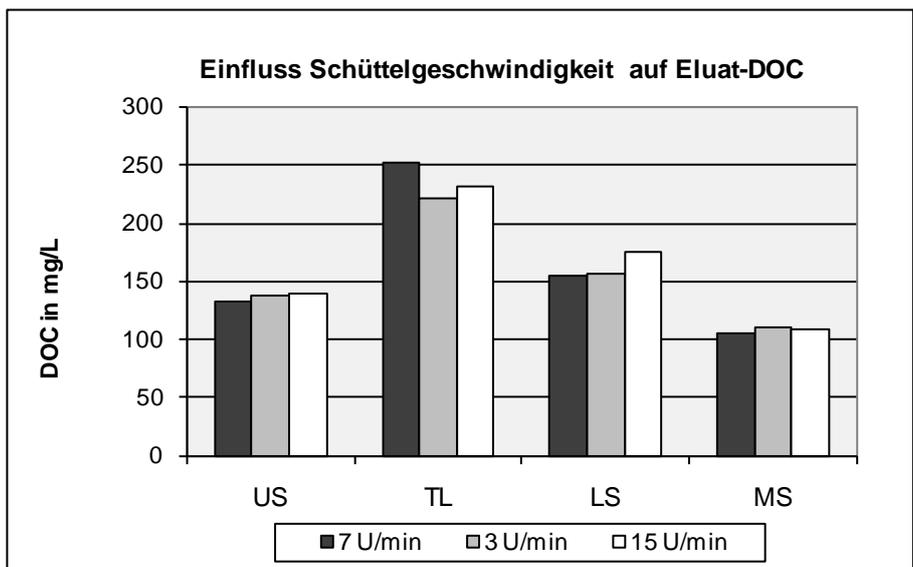
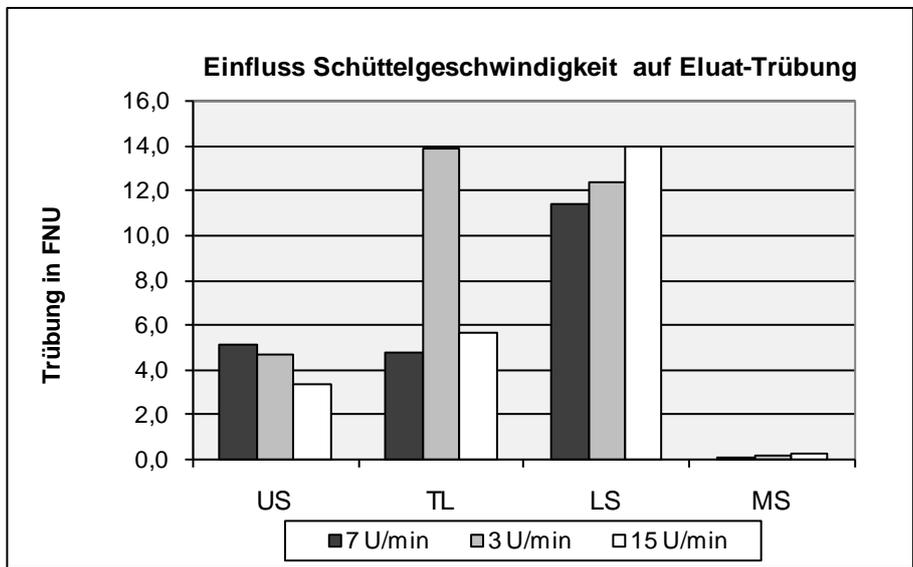
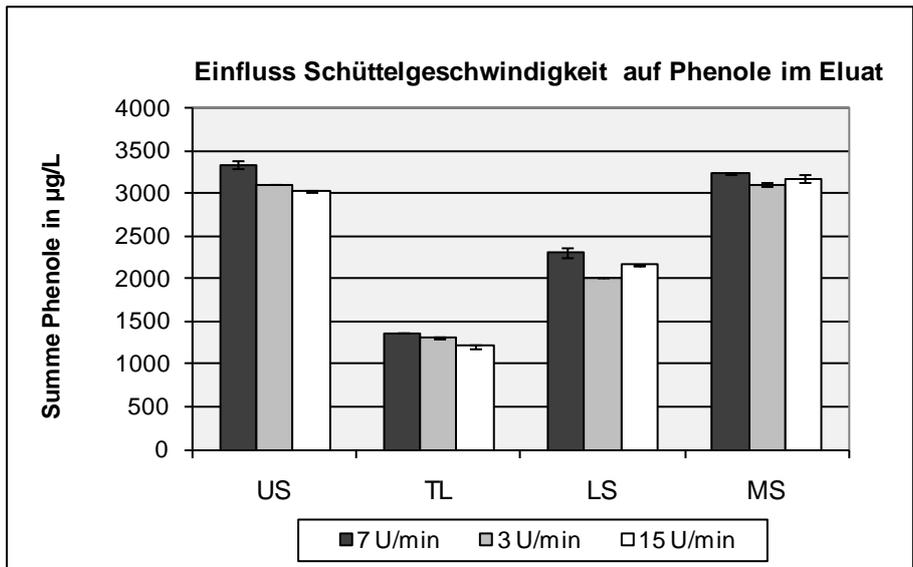
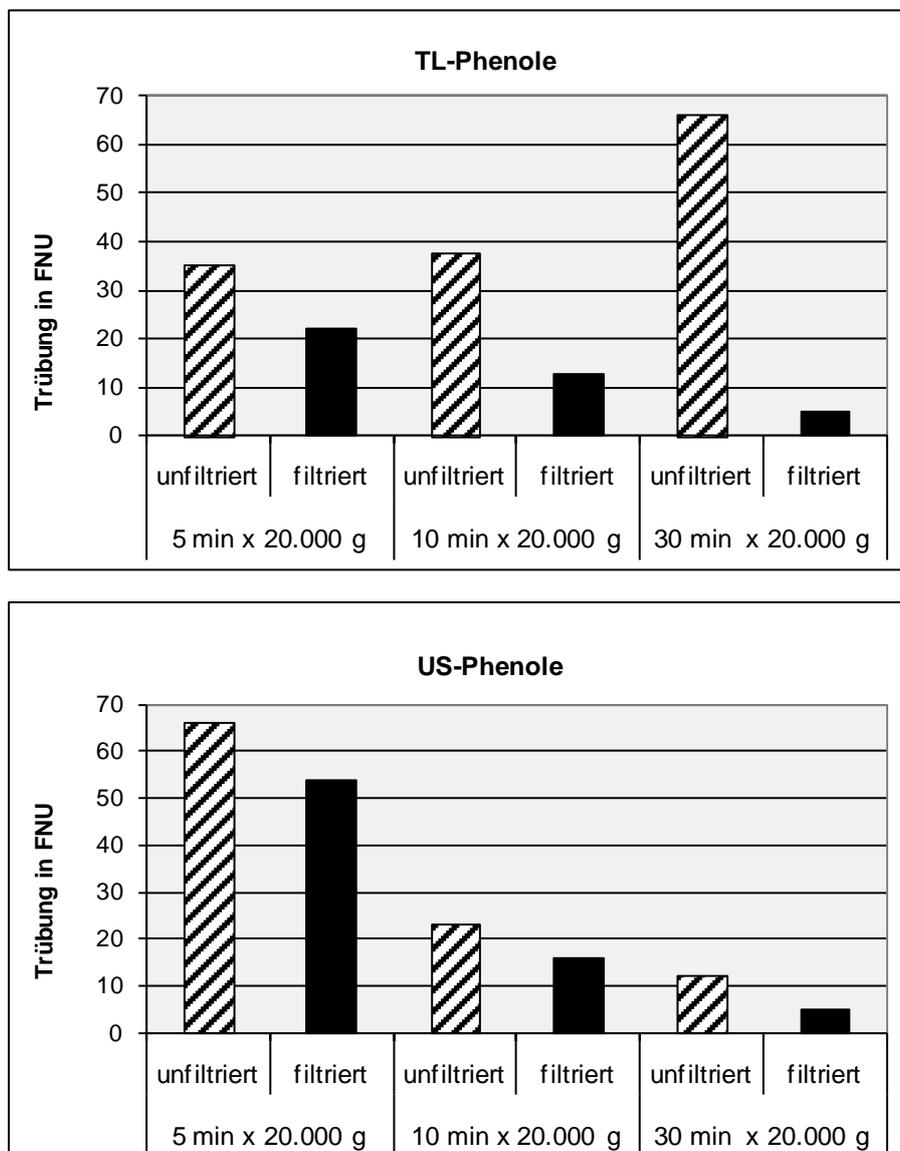


Abbildung 27: Elution von Testmaterial Phenole – Einfluss der Schüttelgeschwindigkeit

5.3.4.5. Einfluss der Zentrifugationsdauer

Bei unterschiedlich langer Zentrifugationsdauer mit der gleichen Zentrifugationsintensität wird ein unterschiedlicher Abscheidegrad der sedimentierbaren Feststoffanteile erzielt. Feststoffe mit einer geringeren oder sehr ähnlichen Dichte wie das Elutionsmittel Wasser müssen anschließend mittels Filtration abgetrennt werden. Eine alleinige Filtration ohne vorherige Zentrifugation aber führt zum Aufbau eines Filterkuchens, der eine definierte Abscheidung verhindert.

In den Eluaten ist auch nach Filtration bei allen Materialien sehr deutlich der Einfluss der Zentrifugationsdauer anhand der Trübung messbar. Es wird deutlich, dass eine zu kurze Zentrifugation durch eine anschließende Filtration nicht kompensiert werden kann (Abbildung 28). Nach 5 Minuten Zentrifugation und anschließender Filtration werden die im Richtlinienentwurf vorgeschlagenen 20 FNU von drei der vier Materialien nicht erreicht.



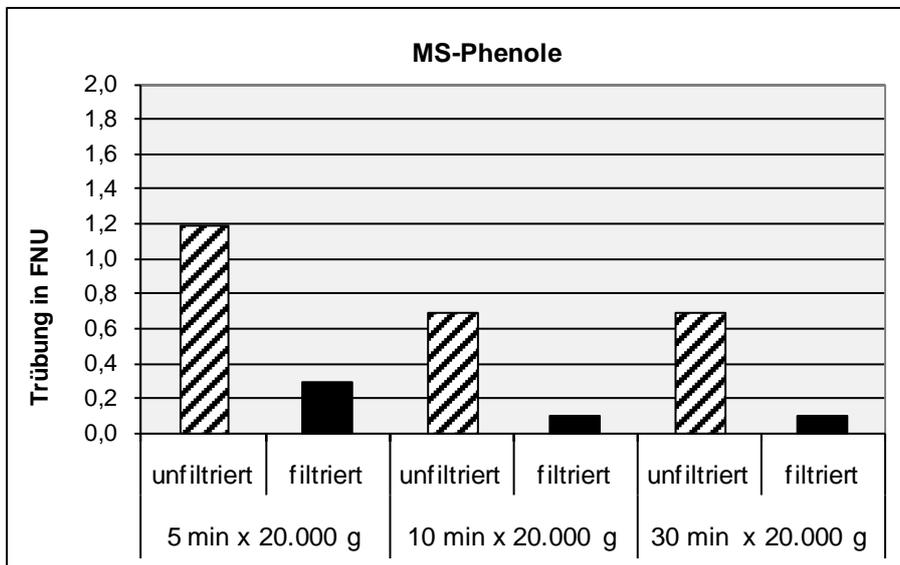
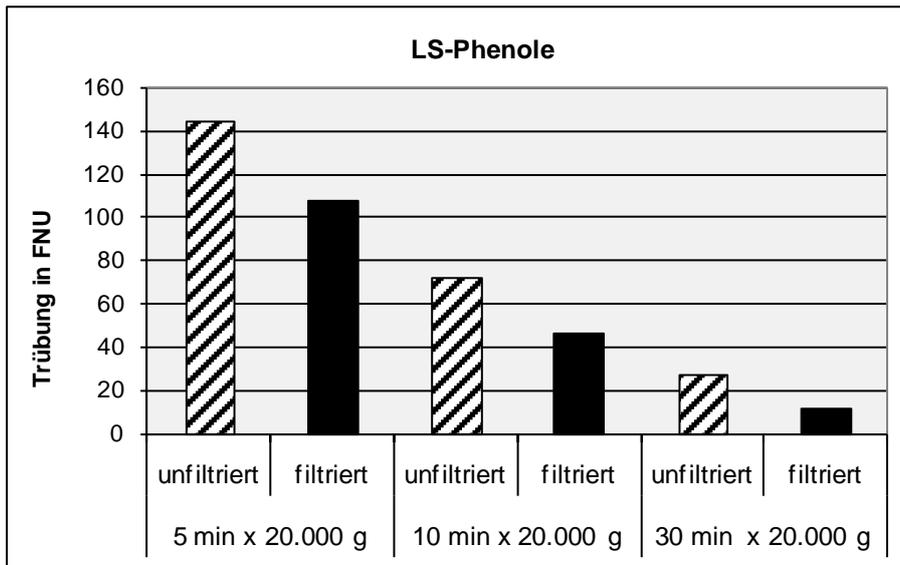


Abbildung 28: Einfluss der Zentrifugationsdauer auf die Eluattrübung

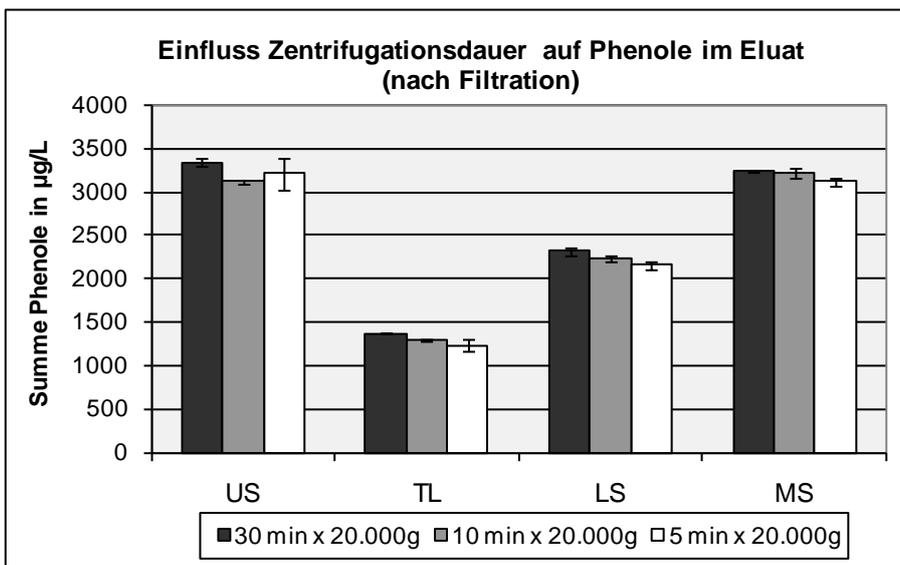


Abbildung 29: Einfluss der Zentrifugationsdauer auf die Phenol-Konzentration im Eluat

Die Konzentration an Phenolen im Eluat allerdings bleibt davon weitgehend unbeeinflusst (Abbildung 29). Da Phenole vergleichsweise gut wasserlöslich sind, wurde das hier auch nicht anders erwartet. Partikelgetragene Anteile der Phenole spielen praktisch keine Rolle. Dies gilt analog für den DOC (Abbildung 30), der ebenfalls kaum beeinflusst wird und die These experimentell untermauert.

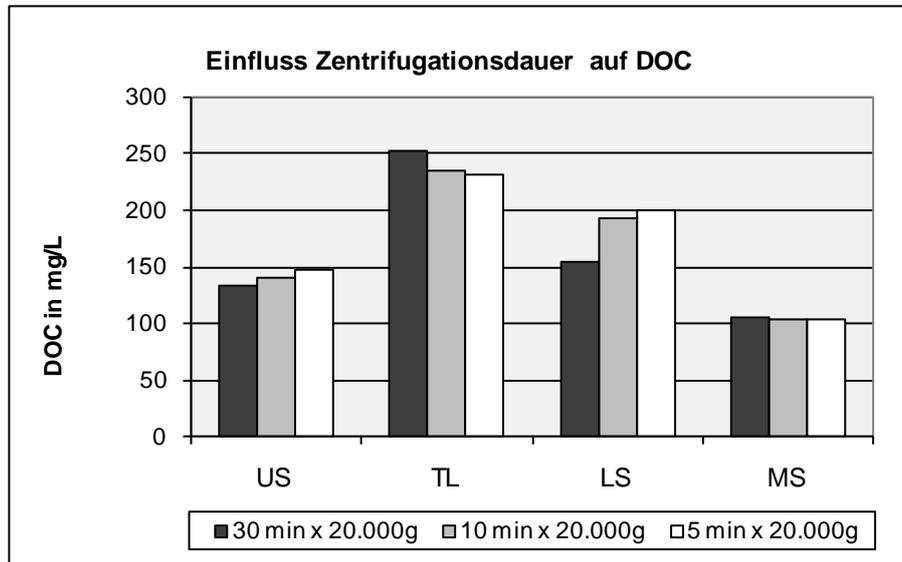
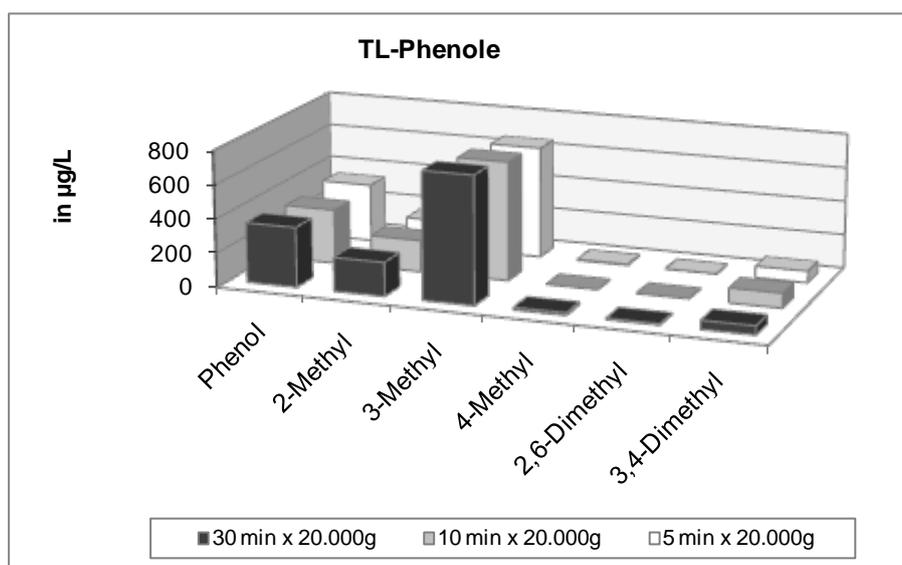


Abbildung 30: Einfluss der Zentrifugationsdauer auf den DOC-Gehalt im Eluat

Die Einzelstoff-Auflösung zeigt, dass die geringen Summenwerte beim Boden TL darauf zurück zu führen sind, dass das Spektrum der eluierten Phenole deutliche Unterschiede zu den anderen Böden aufweist und zwei Phenole sogar komplett fehlen (Abbildung 31). Die Werte sind reproduzierbar, eine Ursache für den Befund konnte nicht ermittelt werden.



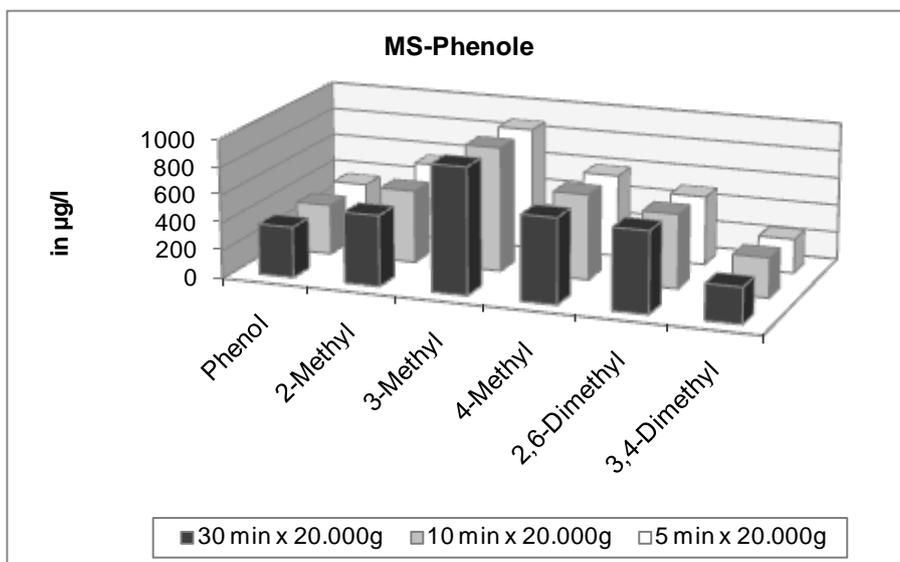
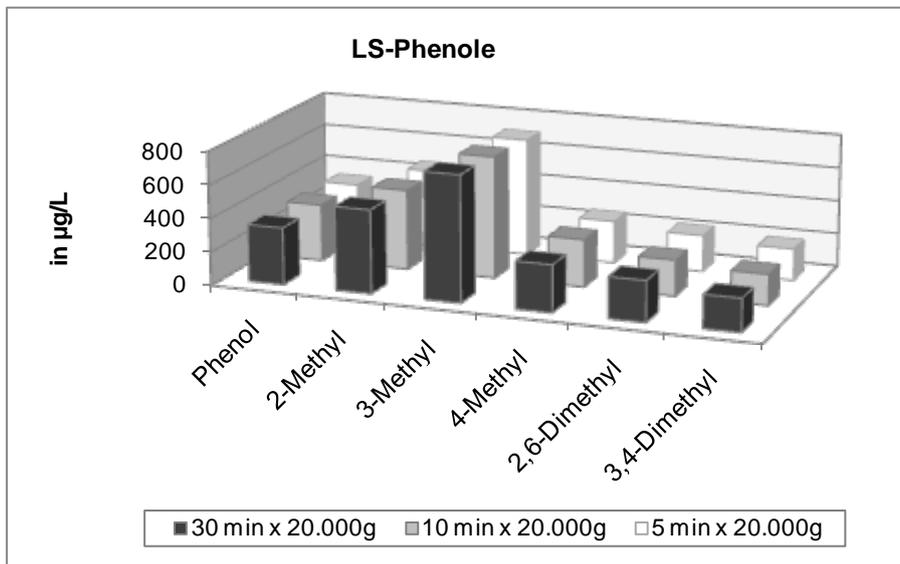
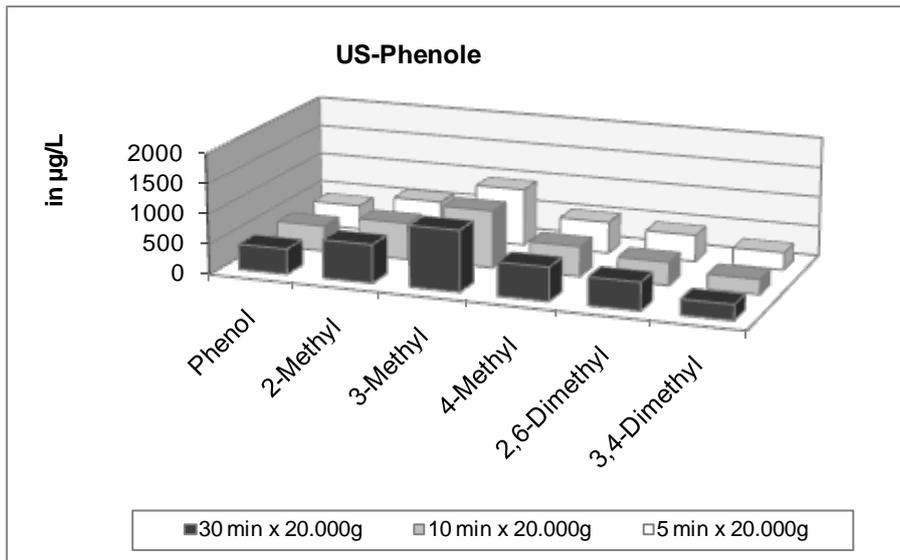
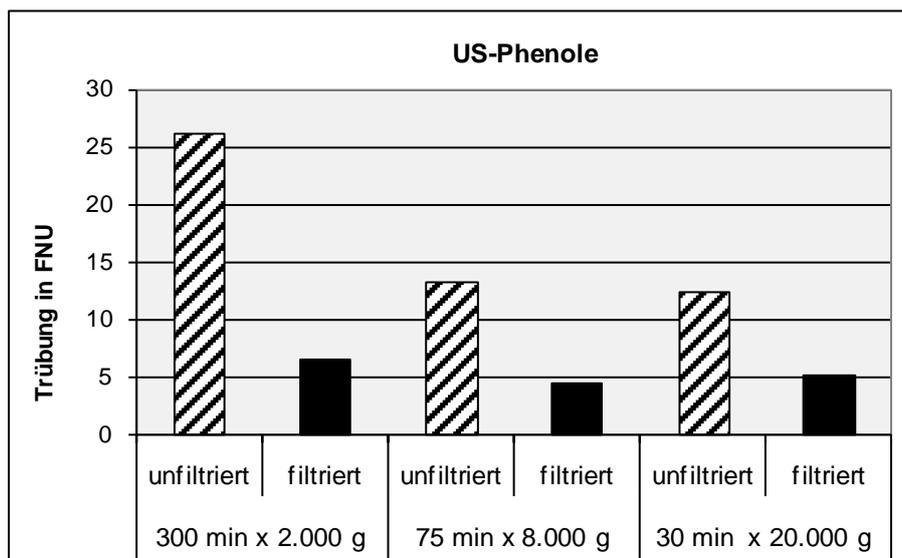
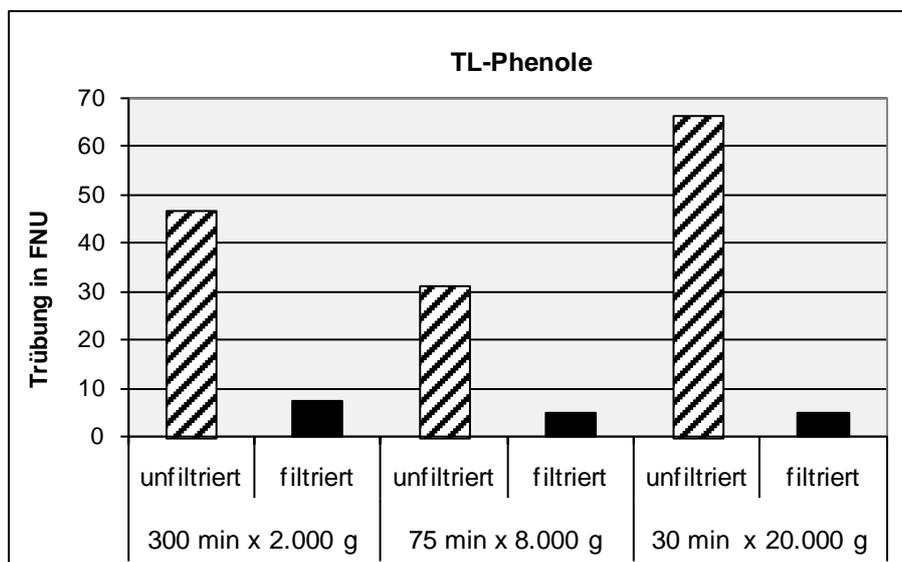


Abbildung 31: Einfluss der Zentrifugationsdauer auf die Phenol-Konzentration im Eluat, Einzelstoff-aufgelöst

5.3.4.6. Einfluss der Zentrifugationsintensität

Sind die Daten für die Trübung vor der Filtration noch sehr uneinheitlich, so wird in der Kombination Zentrifugation / Filtration ein sehr gut vergleichbarer Abscheidegrad, angezeigt durch praktisch gleiche Trübungswerte im Eluat, erzielt (Abbildung 32). Die bereits bei den PCB postulierte Gleichwertigkeit der Verfahren zur Abtrennung der Feststoffe wird damit auch bei den Phenolen gefunden. Trübungen < 20 FNU werden durch die Kombination Zentrifugation / Filtration bei allen Materialien erreicht.

Auf die Konzentration der Phenole (Abbildung 33) und des DOC (Abbildung 34) hat das Verfahren praktisch keine Auswirkungen, oder, anders herum ausgedrückt, die Konzentrationen im Eluat sind sehr gut vergleichbar bei allen angewendeten Verfahren zur Abtrennung der Feststoffe.



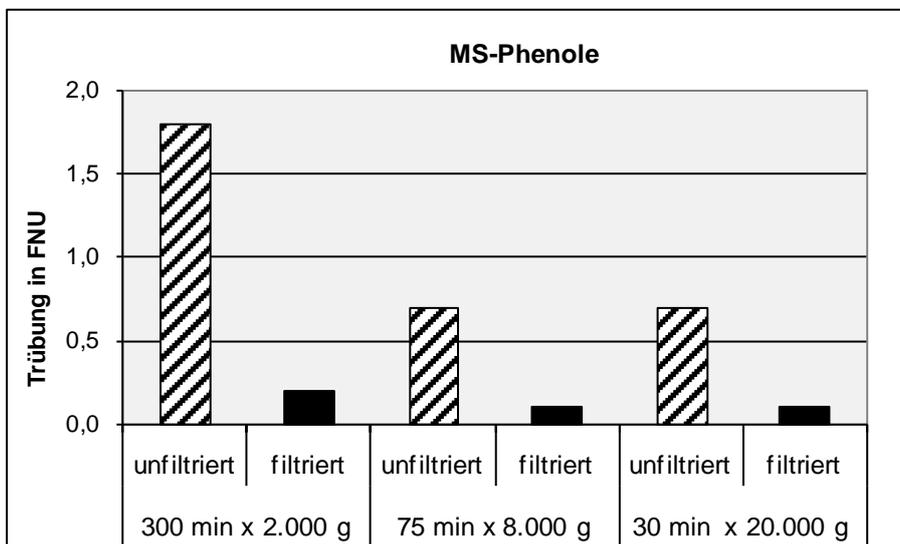
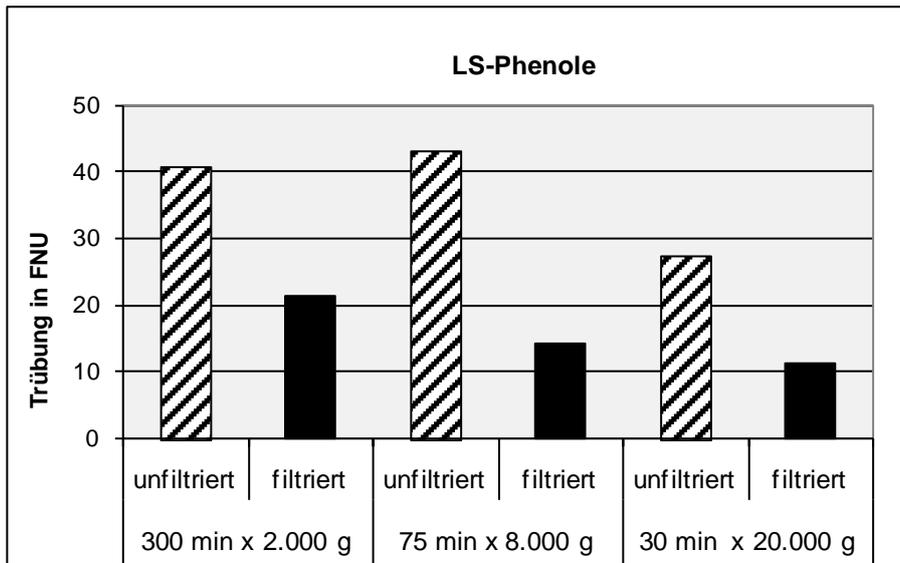


Abbildung 32: Einfluss der Zentrifugationsintensität auf die Eluattrübung

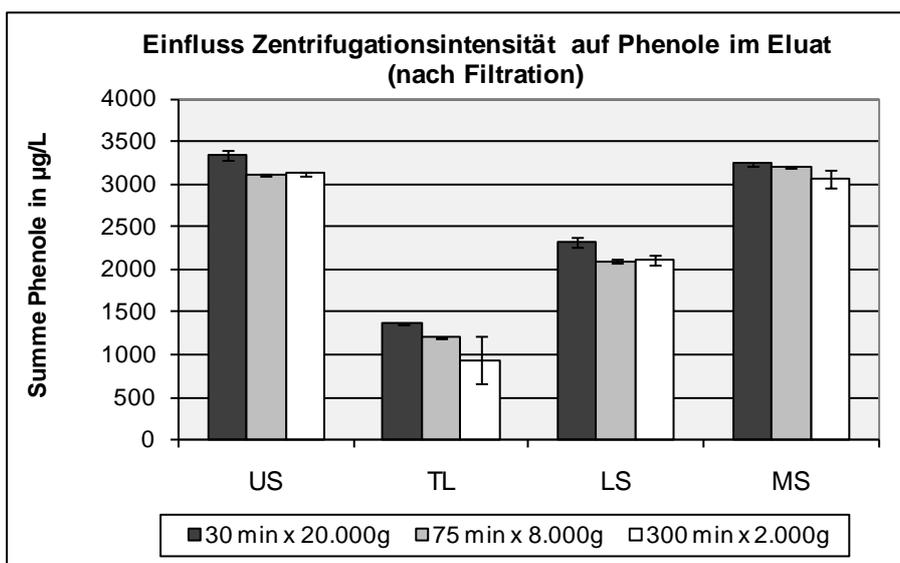


Abbildung 33: Einfluss der Zentrifugationsintensität auf die Phenol-Konzentration im Eluat

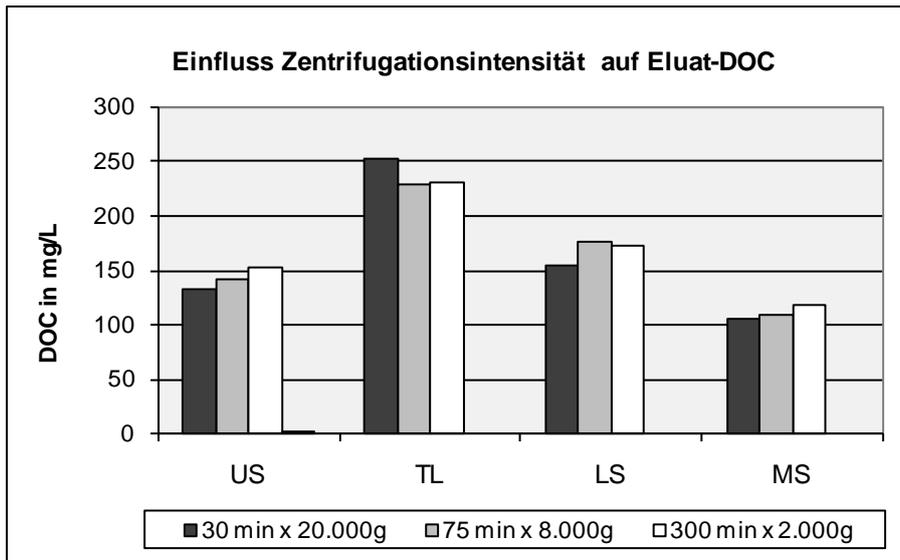
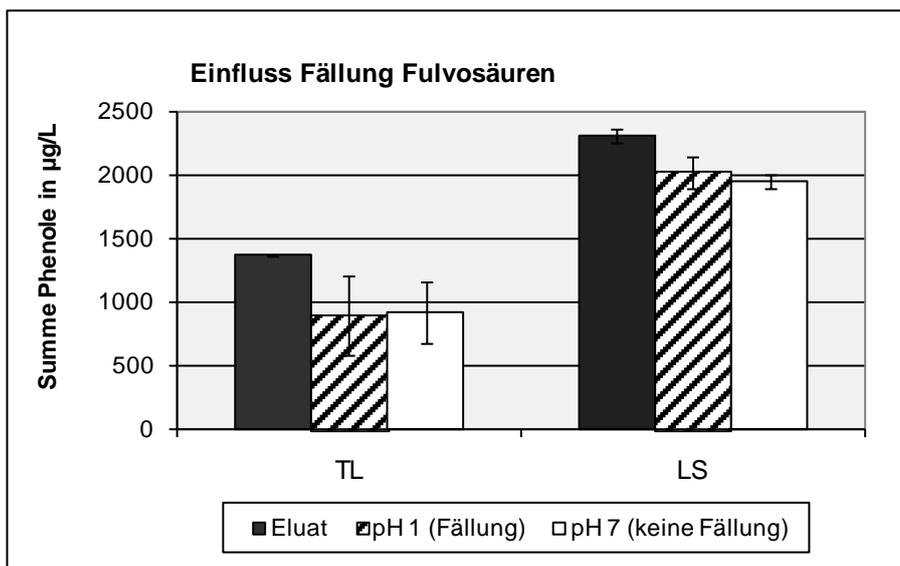


Abbildung 34: Einfluss der Zentrifugationsintensität auf DOC im Eluat

5.3.4.7. Gelöster organischer Kohlenstoff

Da sich die Phenole entsprechend ihrer moderaten Wasserlöslichkeit eher analog dem DOC verhalten, stellt sich dennoch die Frage, ob gelöster organischer Kohlenstoff als Lösungsvermittler eine Rolle spielt. Es wurde daher exemplarisch bei zwei Materialien ein Teil des Eluats einer weiteren Aufarbeitung unterzogen. Durch Zugabe von HCl wurden die Fulvosäuren bei einem pH von 1 gefällt und durch erneute Zentrifugation und Filtration abgetrennt. Um den Einfluss der erneuten Zentrifugation/Filtration auf die PCB-Konzentration zu eliminieren wurde ein weiteres Aliquot des Eluats diesen Schritten unterzogen, ohne jedoch das Eluat vorher anzusäuern.

Wie erwartet zeigt Abbildung 35, dass die Fulvosäuren beim DOC im Eluat nur eine untergeordnete Rolle spielen. Der DOC ändert sich nach dem Ansäuern entsprechend nur sehr wenig. Und auch die Phenol-Konzentration ändert sich nur sehr wenig.



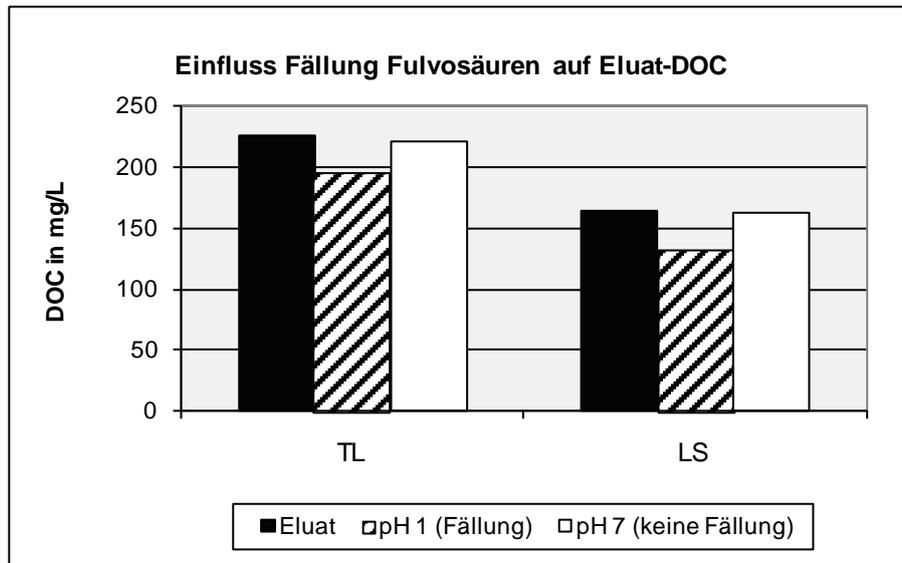


Abbildung 35: Einfluss der Fulvosäuren-Abtrennung

5.3.4.8. Fazit Elution Phenole

Die Ergebnisse der Elutionsversuche mit Phenol-haltigen Bodenmaterialien zeigen, dass eine reproduzierbare wässrige Elution bei Beachtung des vorliegenden Normentwurfs möglich ist.

Aufgrund der erzielten Ergebnisse ist davon auszugehen, dass der Großteil der in den Eluaten gemessenen Phenolkonzentrationen tatsächlich gelöst vorliegt. Ein Einfluss der Trübung auf die Phenolkonzentration wird nicht beobachtet.

Anhand der Trübung werden aber die Ergebnisse der PCB-Materialien hinsichtlich der reproduzierbaren Abtrennung von Feststoffen auch im Experiment mit Phenolböden bestätigt – auch wenn dies letztlich für die Konzentration der Phenole im Eluat von untergeordneter Bedeutung ist.

5.3.5. Stoffspezifische methodische Untersuchungen zur Vorbehandlung der Eluate zur Analyse

Für die PAK-Analytik wurde als mögliche Alternative zur flüssig-flüssig-Extraktion (liquid-liquid extraction, LLE) im Rahmen des Projekts eine Gleichgewichtsextraktionsmethode (Stir Bar Sorptive Extraction, SBSE) getestet. Bei der LLE kann es zu Verlusten bei der Aufarbeitung z.B. durch schlechte Phasentrennung, bedingt durch komplizierte Matrices kommen, während bei Gleichgewichtsextraktionsmethoden die Möglichkeit besteht, dass partikulär gebundene Schadstoffe nicht erfasst werden. Im Falle von SBSE wird jedoch im Vergleich zur absoluten Schadstoffmenge relativ viel Polymer als Sorptionsreagenz verwendet (24 µl Polydimethylsiloxan vs. 9-17 ng PAK), so dass vermutet werden kann, dass die komplette Menge an Schadstoff erfasst wird. Darüber hinaus kommt die SBSE mit einer im Vergleich zu LLE deutlich geringeren Probenmenge aus, da nur 10 ml Eluat benötigt werden. Um die Ergebnisse beider Probenvorbereitungsmethoden vergleichen zu

können, wurden jeweils 10 ml von ausgewählten Eluaten in Anlehnung an die von García-Falcón [22] und Popp [23] beschriebene Methode analysiert. Die Eluatprobe wurde 60 min bei 1100 U/min mit einem Gerstel Twister® (100 mm Länge, 0,5 mm Schichtdicke) gerührt. Der Rührstab wurde mit einem fusselfreien Tuch getrocknet und 5 min in 200 µl Acetonitril (in einem HPLC-Vial mit Glaseinsatz) desorbiert. Nach entfernen des Rührstabs wurde die Probe direkt per HPLC analysiert. Kalibriert wurde gegen mit PAK-Standard versetztem destilliertem Wasser. Die Ergebnisse sind in Tabelle 13 dargestellt.

Während die Ergebnisse im Falle von MS vergleichbar sind, zeigt die SBSE für die Eluate des US Bodens deutlich höhere Ergebnisse. Das korreliert mit der höheren Trübung und dem höheren DOC-Gehalt. Beides können Hinweise auf eine komplexe Matrix sein, die die LLE erschwert und somit zu Verlusten an Analyten und damit zu Minderbefunden durch LLE führt.

Tabelle 13: Vergleich LLE - SBSE (alle bei 24 h und 20.000 x g)

Boden	Schüttelfrequenz [U/min]	Trübung [FNU]	DOC [mg/L]	PAK [µg/L] ^a	
				SBSE	LLE
US	3	21,7	40,8	31,9	17,6
	7	13,2	59,2	35,9	9,72
	15	19,2	64,4	36,9	13,5
MS	3	0,87	14,9	156	125
	7	0,96	22,1	146	120
	15	1,04	27,0	105	120

^aSumme der 15 EPA-PAK

5.3.6. Zusammenfassende Bewertung

Die Ergebnisse der Elutionsversuche zeigen, dass bei normgerechter Vorgehensweise bei der Eluatherstellung nach E DIN 19527 reproduzierbare Ergebnisse erzielt werden können. Das trifft für die wässrige Elution aller vier untersuchten organischen Kontaminanten aus unterschiedlichen Bodenmaterialien zu.

Es zeigt sich, dass bei schwerer löslichen Kontaminanten die Trennung der festen von der flüssigen Phase der entscheidende Schritt der Eluatherstellung ist. Dabei kommt der Zentrifugation eine entscheidende Bedeutung zu. Bei normgerechter Zentrifugation können die erforderlichen Abscheidegrade auch bei unterschiedlichen Zentrifugationsintensitäten durch eine Anpassung der Zentrifugationsdauer reproduzierbar erreicht werden. Bei kürzerer Zentrifugationszeit als in der Norm vorgesehen ist, wie am Beispiel der PCB-Testmaterialien demonstriert, der Abscheidegrad nicht ausreichend, was auch durch die nachfolgende Druckfiltration nicht mehr ausgeglichen werden kann. Bei schwer wasserlöslichen Schadstoffen kann es dadurch zu Überbefunden durch partikelgetragene Kontamination kommen, da die

Eluatanalyse in der Regel nicht zwischen tatsächlich gelöstem und partikelgetragenen Anteil unterscheidet.

Für die Abtrennung von Schwimmstoffen und Partikeln ähnlicher Dichte wie Wasser ist auch nach normgerechter Zentrifugation eine Filtration erforderlich. Für eine optimale Abtrennung der festen Phase erwies sich die Kombination aus Zentrifugation und Filtration in nahezu allen Proben geeignet, die in der Norm vorgesehene Trübung < 20 FNU zuverlässig zu erreichen.

Die Auslaugung der organischen Schadstoffe ist - wie nicht anders zu erwarten - bodenmatrixabhängig. Ähnlich hohe Konzentrationen in den Feststoffen der vier Testmaterialien führen nicht zu vergleichbaren Konzentrationen in den Eluaten. Höchste PAK- und PCB-Konzentrationen wurden in den Eluaten des Testmaterials MS, dem Boden mit der geringsten Sorptionskapazität, gemessen. Die höchsten MKW-Gehalte waren in den Eluaten des Materials LS enthalten. Die Ursache dafür ist unklar.

Bei den Phenolen treten Unterschiede in der Zusammensetzung der ausgelaugten Phenole auf. Aus dem Material TL werden einige Phenole trotz sehr ähnlicher physikalisch chemischer Eigenschaften selektiv nicht eluiert. Die Ursache dafür konnte auch nach Diskussion der Ergebnisse im DIN-Unterausschuss nicht ermittelt werden.

Der Einfluss der Schüttelzeit auf die PAK-, PCB- und Phenol-Konzentrationen erscheint gering. Nur bei den MKW-haltigen Testmaterialien wurden bei allen vier Böden bei einer Schütteldauer von 24 h die höchsten Konzentrationen im Eluat ermittelt.

Der Einfluss der Schüttelgeschwindigkeit ist unspezifisch. Die Phenolgehalte erwiesen sich weitestgehend unabhängig von der Schüttelgeschwindigkeit und auch die PAK-Gehalte zeigten keine signifikanten Unterschiede. Von den PCB-haltigen Materialien und bei den MKW dagegen waren die Konzentrationen in den Eluaten des Materials US bei der größten Schüttelgeschwindigkeit am höchsten.

6. Laborvergleichsuntersuchungen

6.1. Untersuchungsprogramm und Rahmenbedingungen

6.1.1. Verfahrensvorgaben

Die wichtigsten Festlegungen für das Schüttelverfahren nach E DIN 19527 [5] sind in Tabelle 14 aufgelistet.

Tabelle 14: Festlegungen für die Laborvergleichsuntersuchungen

Anwendungsbereich	Untersuchung des Elutionsverhaltens von organischen Stoffen; Größtkorn bis 2 mm TL, US, LS; bis 10 mm MS
Übereinstimmungsuntersuchung	Eluat bei W/F 2 l/kg
Mindestprobenmenge	in Abhängigkeit vom Größtkorn und der für die Analytik benötigten Eluatmenge (z.B. 250 ± 10 g PAK, MKW)
Durchmischung	Schütteln im Überkopfschüttler 24 ± 0,5 h bei 7 U/min
Fest/Flüssig-Trennschritt	15 min Absetzen / Dekantieren / 0,7 µm-Glasfaserfilter, Vakuum- oder Druckfiltration Zentrifugation z.B. 20000 x g, 30 min
Elutionsmittel	deionisiertes Wasser

Die Testmaterialien wurden den Teilnehmern durch die BAM zur Verfügung gestellt. Die genauen Vorgaben für die Ringversuchsteilnehmer zur Versuchsdurchführung sind im Anhang 4 angegeben. Die Vorgaben beziehen sich auf die Herstellung der Eluate und die Probenkonservierung. Die Analytik wurde zentral in der BAM (PAK, MKW) und im Fraunhofer IME (PCB, Phenole) durchgeführt, um den Einfluss der Analytik auf die Ergebnisse zu minimieren und dadurch die Aussagekraft der Ergebnisse hinsichtlich der Bewertung der Eignung der gewählten Versuchsbedingungen zu verbessern.

6.1.2. Datenverarbeitung und -bewertung

Insgesamt wurden für die einzelnen Materialien und Versuche vier Excel-Datenmasken ausgegeben, die per e-Mail an die BAM zurück zu senden waren. In den Datenmasken waren die für die Versuchsdurchführung relevanten Randbedingungen anzugeben. Jede Datenmaske enthielt ein vorbereitetes Arbeitsblatt, in dem die Analyseergebnisse automatisch so zusammengefasst wurden, dass sie in die Auswertesoftware eingelesen werden konnten.

Die Auswertung der Laborvergleichsuntersuchungen erfolgte auf der Grundlage klassischer Statistik nach DIN 38402-45 [24] und DIN ISO 5725-2 [25]. Die Ergebnisse wurden durch eine Codierung der einzelnen Laboratorien anonymisiert dargestellt.

Für die Auswertung wurde die Auswertesoftware für Ringversuche ProLab 2011 (quo data) eingesetzt.

Als Sollwert wurde der Gesamtmittelwert der analysierten Eluate, welche von den fünf teilnehmenden Laboren hergestellt wurden, sowohl für die Schadstoffe als auch für die begleitenden Parameter (Doppelbestimmung) herangezogen.

Wichtige Kenngröße für die Bewertung der Reproduzierbarkeit des Verfahrens ist die relative Vergleichsstandardabweichung (VR). Daneben wurden für die Auswertung die relative Wiederholstandardabweichung (Vr) und die Toleranzgrenzen berücksichtigt.

Zusätzlich wurden beispielhaft Mandel-Statistiken erstellt, um aufzuzeigen, ob zwischen den Mittelwerten der Laboratorien signifikante Unterschiede bestehen.

Ergebnisse des Laborvergleichs

Im Folgenden werden die Ergebnisse des Laborvergleichs zur Robustheitsprüfung nach DIN 38402-45 [24] in Form der Auswertung mit Hilfe der Software ProLab 2011 dargestellt. Diese Auswertung beruht auf der Berücksichtigung robuster Mittelwerte und wurde auf Grund der geringen Teilnehmerzahl beim Laborvergleich gewählt. Zusätzlich wurde eine Auswertung nach DIN ISO 5725-2 [25] durchgeführt, welche sinnentsprechend der DIN 38402-42 [26] ist. Bei dieser Auswertung werden die unterschiedlichen Ausreißertypen stärker berücksichtigt.

Im Textteil sind nur die Auswertungen für die vier Testböden mit den vier Schadstoffgruppen enthalten (Abbildung 36 bis Abbildung 55). Vorrangig sind die Grafiken nach DIN 38402-45 [24] dargestellt. Nur bei Auftreten offensichtlicher Ausreißer ist zum Vergleich die Grafik nach DIN ISO 5725-2 gegenüber gestellt.

Die Ergebnisse für ausgewählte Einzelstoffe (PAK), die einzelnen PCB-Kongenere und für die begleitenden Parameter Trübung und DOC-Gehalt, pH-Wert und elektrische Leitfähigkeit befinden sich in Anhang 5. Ausgewählte Ergebnisse der Auswertung nach DIN ISO 5725-2 sind zusätzlich in Anhang 5 enthalten. Außerdem befinden sich im Anhang 5 die Ergebnisse einer Mandel-h-Statistik, die exemplarisch für die Labormittelwerte der Trübung vor und nach der Druckfiltration erstellt wurde. Dabei sind die Werte hervorgehoben, die statistisch signifikant von denen der anderen Labors abweichen (roter Balken = zum Niveau 1 %, gelber Balken zum Niveau 5 % signifikanter Wert).

6.1.3. Elution der PAK-Böden

Abbildung 36 bis Abbildung 39 enthalten die Auswertung des Laborvergleichs für die vier PAK-belasteten Testböden (Summe 15 PAK nach EPA). Die relativen Vergleichsstandardabweichungen liegen bei TL, US und MS alle unter 15 %. Nur beim LS ist sie mit 40,6 % etwas erhöht (Abbildung 38).

Probe: Toniger Lehm - PAK	Merkmal: Summe der 15 PAK nach EPA
Mittelwert: 12,335 µg/L	Rel. Wiederhol.-STD (Vr): 9,58%
Sollwert: 12,335 µg/L (empirischer Wert)	Rel. Vergleich.-STD (VR): 12,51%
Methode: DIN 38402 A45	Rel. Soll.-STD: 12,51% (empirischer Wert)
Anzahl Labore: 5	Toleranzgrenzen: 9,418 - 15,640 µg/L (Zu-Score < 2,00)

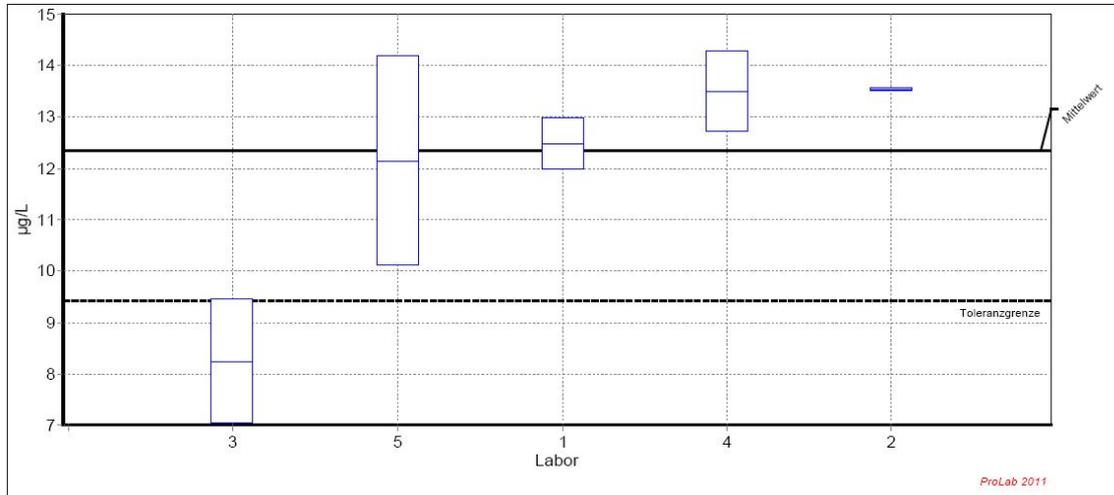


Abbildung 36: Auswertung Laborvergleich TL-PAK (DIN 38402-45)

Probe: Schluffiger Sand - PAK	Merkmal: Summe der 15 PAK nach EPA
Mittelwert: 12,588 µg/L	Rel. Wiederhol.-STD (Vr): 13,48%
Sollwert: 12,588 µg/L (empirischer Wert)	Rel. Vergleich.-STD (VR): 13,99%
Methode: DIN 38402 A45	Rel. Soll.-STD: 13,99% (empirischer Wert)
Anzahl Labore: 5	Toleranzgrenzen: 9,280 - 16,393 µg/L (Zu-Score < 2,00)

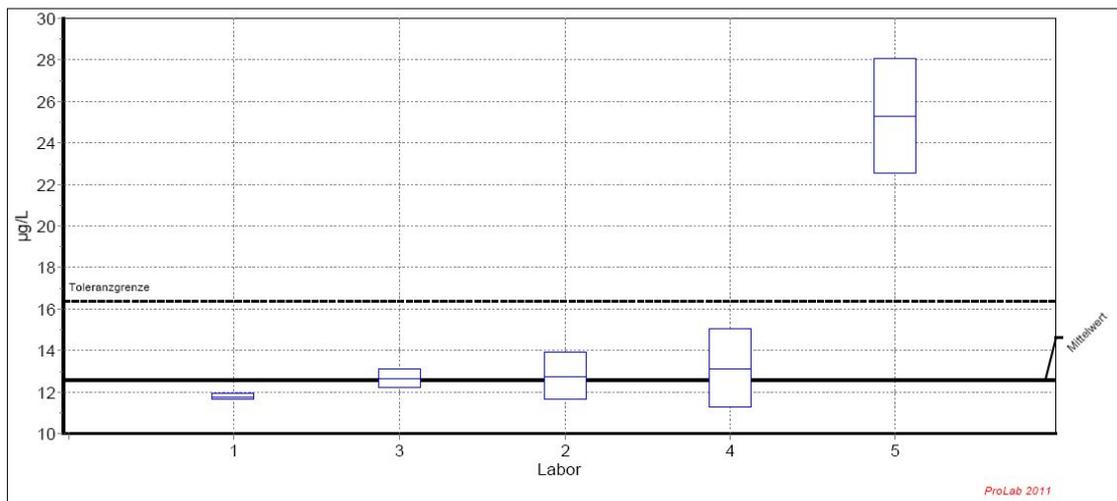


Abbildung 37: Auswertung Laborvergleich US-Summe PAK (DIN 38402-45)

Probe: Lehmiger Sand - PAK	Merkmal: Summe der 15 PAK nach EPA
Mittelwert: 8,213 µg/L	Rel. Wiederhol.-STD (Vr): 17,86%
Sollwert: 8,213 µg/L (empirischer Wert)	Rel. Vergleich.-STD (VR): 40,62%
Methode: DIN 38402 A45	Rel. Soll.-STD: 40,62% (empirischer Wert)
Anzahl Labore: 5	Toleranzgrenzen: 2,618 - 16,734 µg/L (Zu-Score < 2,00)

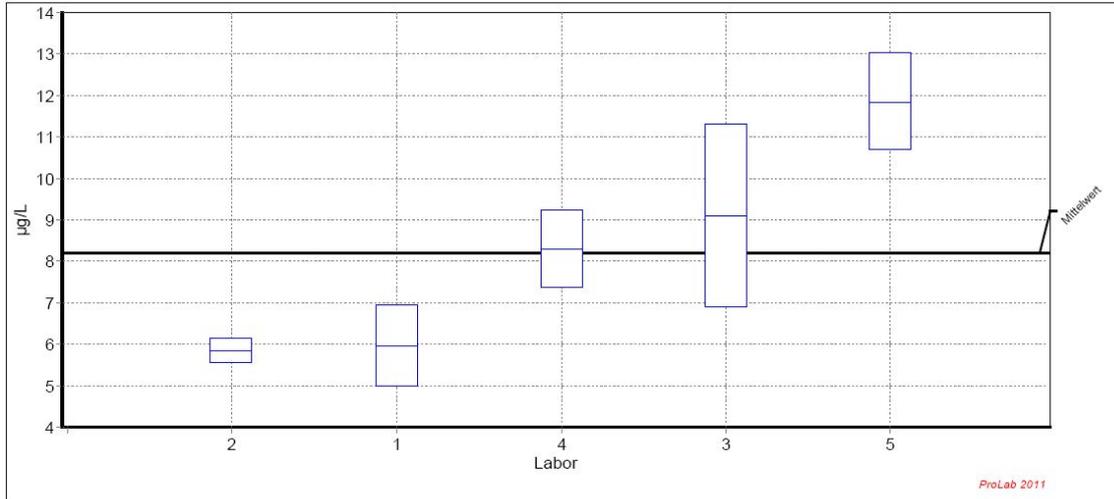


Abbildung 38: Auswertung Laborvergleich LS- Summe PAK (DIN 38402-45)

Probe: Mittelsand mit Bauschuttanteilen - PAK	Merkmal: Summe der 15 PAK nach EPA
Mittelwert: 92,007 µg/L	Rel. Wiederhol.-STD (Vr): 4,13%
Sollwert: 92,007 µg/L (empirischer Wert)	Rel. Vergleich.-STD (VR): 12,28%
Methode: DIN 38402 A45	Rel. Soll.-STD: 12,28% (empirischer Wert)
Anzahl Labore: 5	Toleranzgrenzen: 70,640 - 116,163 µg/L (Zu-Score < 2,00)

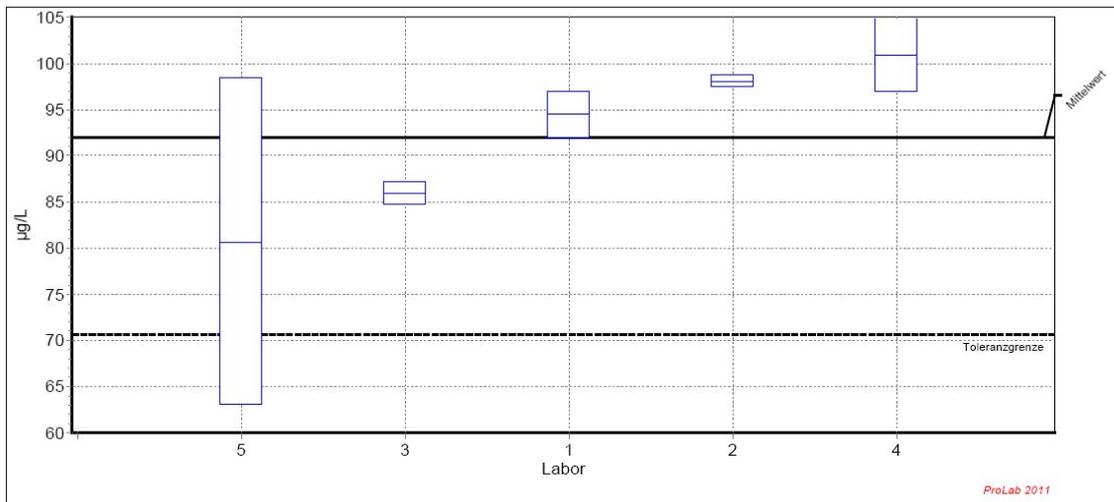


Abbildung 39: Auswertung Laborvergleich MS- Summe PAK (DIN 38402-45)

6.1.4. Elution der MKW-Böden

In Abbildung 40 bis Abbildung 47 sind die Auswertungen des Laborvergleichs sowohl für MKW C₁₀ bis C₄₀ als auch für C₁₀ bis C₂₂ dargestellt. Bei den MKW C₁₀ bis C₄₀ betragen die relativen Vergleichsstandardabweichungen für TL und LS knapp unter 20 %, für US 63 % und für MS 72%. Bei der Auswertung nach DIN ISO 5725-2

wurden relative Vergleichsstandardabweichungen für US von 46 % und für MS von 56 % ermittelt. Dabei wurden die in den Eluaten von Teilnehmer 1 ermittelten vergleichsweise hohen MKW-Konzentrationen nicht als Ausreißer identifiziert (siehe z.B. Abbildung 46). Für die MKW C₁₀ bis C₂₂ ist der Trend erwartungsgemäß ähnlich.

Probe: Toniger Lehm - MKW	Merkmal: MKW Summe C10 bis C40
Mittelwert: 511,166 µg/L	Rel. Wiederhol-STD (Vr): 13,93%
Sollwert: 511,166 µg/L (empirischer Wert)	Rel. Vergleich-STD (VR): 19,57%
Methode: DIN 38402 A45	Rel. Soll-STD: 19,57% (empirischer Wert)
Anzahl Labore: 5	Toleranzgrenzen: 327,080 - 734,979 µg/L (Zu-Score < 2,00)

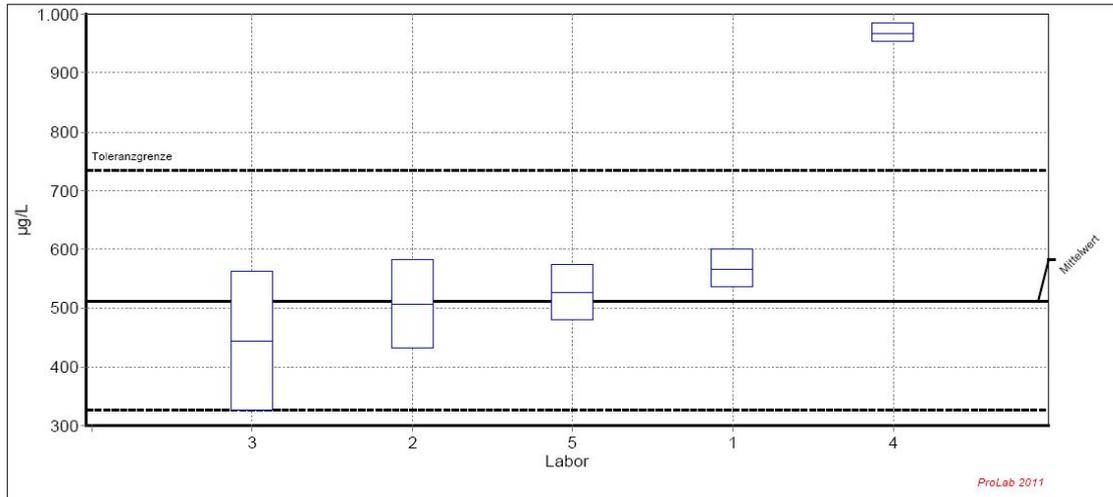


Abbildung 40: Auswertung Laborvergleich TL- Summe MKW C₁₀-C₄₀ (DIN 38402-45)

Probe: Toniger Lehm - MKW	Merkmal: MKW Summe C10 bis C22
Mittelwert: 270,510 µg/L	Rel. Wiederhol-STD (Vr): 11,43%
Sollwert: 270,510 µg/L (empirischer Wert)	Rel. Vergleich-STD (VR): 14,62%
Methode: DIN 38402 A45	Rel. Soll-STD: 14,62% (empirischer Wert)
Anzahl Labore: 5	Toleranzgrenzen: 196,378 - 356,299 µg/L (Zu-Score < 2,00)

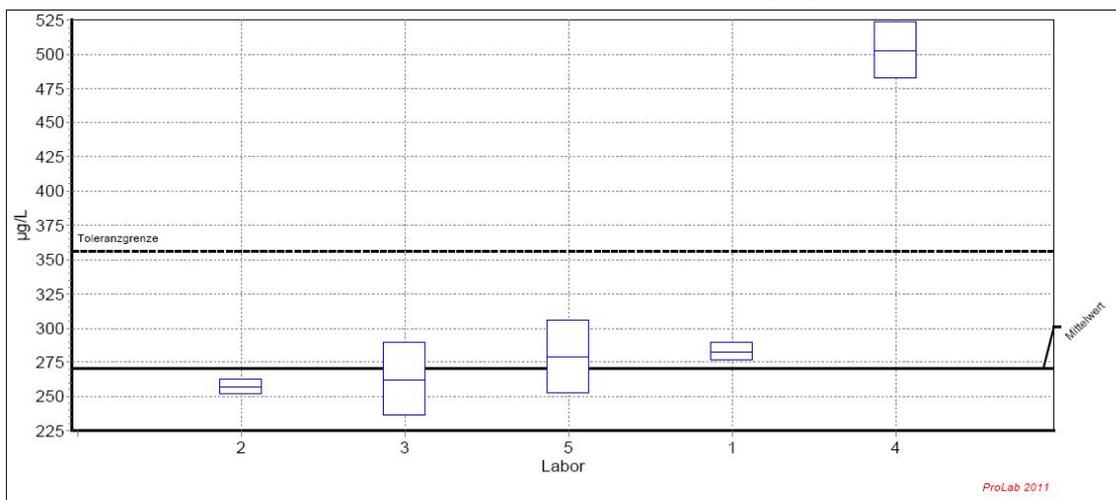
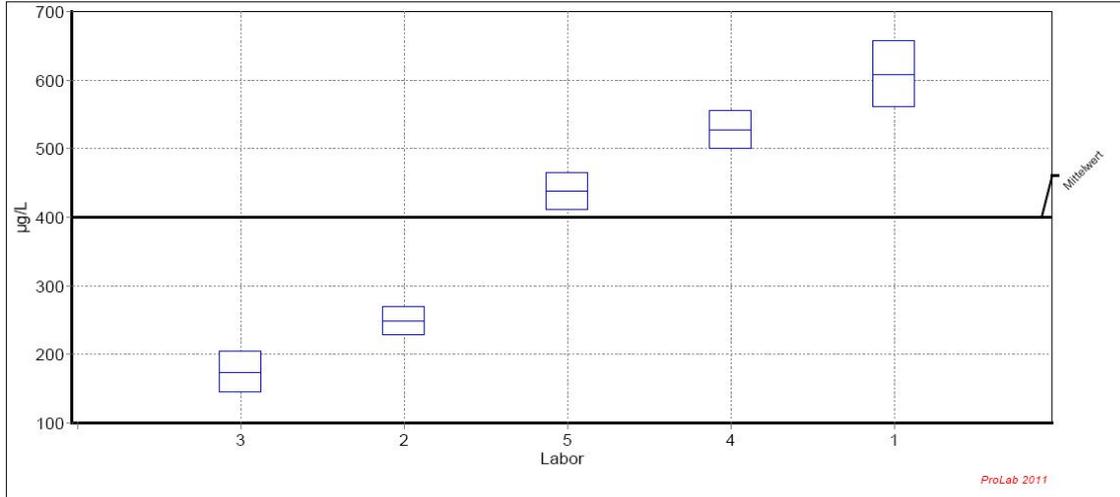


Abbildung 41: Auswertung Laborvergleich TL- Summe MKW C₁₀-C₂₂ (DIN 38402-45)

Probe: Schluffiger Sand - MKW	Merkmal: MKW Summe C10 bis C40
Mittelwert: 399,636 µg/L	Rel. Wiederhol-STD (Vr): 10,38%
Sollwert: 399,636 µg/L (empirischer Wert)	Rel. Vergleich-STD (VR): 62,74%
Methode: DIN 38402 A45	Rel. Soll-STD: 62,74% (empirischer Wert)
Anzahl Labore: 5	Toleranzgrenzen: 70,624 - 1070,524 µg/L (Zu-Score < 2,00)



Probe: Schluffiger Sand - MKW	Merkmal: MKW Summe C10 bis C40
Mittelwert: 399,636 µg/L	Rel. Wiederhol-STD (Vr): 8,10%
Sollwert: 399,636 µg/L (empirischer Wert)	Rel. Vergleich-STD (VR): 46,23%
Methode: ISO 5725	Rel. Soll-STD: 46,23% (empirischer Wert)
Anzahl Labore: 5	Toleranzgrenzen: 105,170 - 881,132 µg/L (Zu-Score < 2,00)

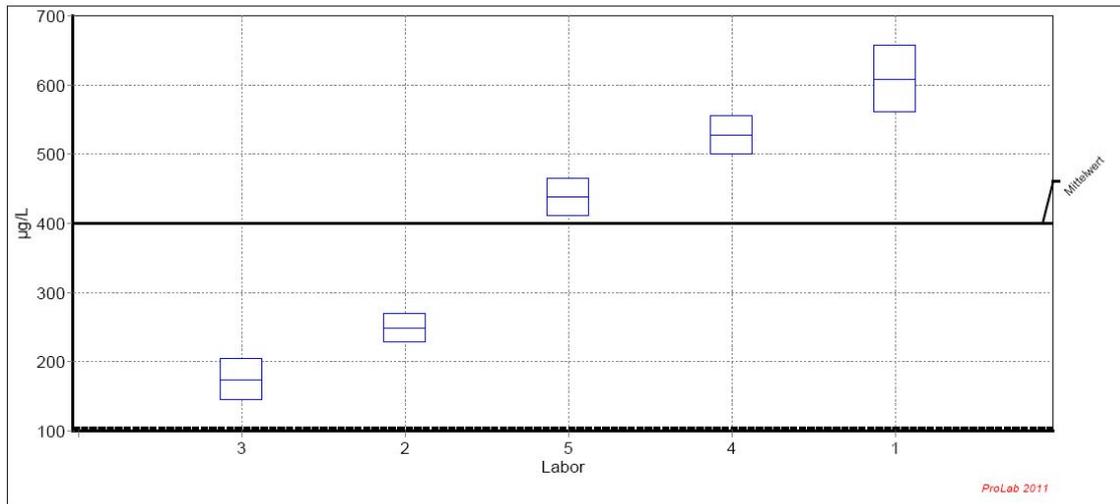


Abbildung 42: Auswertung Laborvergleich US- Summe MKW C₁₀-C₄₀ (DIN 38402-45 und DIN ISO 5725-2)

Probe: Schluffiger Sand - MKW	Merkmal: MKW Summe C10 bis C22
Mittelwert: 204,682 µg/L	Rel. Wiederhol.-STD (Vr): 2,01%
Sollwert: 204,682 µg/L (empirischer Wert)	Rel. Vergleich.-STD (VR): 40,77%
Methode: DIN 38402 A45	Rel. Soll.-STD: 40,77% (empirischer Wert)
Anzahl Labore: 5	Toleranzgrenzen: 64,891 - 417,967 µg/L (Zu-Score < 2,00)

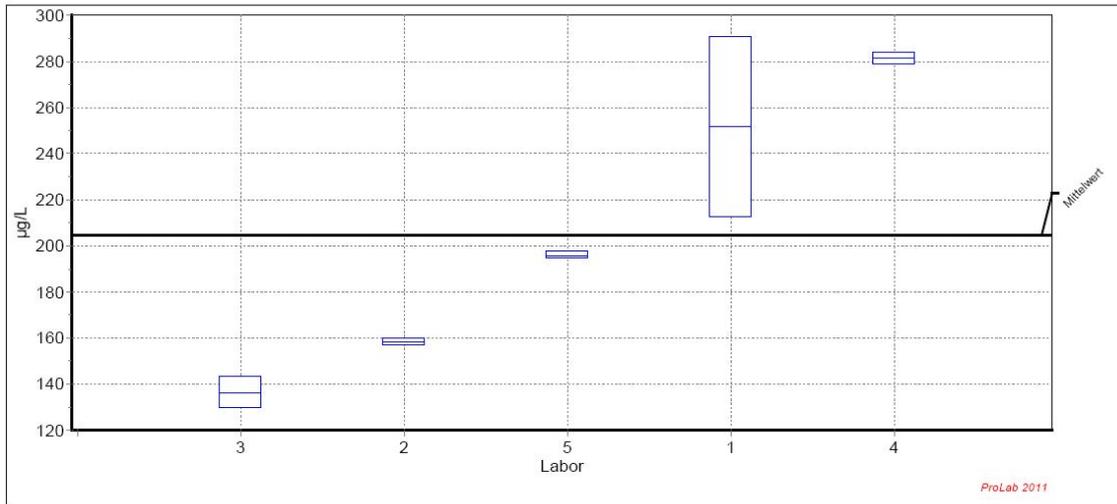


Abbildung 43: Auswertung Laborvergleich US- Summe MKW C₁₀-C₂₂ (DIN 38402-45)

Probe: Lehmgiger Sand - MKW	Merkmal: MKW Summe C10 bis C40
Mittelwert: 1388,510 µg/L	Rel. Wiederhol.-STD (Vr): 18,56%
Sollwert: 1388,510 µg/L (empirischer Wert)	Rel. Vergleich.-STD (VR): 18,56%
Methode: DIN 38402 A45	Rel. Soll.-STD: 18,56% (empirischer Wert)
Anzahl Labore: 5	Toleranzgrenzen: 912,574 - 1961,346 µg/L (Zu-Score < 2,00)

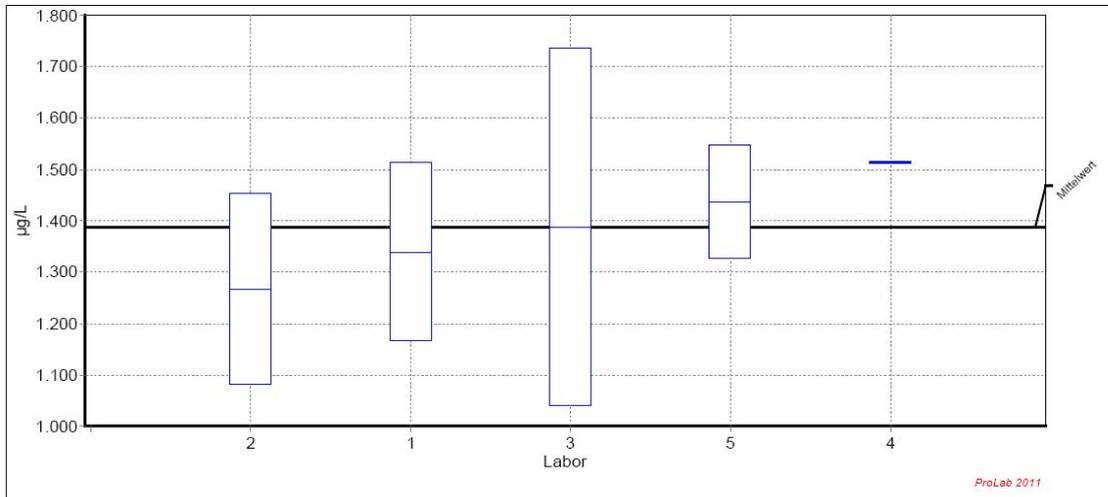


Abbildung 44: Auswertung Laborvergleich LS- Summe MKW C₁₀-C₄₀ (DIN 38402-45)

Probe: Lehmiger Sand - MKW	Merkmal: MKW Summe C10 bis C22
Mittelwert: 361,544 µg/L	Rel. Wiederhol-STD (Vr): 14,86%
Sollwert: 361,544 µg/L (empirischer Wert)	Rel. Vergleich-STD (VR): 25,34%
Methode: DIN 38402 A45	Rel. Soll-STD: 25,34% (empirischer Wert)
Anzahl Labore: 5	Toleranzgrenzen: 196,184 - 574,559 µg/L (Zu-Score < 2,00)

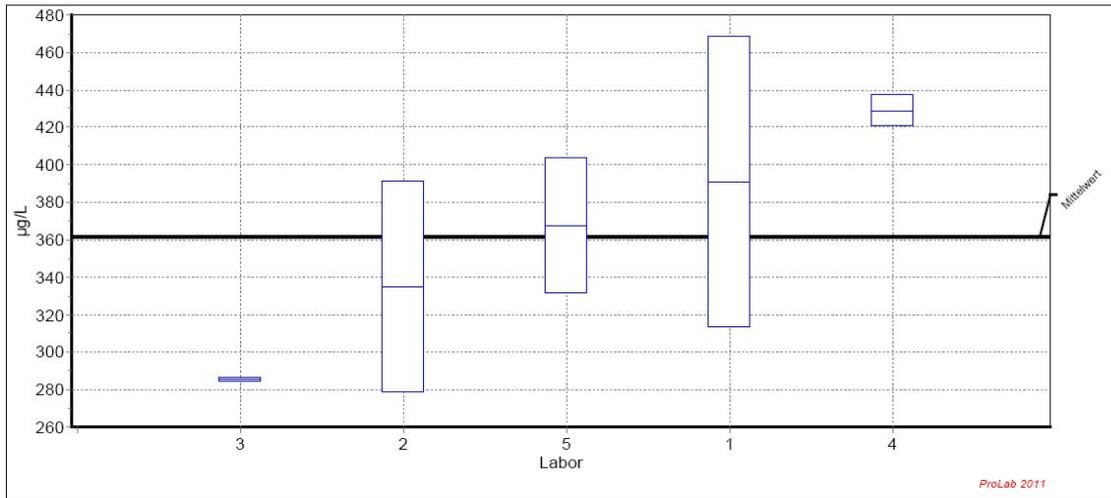
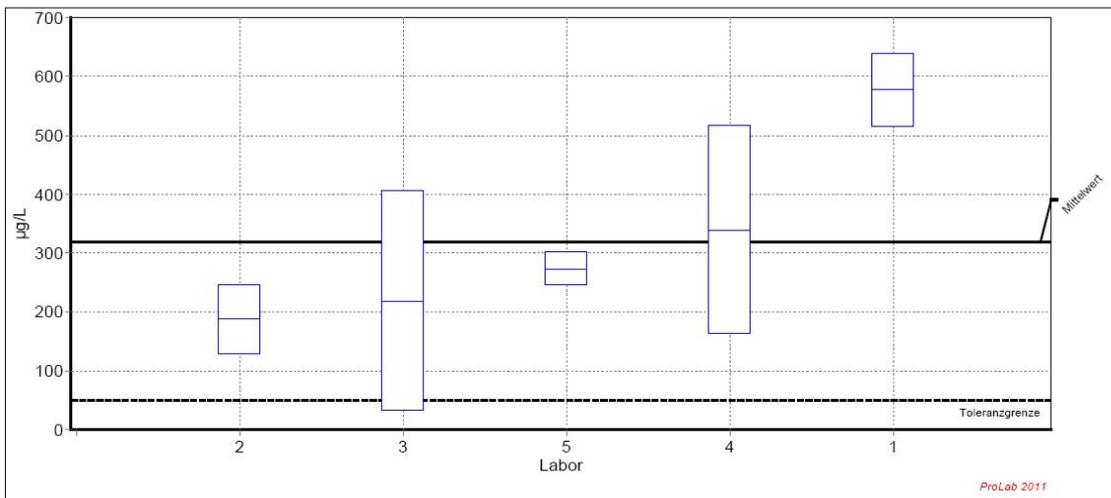


Abbildung 45: Auswertung Laborvergleich LS- Summe MKW C₁₀-C₂₂ (DIN 38402-45)

Probe: Mittelsand mit Bauschuttanteilen - MKW	Merkmal: MKW Summe C10 bis C40
Mittelwert: 319,370 µg/L	Rel. Wiederhol-STD (Vr): 29,12%
Sollwert: 319,370 µg/L (empirischer Wert)	Rel. Vergleich-STD (VR): 71,80%
Methode: DIN 38402 A45	Rel. Soll-STD: 71,80% (empirischer Wert)
Anzahl Labore: 5	Toleranzgrenzen: 50,000 - 936,401 µg/L (Zu-Score < 2,00)



Probe: Mittelsand mit Bauschuttanteilen - MKW	Merkmal: MKW Summe C10 bis C40
Mittelwert: 319,370 µg/L	Rel. Wiederhol.-STD (Vr): 38,39%
Sollwert: 319,370 µg/L (empirischer Wert)	Rel. Vergleich.-STD (VR): 55,61%
Methode: ISO 5725	Rel. Soll.-STD: 55,61% (empirischer Wert)
Anzahl Labore: 5	Toleranzgrenzen: 64,919 - 791,041 µg/L (Zu-Score < 2,00)

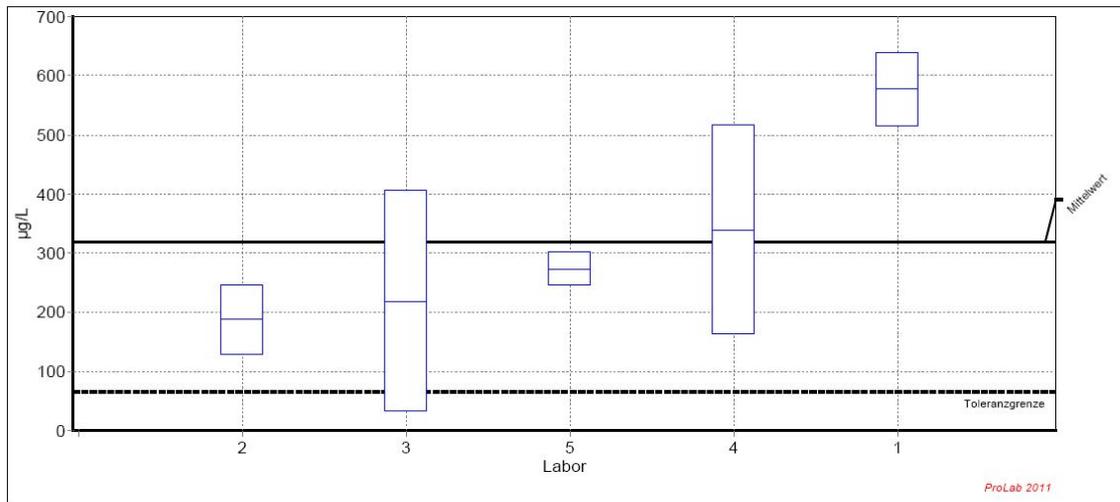


Abbildung 46: Auswertung Laborvergleich MS- Summe MKW C₁₀-C₄₀ (DIN 38402-45 und DIN ISO 5725-2)

Probe: Mittelsand mit Bauschuttanteilen - MKW	Merkmal: MKW Summe C10 bis C22
Mittelwert: 178,656 µg/L	Rel. Wiederhol.-STD (Vr): 17,79%
Sollwert: 178,656 µg/L (empirischer Wert)	Rel. Vergleich.-STD (VR): 40,17%
Methode: DIN 38402 A45	Rel. Soll.-STD: 40,17% (empirischer Wert)
Anzahl Labore: 5	Toleranzgrenzen: 57,875 - 361,592 µg/L (Zu-Score < 2,00)

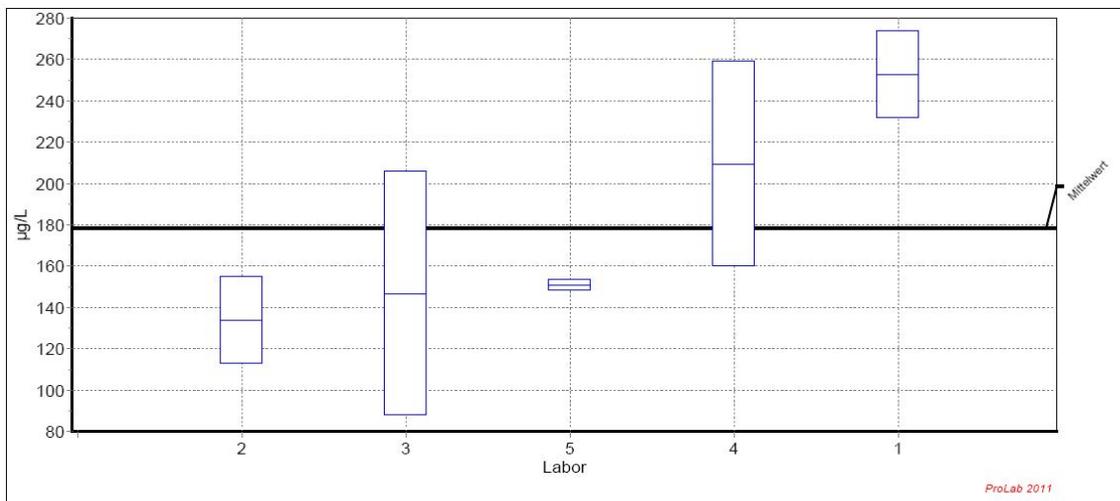


Abbildung 47: Auswertung Laborvergleich MS- Summe MKW C₁₀-C₂₂ (DIN 38402-45)

6.1.5. Elution der PCB-Böden

Abbildung 48 bis Abbildung 51 enthalten die Auswertung des Laborvergleichs für die vier PCB-belasteten Testböden (Summe 6 Kongenere nach Ballschmiter). Die relativen Vergleichsstandardabweichungen liegen bei TL, US um 20 %. Da bei der Eluatherstellung durch Labor 3 versehentlich kein Überschichten der LS- und MS-Eluate für den Versand zur Analytik vorgenommen wurde, kam es zu

Minderbefunden bei der Analytik. Damit liegt ein Verfahrensfehler vor und die Auswertung wurde nach DIN ISO 5725-2 unter Eliminierung des Ausreißers vorgenommen. Danach liegen die relativen Vergleichsstandardabweichungen für LS bei 24 % und für MS bei 19 % (Abbildung 50, Abbildung 51).

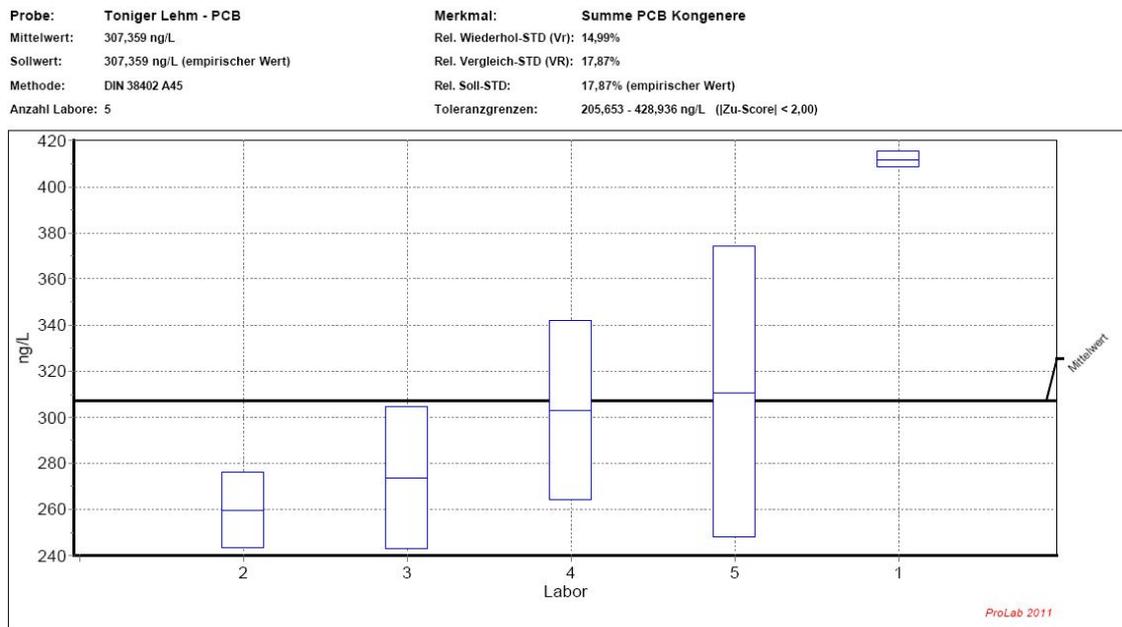


Abbildung 48: Auswertung Laborvergleich TL- Summe PCB Kongenere (DIN 38402-45)

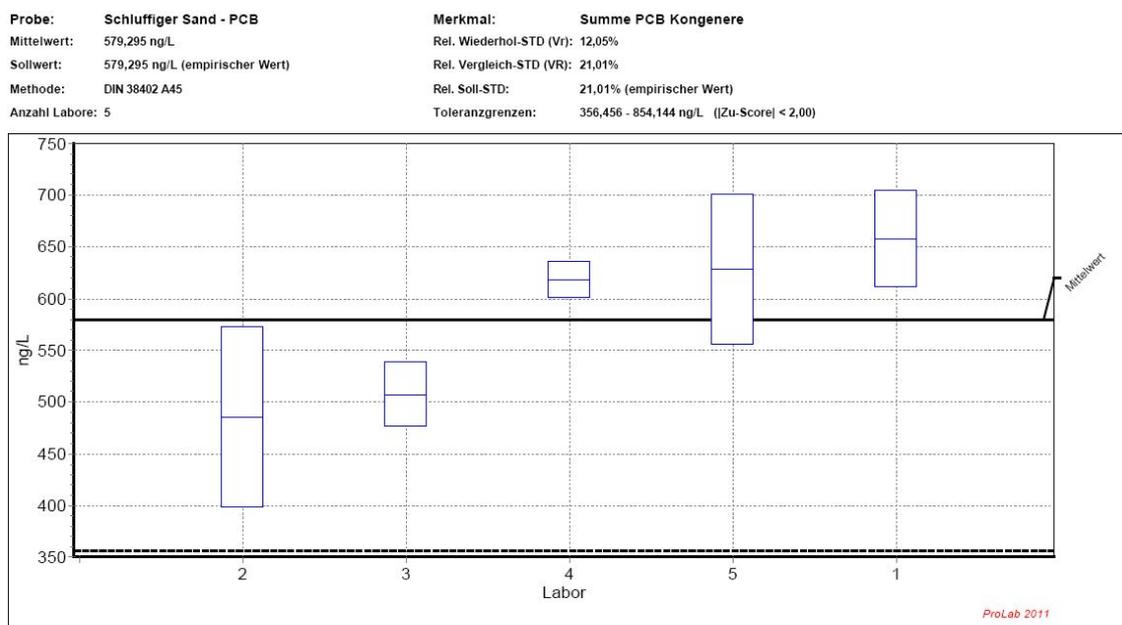
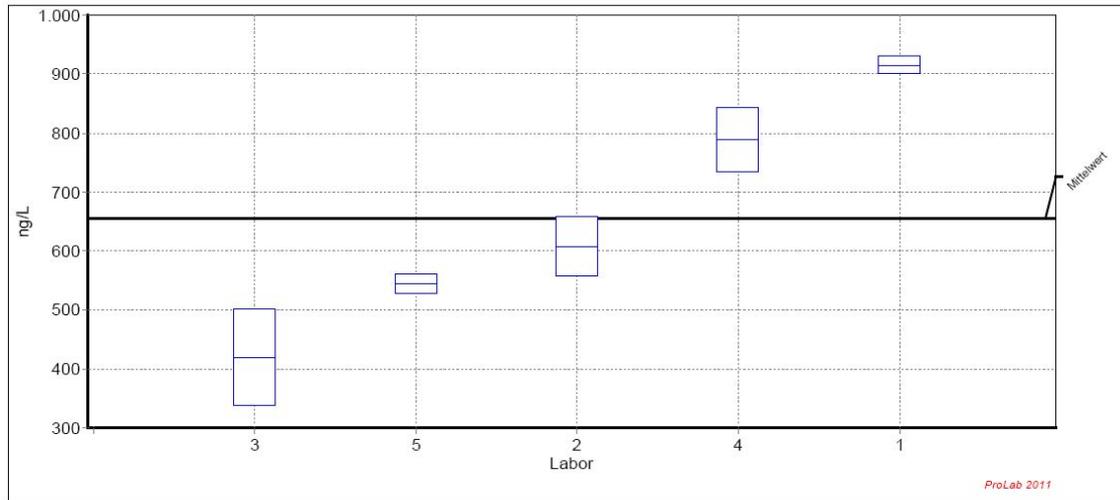


Abbildung 49: Auswertung Laborvergleich US- Summe PCB Kongenere (DIN 38402-45)

Probe: Lehmiger Sand - PCB	Merkmal: Summe PCB Kongenere
Mittelwert: 654,991 ng/L	Rel. Wiederhol-STD (Vr): 11,76%
Sollwert: 654,991 ng/L (empirischer Wert)	Rel. Vergleich-STD (VR): 44,92%
Methode: DIN 38402 A45	Rel. Soll-STD: 44,92% (empirischer Wert)
Anzahl Labore: 5	Toleranzgrenzen: 179,922 - 1418,650 ng/L (Zu-Score < 2,00)



Probe: Lehmiger Sand - PCB	Merkmal: Summe PCB Kongenere
Mittelwert: 713,914 ng/L	Rel. Wiederhol-STD (Vr): 5,56%
Sollwert: 713,914 ng/L (empirischer Wert)	Rel. Vergleich-STD (VR): 24,07%
Methode: ISO 5725	Rel. Soll-STD: 24,07% (empirischer Wert)
Anzahl Labore: 4	Toleranzgrenzen: 402,410 - 1110,111 ng/L (Zu-Score < 2,00)

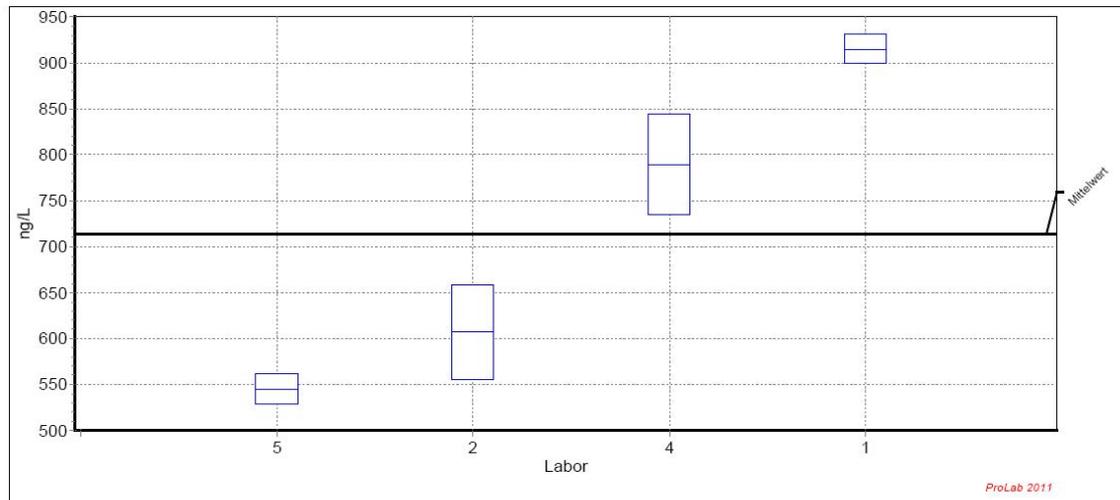
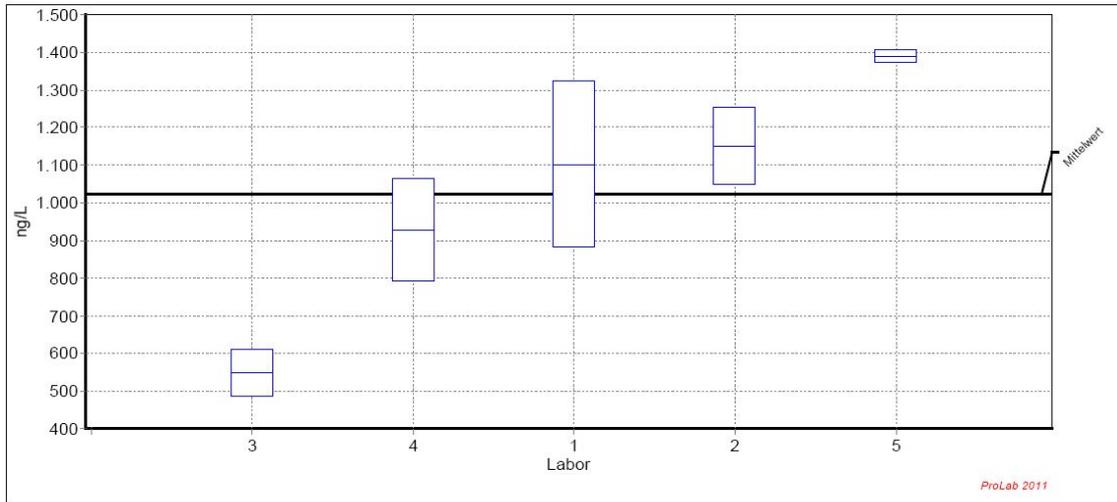


Abbildung 50: Auswertung Laborvergleich LS- Summe PCB Kongenere (DIN 38402-45 und DIN ISO 5725-2)

Probe: Mittelsand mit Bauschuttanteilen - PCB	Merkmal: Summe PCB Kongenere
Mittelwert: 1023,744 ng/L	Rel. Wiederhol.-STD (Vr): 14,88%
Sollwert: 1023,744 ng/L (empirischer Wert)	Rel. Vergleich.-STD (VR): 41,08%
Methode: DIN 38402 A45	Rel. Soll.-STD: 41,08% (empirischer Wert)
Anzahl Labore: 5	Toleranzgrenzen: 321,089 - 2099,782 ng/L (Zu-Score < 2,00)



Probe: Mittelsand mit Bauschuttanteilen - PCB	Merkmal: Summe PCB Kongenere
Mittelwert: 1142,827 ng/L	Rel. Wiederhol.-STD (Vr): 12,27%
Sollwert: 1142,827 ng/L (empirischer Wert)	Rel. Vergleich.-STD (VR): 18,76%
Methode: ISO 5725	Rel. Soll.-STD: 18,76% (empirischer Wert)
Anzahl Labore: 4	Toleranzgrenzen: 747,158 - 1620,009 ng/L (Zu-Score < 2,00)

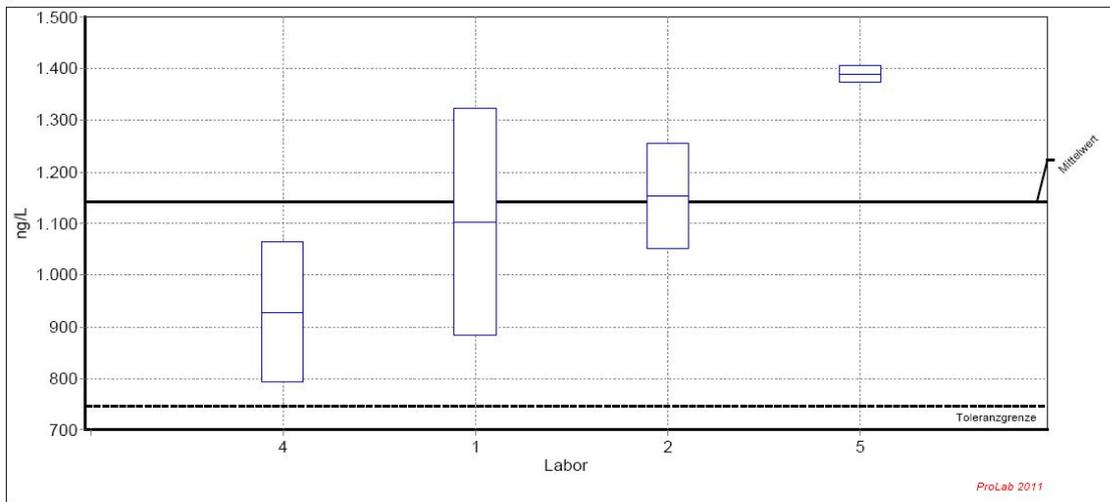


Abbildung 51: Auswertung Laborvergleich MS- Summe PCB Kongenere (DIN 38402-45 und DIN ISO 5725-2)

6.1.6. Elution der Phenolböden

In Abbildung 52 bis Abbildung 55 sind die Auswertungen des Laborvergleichs für die Einzelsubstanz Phenol dargestellt. Da insgesamt nur vier Labore an dem Laborvergleich teilnahmen und bei einem Labor möglicherweise ein Verfahrensfehler bei der Eluatherstellung zu verzeichnen war (Abweichung von Vorgabe bezüglich Gefäß), sind die Ergebnisse mit Vorsicht zu betrachten. Es zeigte sich, dass in den von Labor 5 hergestellten Eluaten mit TL die Phenolkonzentrationen unter der Bestimmungsgrenze lagen. Auch bei den anderen Böden lagen die gemessenen Phenol-Konzentrationen z.T. deutlich unter denen der anderen Labore.

Die relativen Vergleichsstandardabweichungen betragen für TL etwa 30 %, für US knapp unter 20 % und für MS 3 %. Für LS sollte unter Berücksichtigung des möglichen Verfahrensfehlers die Auswertung nach DIN ISO 5725 herangezogen werden. In Abbildung 52 ist diese Auswertung zum Einen ohne Ausreißer (VR=50,73) und zum Anderen mit Eliminierung des Ausreißertyps D (VR=23,51) dargestellt.

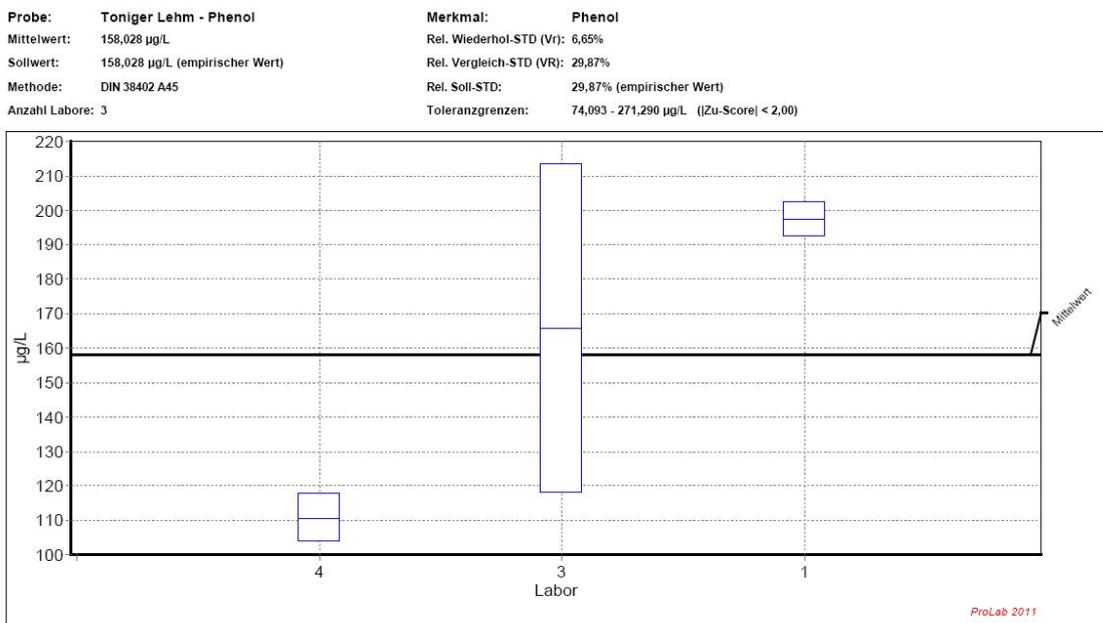


Abbildung 52: Auswertung Laborvergleich TL- Phenol (DIN 38402-45)

Probe: Schluffiger Sand - Phenol	Merkmal: Phenol
Mittelwert: 306,812 µg/L	Rel. Wiederhol-STD (Vr): 2,52%
Sollwert: 306,812 µg/L (empirischer Wert)	Rel. Vergleich-STD (VR): 18,22%
Methode: DIN 38402 A45	Rel. Soll-STD: 18,22% (empirischer Wert)
Anzahl Labore: 4	Toleranzgrenzen: 203,468 - 430,771 µg/L (Zu-Score < 2,00)

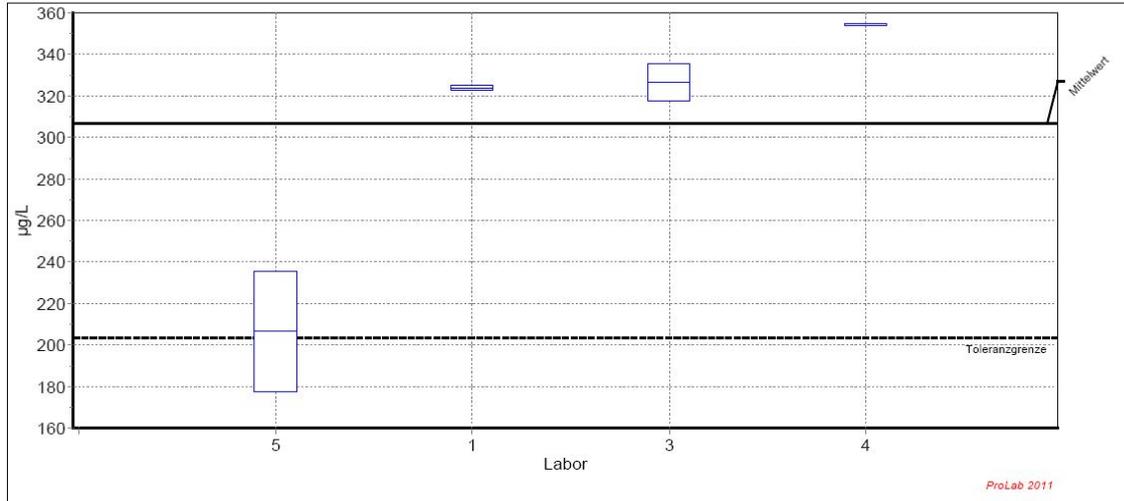
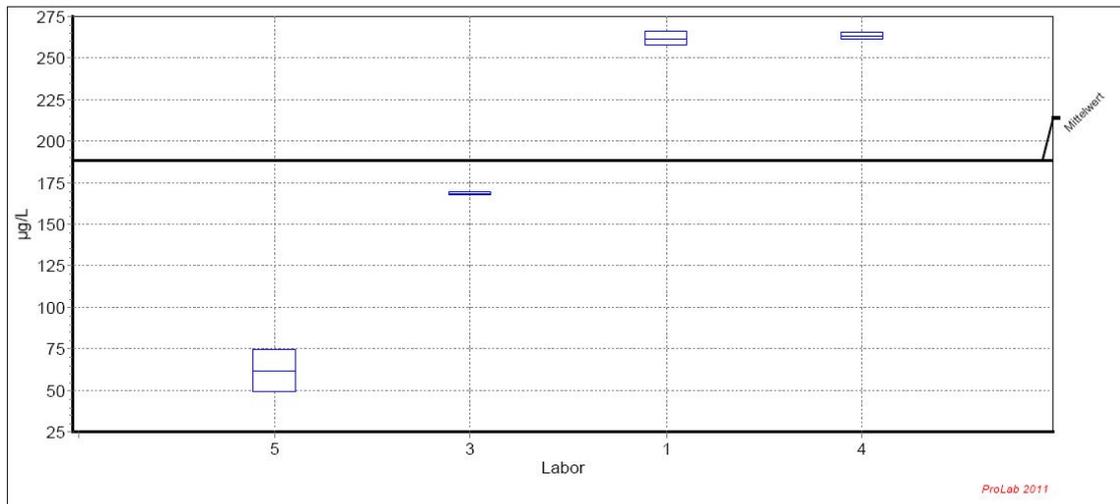
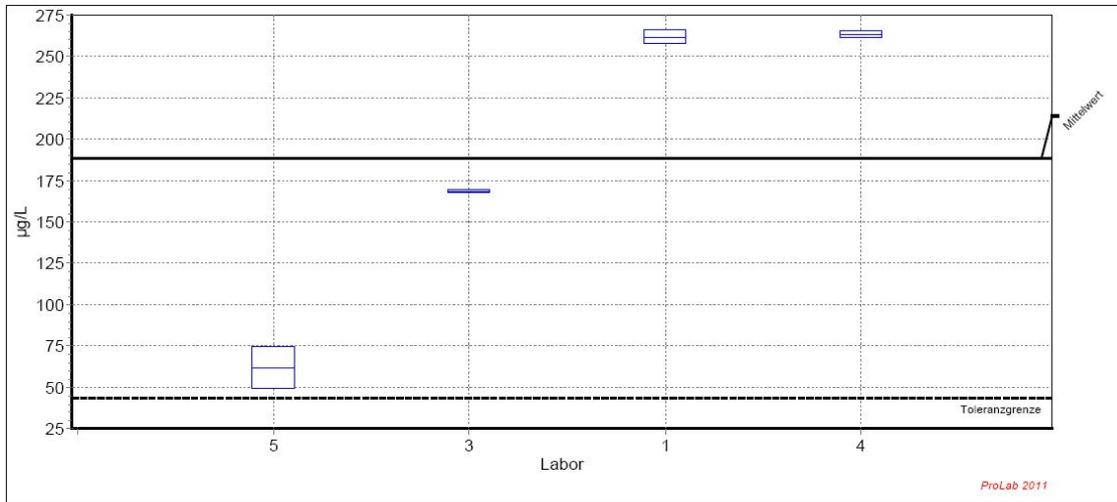


Abbildung 53: Auswertung Laborvergleich US- Phenol (DIN 38402-45)

Probe: Lehmgiger Sand - Phenol	Merkmal: Phenol
Mittelwert: 188,804 µg/L	Rel. Wiederhol-STD (Vr): 2,48%
Sollwert: 188,804 µg/L (empirischer Wert)	Rel. Vergleich-STD (VR): 107,93%
Methode: DIN 38402 A45	Rel. Soll-STD: 107,93% (empirischer Wert)
Anzahl Labore: 4	Toleranzgrenzen: 25,367 - 743,075 µg/L (Zu-Score < 2,00)



Probe: Lehmgiger Sand - Phenol	Merkmal: Phenol
Mittelwert: 188,804 µg/L	Rel. Wiederhol-STD (Vr): 3,65%
Sollwert: 188,804 µg/L (empirischer Wert)	Rel. Vergleich-STD (VR): 50,73%
Methode: ISO 5725	Rel. Soll-STD: 50,73% (empirischer Wert)
Anzahl Labore: 4	Toleranzgrenzen: 43,427 - 441,128 µg/L (Zu-Score < 2,00)



Probe: Lehmgiger Sand - Phenol	Merkmal: Phenol
Mittelwert: 231,180 µg/L	Rel. Wiederhol-STD (Vr): 1,20%
Sollwert: 231,180 µg/L (empirischer Wert)	Rel. Vergleich-STD (VR): 23,51%
Methode: ISO 5725	Rel. Soll-STD: 23,51% (empirischer Wert)
Anzahl Labore: 3	Toleranzgrenzen: 132,483 - 356,004 µg/L (Zu-Score < 2,00)

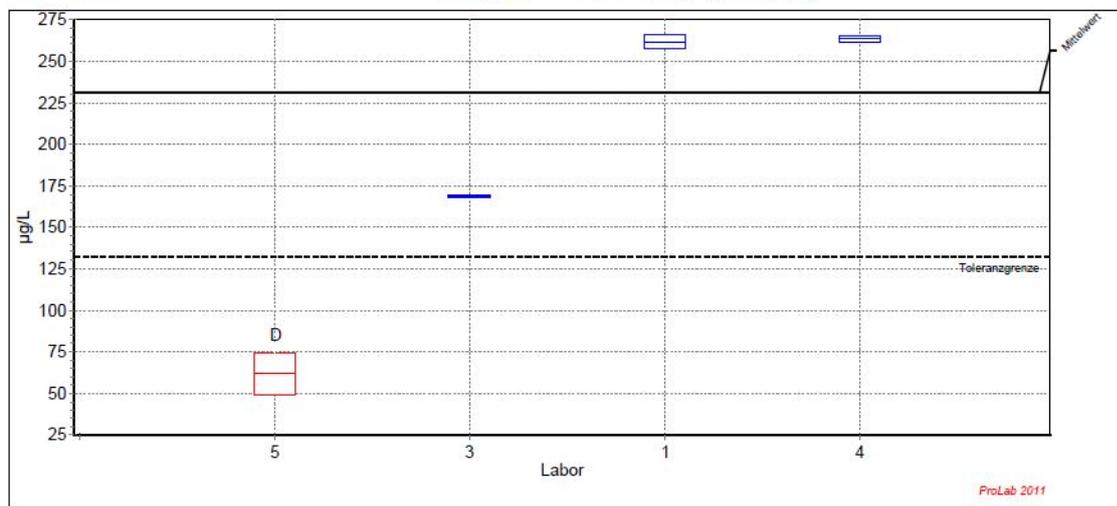


Abbildung 54: Auswertung Laborvergleich LS- Phenol (DIN 38402-45 und DIN ISO 5725-2)

Probe: Mittelsand mit Bauschuttanteilen - Phenol **Merkmal:** Phenol
Mittelwert: 330,009 µg/L **Rel. Wiederhol.-STD (Vr):** 2,16%
Sollwert: 330,009 µg/L (empirischer Wert) **Rel. Vergleich.-STD (VR):** 3,10%
Methode: DIN 38402 A45 **Rel. Soll-STD:** 3,10% (empirischer Wert)
Anzahl Labore: 4 **Toleranzgrenzen:** 309,835 - 350,820 µg/L (|Zu-Score| < 2,00)

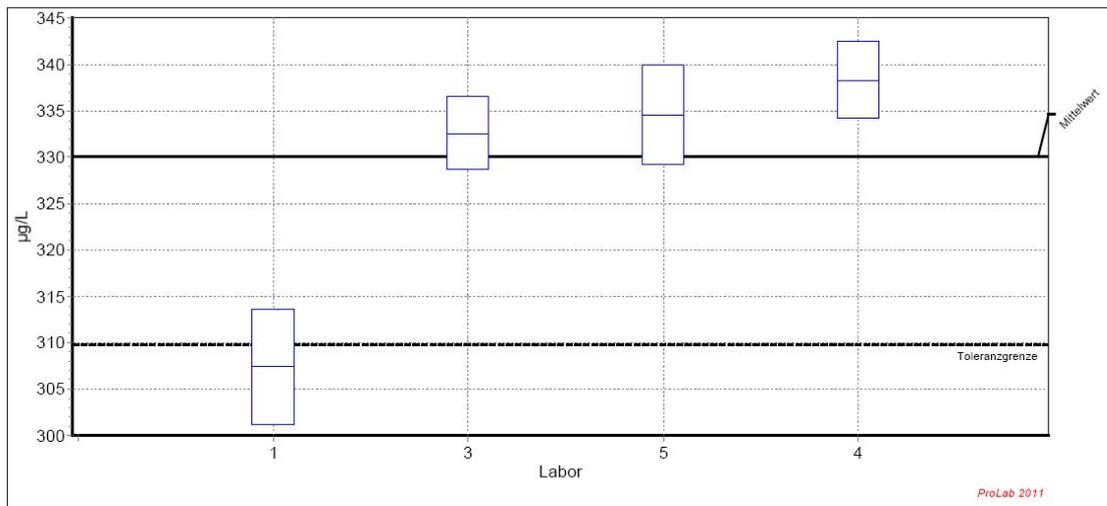


Abbildung 55: Auswertung Laborvergleich MS- Phenol (DIN 38402-45)

6.2. Bewertung der Ergebnisse

Für die Bewertung der Reproduzierbarkeit des Elutionsverfahrens wurden die relativen Vergleichsstandardabweichungen für die untersuchten organischen Schadstoffe in den Eluaten im Wesentlichen unter Verwendung der Auswertung nach DIN 38402-45 herangezogen. Bei Auftreten offensichtlicher Ausreißer auf Grund von Verfahrensfehlern fand bei der Auswertung die DIN ISO 5725-2 Anwendung.

Wie aus Tabelle 15 ersichtlich, wurden beim Laborvergleich überwiegend sehr gute bis gute relative Vergleichsstandardabweichungen insbesondere für die Elution der PAK-, PCB- und Phenolhaltigen Testmaterialien erzielt. Gewisse Abstriche müssen bei den MKW-haltigen Materialien gemacht werden, die relativen Vergleichsstandardabweichungen sind dennoch auf Grund der komplexen Matrices als akzeptabel einzuschätzen.

Tabelle 15: Relative Vergleichsstandardabweichungen [%] Laborvergleich nach DIN 38402-45

	TL	US	LS	MS
PAK	12,51	13,99	40,62	12,28
PCB	17,87	21,01	24,07*	18,76*
MKW C₁₀-C₂₂	14,62	40,77	25,34	40,17
MKW C₁₀-C₄₀	19,57	62,74	18,56	71,80
Phenol	29,87	18,22	23,51*	3,10

*Auswertung nach DIN ISO 5725-2 aufgrund von Verfahrensfehlern

7. Schlussfolgerungen

Die Robustheitsuntersuchungen haben gezeigt, dass es bei Einhaltung der Vorgaben der Eluatherstellung nach E DIN 19527 möglich ist, reproduzierbare Ergebnisse bei der Elution von Böden, die mit organischen Schadstoffen belastet sind, zu erzielen.

Bei den schwerer löslichen organischen Schadstoffen ist die Trennung der festen von der flüssigen Phase der entscheidende Schritt der Eluatherstellung, da diese Stoffe häufig partikulär gebunden sind. Damit nimmt die Zentrifugation des Eluats die entscheidende Stellung ein. Wenn Intensität und Dauer der Zentrifugation normgerecht entsprechend der Vorgaben nach Anhang 1 der E DIN 19527 eingehalten werden, sind vergleichbare Ergebnisse mit Zentrifugen unterschiedlicher Beschleunigungen zu erzielen. Eine Verkürzung der Zentrifugationszeiten gegenüber den Normvorgaben hat ungenügende Abscheidungen der festen Phase zur Folge. Die entsprechenden Trübungen der Eluate können durch die nachfolgende Druckfiltration nicht mehr in erforderlichem Maße vermindert werden.

Die Kombination der normgerechten Zentrifugation mit der Druckfiltration unter Verwendung eines Glasfaserfilters führte zumeist zu Trübungen unter den im Normentwurf geforderten 20 FNU.

Die Ergebnisse des Laborvergleichs unter Beteiligung von fünf Laboren erbrachten sehr gute bis akzeptable Wiederhol- und Vergleichsstandardabweichungen für die untersuchten organischen Schadstoffe in den Eluaten unter Verwendung der Auswertung nach DIN 38402-45 bzw. DIN ISO 5725-2.

Beim Laborvergleich erwies sich die zentrale Durchführung der Analytik als Vorteil, da auf diese Weise der analytische Fehler minimiert werden konnte.

Die Methode der Herstellung des wässrigen Eluats ist für Böden mit organischen Schadstoffen wie PAK, PCB, Phenole und MKW bzw. anderen Stoffen mit ähnlichen Eigenschaften geeignet.

Für die Validierung von E DIN 19527 werden Ringversuche durchgeführt, mit denen die relevanten Verfahrenskenndaten ermittelt werden sollen [27].

8. Bibliographie

- [1] BBodSchV (1999), Bundes-Bodenschutz- und Altlastenverordnung (Federal Soil Protection and Contaminated Sites Ordinance), Bundesgesetzblatt (Federal Law Gazette), I, 1554 ff.
- [2] Eberle, S.H., Freyas, R., Huckele, S., Haag, I. & Rödelsperger, M. (2010), Wissenschaftliche Begleitung und Auswertung zum BMBF-Förderschwerpunkt "Sickerwasserprognose" - Abschlussbericht. Veröffentlichungen aus dem Technologiezentrum Wasser, Vol. 47, TZW: DVGW-Technologiezentrum Wasser, Karlsruhe.
- [3] DIN 19529:2009-01, Elution von Feststoffen - Schüttelverfahren mit einem Wasser-/Feststoffverhältnis von 2 l/kg zur Untersuchung der Elution von anorganischen Stoffen für Materialien mit einer Korngröße bis 32 mm - Übereinstimmungsuntersuchung.
- [4] DIN 19528:2009-01, Elution von Feststoffen - Perkolationsverfahren zur gemeinsamen Untersuchung des Elutionsverhaltens von organischen und anorganischen Stoffen für Materialien mit einer Korngröße bis 32 mm - Grundlegende Charakterisierung mit einem ausführlichen Säulenversuch und Übereinstimmungsuntersuchung mit einem Säulenschnelltest
- [5] E DIN 19527:2010-05, Elution von Feststoffen - Schüttelverfahren zur Untersuchung des Elutionsverhaltens von organischen Stoffen mit einem Wasser/Feststoff-Verhältnis von 2 l/kg.
- [6] Kördel, W. (2008), Gutachten, Eignung von E DIN 19529 zur Untersuchung der Elution von organischen Kontaminanten in Bodenmaterialien, FKZ 360 13 010, UBA, Fraunhofer IME.
- [7] Fraunhofer IME (2009), www.RefeSol.de.
- [8] DIN ISO 11466:1997-06, Bodenbeschaffenheit - Extraktion in Königswasser löslicher Spurenelemente.
- [9] DIN EN ISO 11885:2009-09, Wasserbeschaffenheit - Bestimmung von ausgewählten Elementen durch induktiv gekoppelte Plasma-Atom-Emissionsspektrometrie (ICP-OES).
- [10] van der Veen, A.M.H. & Nater, D.A.G. (1993), Sample preparation from bulk samples: an overview, Fuel Processing Technology, 36, 1-7.
- [11] DIN 19747:2009-07, Untersuchung von Feststoffen – Probenvorbehandlung, -vorbereitung und -aufarbeitung für chemische, biologische und physikalische Untersuchungen.
- [12] ASTM E826-81:1981, Standard practice for testing homogeneity of materials for the development of reference materials.
- [13] DIN 53803-1:1991-03, Probenahme; Statistische Grundlagen der Probenahme bei einfacher Aufteilung.
- [14] DIN ISO 5725-3:2003-02, Genauigkeit (Richtigkeit und Präzision) von Messverfahren und Messergebnissen - Teil 3: Präzisionsmaße eines vereinheitlichten Messverfahrens unter Zwischenbedingungen (ISO 5725-3:1994 einschließlich Technisches Korrigendum 1:2001).
- [15] Youden, W.J. & Steiner, E.H. (1975), Ruggedness Test for Procedures, in: AOAC (Editor), Statistical Manual of the Association of Official Analytical Chemists Washington, DC, 33-36.

- [16] DIN EN ISO 17993:2004-03, Wasserbeschaffenheit - Bestimmung von 15 polycyclischen aromatischen Kohlenwasserstoffen (PAK) in Wasser durch HPLC mit Fluoreszenzdetektion nach Flüssig-Flüssig-Extraktion.
- [17] DIN EN ISO 9377-2:2001-07, Wasserbeschaffenheit - Bestimmung des Kohlenwasserstoff-Index - Teil 2: Verfahren nach Lösemittelextraktion und Gaschromatographie.
- [18] DIN EN ISO 7027:2000-04, Wasserbeschaffenheit - Bestimmung der Trübung.
- [19] DIN EN 27888:1993-11, Wasserbeschaffenheit; Bestimmung der elektrischen Leitfähigkeit.
- [20] DIN EN 1484:1997-08, Wasseranalytik - Anleitungen zur Bestimmung des gesamten organischen Kohlenstoffs (TOC) und des gelösten organischen Kohlenstoffs (DOC).
- [21] DIN ISO 10390:1997-05, Bodenbeschaffenheit - Bestimmung des pH-Wertes.
- [22] García-Falcón, M.S., Cancho-Grande, B. & Simal-Gándara, J. (2004), Stirring bar sorptive extraction in the determination of PAHs in drinking waters, *Water Research*, 38, 1679–1684.
- [23] Popp, P., Bauer, C. & Wennrich, L. (2001), Application of stir bar sorptive extraction in combination with column liquid chromatography for the determination of polycyclic aromatic hydrocarbons in water samples, *Analytica Chimica Acta*, 436, 1-9.
- [24] DIN 38402-45:2003-09, Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung - Allgemeine Angaben (Gruppe A) - Teil 45: Ringversuche zur externen Qualitätskontrolle von Laboratorien (A 45).
- [25] DIN ISO 5725-2:2002-12 Genauigkeit (Richtigkeit und Präzision) von Messverfahren und Messergebnissen - Teil 2: Grundlegende Methode für Ermittlung der Wiederhol- und Vergleichpräzision eines vereinheitlichten Messverfahrens (ISO 5725-2:1994 einschließlich Technisches Korrigendum 1:2002).
- [26] DIN 38402-42:2005-09, Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung - Allgemeine Angaben (Gruppe A) - Teil 42: Ringversuche zur Verfahrensvalidierung, Auswertung (A 42).
- [27] UFOPLAN (2010), Validierungsringversuche für E DIN 19527 Elution von Feststoffen-Schüttelverfahren zur Untersuchung des Elutionsverhaltens von organischen Stoffen mit einem Wasser/Feststoff-Verhältnis von 2 l/kg für Boden- und andere geeignete Materialien, FKZ 3710 74 208.

Anhänge

Anhang 1: Ergebnisse der Homogenitätstests – Auswertung nach DIN 53803-1

1.1. Homogenitätstests PAK-Testmaterialien

1.1.1. F-Test TL-PAK

TL-PAK [mg/kg]	Beobach- tungs- wert j Gruppe i	n2		Zwischensummen			MW Gruppe abs. St.- Abw Stichpr. rel. St.-Abw [%]		
		1	2	Summe Werte Ai	Summe (Werte) ² Bi	(Summe Werte) ² Ai ²	μi		
n1 8	IV.31-01-10-02/A2.2	8,28	7,81	16,09	129,56	258,89	8,05	0,34	4,20
	IV.31-01-10-02/A5.5	7,92	7,96	15,88	126,10	252,21	7,94	0,03	0,35
	IV.31-01-10-02/C1.1	9,12	8,14	17,26	149,49	298,01	8,63	0,70	8,07
	IV.31-01-10-02/C6.6	8,11	7,90	16,00	128,07	256,10	8,00	0,15	1,86
	IV.31-01-10-02/E3.3	7,90	7,82	15,72	123,53	247,06	7,86	0,06	0,74
	IV.31-01-10-02/E7.7	7,83	7,79	15,62	121,99	243,98	7,81	0,02	0,29
	IV.31-01-10-02/G4.4	8,61	8,52	17,13	146,76	293,51	8,57	0,07	0,78
	IV.31-01-10-02/G8.8	7,81	8,40	16,21	131,52	262,70	8,10	0,41	5,11
Summen Hilfsgrößen				129,9	1057,0	2112,4	8,1	2,2	27,4
				A	B	C	geschätzter Mittelwert der Grundgesamtheit	σ Standardab- weichung der Grundgesamtheit	rel. St.-Abw [%] der Grundgesamtheit
	Variabilität	S.d.q.A. Q	Zahl der Freiheitsgrade f	Quotient s ² =Q/f	FB = s²b/s²w falls s²w < s²b	FB = s²w/s²b falls s²w > s²b	Tabellenwert F 7,8;95%		
b	zwischen den Gruppen	1,353823938	7	0,19340342	1,93	0,52	3,50		
w	innerhalb der Gruppen	0,8023655	8	0,10029569					
gesamt		2,156189437	15	0,14374596					

1.1.2. F-Test US-PAK

US-PAK [mg/kg]	Beobach- tungs- wert j Gruppe i	n2		Zwischensummen			MW Gruppe abs. St.- Abw Stichpr. rel. St.-Abw [%]		
		1	2	Summe Werte Ai	Summe (Werte) ² Bi	(Summe Werte) ² Ai ²	μi		
n1 8	IV.31-01-10-11/A2.2	7,00	7,61	14,61	106,94	213,51	7,31	0,43	5,88
	IV.31-01-10-11/A5.5	8,07	7,14	15,21	116,15	231,44	7,61	0,66	8,64
	IV.31-01-10-11/C1.1	8,55	10,67	19,22	186,92	369,37	9,61	1,49	15,55
	IV.31-01-10-11/C6.6	7,52	7,42	14,94	111,55	223,08	7,47	0,07	0,95
	IV.31-01-10-11/E3.3	7,82	7,16	14,98	112,36	224,28	7,49	0,47	6,29
	IV.31-01-10-11/E7.7	7,56	7,67	15,23	116,01	232,01	7,62	0,08	1,02
	IV.31-01-10-11/G4.4	7,19	7,56	14,75	108,79	217,44	7,37	0,26	3,57
	IV.31-01-10-11/G8.8	7,19	6,94	14,13	99,85	199,63	7,06	0,18	2,59
Summen Hilfsgrößen				123,1	958,6	1910,8	7,7	2,2	29,2
				A	B	C	geschätzter Mittelwert der Grundgesamtheit	σ Standardab- weichung der Grundgesamtheit	rel. St.-Abw [%] der Grundgesamtheit
	Variabilität	S.d.q.A. Q	Zahl der Freiheitsgrade f	Quotient s ² =Q/f	FB = s²b/s²w falls s²w < s²b	FB = s²w/s²b falls s²w > s²b	Tabellenwert F 7,8;95%		
b	zwischen den Gruppen	8,852390438	7	1,26462721	3,18	0,31	3,50		
w	innerhalb der Gruppen	3,1842975	8	0,39803719					
gesamt		12,03668794	15	0,80244586					

1.1.3. F-Test LS-PAK

LS-PAK [mg/kg]	Beobach- tungs- wert j Gruppe i	n2		Zwischensummen			MW Gruppe	absol. St.- Abw Stichpr.	rel. St.-Abw [%]
		1	2	Summe Werte Ai	Summe (Werte) ² Bi	(Summe Werte) ² Ai ²	μ_i		
n1 8	IV.31-01-10-04/A2.2	6,79	6,87	13,66	93,30	186,60	6,83	0,06	0,85
	IV.31-01-10-04/A5.5	6,87	6,35	13,22	87,52	174,77	6,61	0,37	5,61
	IV.31-01-10-04/C1.1	6,62	6,22	12,84	82,50	164,84	6,42	0,29	4,51
	IV.31-01-10-04/C6.6	6,06	5,75	11,81	69,77	139,45	5,90	0,22	3,65
	IV.31-01-10-04/E3.3	5,74	4,82	10,56	56,20	111,57	5,28	0,65	12,23
	IV.31-01-10-04/E7.7	5,83	4,53	10,36	54,51	107,31	5,18	0,92	17,83
	IV.31-01-10-04/G4.4	6,68	7,08	13,76	94,73	189,31	6,88	0,28	4,10
	IV.31-01-10-04/G8.8	6,53	6,73	13,25	87,84	175,64	6,63	0,14	2,10
Summen Hilfsgrößen				99,5	626,4	1249,5	6,2	1,7	27,3
				A	B	C	μ geschätzter Mittelwert der Grundgesamtheit	σ Standardab- weichung der Grundgesamtheit	rel. St.-Abw [%] der Grundgesamtheit
	Variabilität	S.d.q.A. Q	Zahl der Freiheitsgrade f	Quotient $s^2=Q/f$	FB = s^2b/s^2w falls $s^2w < s^2b$	FB = s^2w/s^2b falls $s^2w > s^2b$	Tabellenwert F 7,8;95%		
b	zwischen den Gruppen	6,455015734	7	0,9221451	4,50	0,22	3,50		
w	innerhalb der Gruppen	1,639867125	8	0,20498339					
gesamt		8,094882859	15	0,53965886					

1.1.4. F-Test MS-PAK

MS-PAK [mg/kg]	Beobach- tungs- wert j Gruppe i	n2		Zwischensummen			MW Gruppe	absol. St.- Abw Stichpr.	rel. St.-Abw [%]
		1	2	Summe Werte Ai	Summe (Werte) ² Bi	(Summe Werte) ² Ai ²	μ_i		
n1 8	IV.31-02-10-13/A2.2	8,65	9,86	18,51	172,04	342,62	9,26	0,86	9,24
	IV.31-02-10-13/A5.5	8,96	9,07	18,03	162,55	325,08	9,02	0,08	0,86
	IV.31-02-10-13/C1.1	9,41	9,35	18,76	175,97	351,94	9,38	0,04	0,45
	IV.31-02-10-13/C6.6	9,02	12,19	21,21	229,99	449,89	10,61	2,25	21,19
	IV.31-02-10-13/E3.3	8,83	8,90	17,73	157,18	314,35	8,87	0,05	0,56
	IV.31-02-10-13/E7.7	9,76	9,46	19,22	184,82	369,56	9,61	0,21	2,18
	IV.31-02-10-13/G4.4	10,53	10,28	20,81	216,46	432,87	10,40	0,17	1,66
	IV.31-02-10-13/G8.8	9,00	8,74	17,74	157,39	314,71	8,87	0,18	2,07
Summen Hilfsgrößen				152,0	1456,4	2901,0	9,5	2,8	29,6
				A	B	C	μ geschätzter Mittelwert der Grundgesamtheit	σ Standardab- weichung der Grundgesamtheit	rel. St.-Abw [%] der Grundgesamtheit
	Variabilität	S.d.q.A. Q	Zahl der Freiheitsgrade f	Quotient $s^2=Q/f$	FB = s^2b/s^2w falls $s^2w < s^2b$	FB = s^2w/s^2b falls $s^2w > s^2b$	Tabellenwert F 7,8;95%		
b	zwischen den Gruppen	6,317702	7	0,90252886	1,22	0,82	3,50		
w	innerhalb der Gruppen	5,89810125	8	0,73726266					
gesamt		12,21580325	15	0,81438688					

1.2. Homogenitätstests MKW-Testmaterialien

1.2.1. F-Test TL-MKW

TL-MKW $C_{10} - C_{40}$ [mg/kg]	Beobach- tungs- wert j Gruppe i	n2		Zwischensummen			MW Gruppe	absol. St.- Abw Stichpr.	rel. St.-Abw [%]
		1	2	Summe Werte A_i	Summe (Werte) ² B_i	(Summe Werte) ² A_i^2	μ_i		
n1 8	IV.31-08-10-183/ I-2	1280,58	1304,96	2585,54	3342803,75	6685013,52	1292,77	17,23	1,33
	IV.31-08-10-183/ I-5	1311,25	1184,59	2495,84	3122622,09	6229201,15	1247,92	89,56	7,18
	IV.31-08-10-183/ III-1	1198,69	1310,55	2509,24	3154393,79	6296275,78	1254,62	79,09	6,30
	IV.31-08-10-183/ III-7	1243,05	1209,05	2452,10	3006972,61	6012789,66	1226,05	24,04	1,96
	IV.31-08-10-183/ V-3	1228,53	1222,95	2451,48	3004901,08	6009771,02	1225,74	3,95	0,32
	IV.31-08-10-183/ V-6	1116,97	1108,83	2225,80	2477131,58	4954197,03	1112,90	5,75	0,52
	IV.31-08-10-183/ VII-4	1207,94	1177,66	2385,59	2845989,65	5691062,44	1192,80	21,41	1,80
	IV.31-08-10-183/ VII-8	1149,74	1190,04	2339,77	2738082,84	5474541,32	1169,89	28,50	2,44
Summen Hilfsgrößen				19445,4	23692897,4	47352851,9	1215,3	407,8	33,6
				A	B	C	μ geschätzter Mittelwert der Grundgesamtheit	σ Standardab- weichung der Grundgesamtheit	rel. St.-Abw [%] der Grundgesamtheit
	Variabilität	S.d.q.A. Q	Zahl der Freiheitsgrade f	Quotient $s^2=Q/f$	FB = s^2b/s^2w falls $s^2w < s^2b$	FB = s^2w/s^2b falls $s^2w > s^2b$	Tabellenwert F 7,8;95%		
b	zwischen den Gruppen	43780,56244	7	6254,36606	3,04	0,33	3,50		
w	innerhalb der Gruppen	16471,43247	8	2058,92906					
gesamt		60251,9949	15	4016,79966					

1.2.2. F-Test US-MKW

US-MKW $C_{10} - C_{40}$ [mg/kg]	Beobach- tungs- wert j Gruppe i	n2		Zwischensummen			MW Gruppe	absol. St.- Abw Stichpr.	rel. St.-Abw [%]
		1	2	Summe Werte A_i	Summe (Werte) ² B_i	(Summe Werte) ² A_i^2	μ_i		
n1 8	IV.31-08-10-181/ I-2	1134,90	1350,81	2485,71	3112690,73	6178767,22	1242,86	152,67	12,28
	IV.31-08-10-181/ I-5	1325,15	1179,62	2504,76	3147511,92	6273843,78	1252,38	102,91	8,22
	IV.31-08-10-181/ III-1	1187,87	1561,85	2749,72	3850410,02	7560956,68	1374,86	264,45	19,23
	IV.31-08-10-181/ III-7	1094,18	1570,05	2664,23	3662291,27	7098122,49	1332,12	336,50	25,26
	IV.31-08-10-181/ V-3	1109,34	1513,90	2623,24	3522513,91	6881362,26	1311,62	286,06	21,81
	IV.31-08-10-181/ V-6	1071,23	1390,48	2461,71	3080963,35	6060004,58	1230,85	225,75	18,34
	IV.31-08-10-181/ VII-4	1142,10	1045,34	2187,44	2397134,71	4784906,71	1093,72	68,42	6,26
	IV.31-08-10-181/ VII-8	1123,26	1116,58	2239,84	2508460,48	5016876,44	1119,92	4,72	0,42
Summen Hilfsgrößen				19916,7	25281976,4	49854840,1	1244,8	449,8	36,1
				A	B	C	μ geschätzter Mittelwert der Grundgesamtheit	σ Standardab- weichung der Grundgesamtheit	rel. St.-Abw [%] der Grundgesamtheit
	Variabilität	S.d.q.A. Q	Zahl der Freiheitsgrade f	Quotient $s^2=Q/f$	FB = s^2b/s^2w falls $s^2w < s^2b$	FB = s^2w/s^2b falls $s^2w > s^2b$	Tabellenwert F 7,8;95%		
b	zwischen den Gruppen	135359,4325	7	19337,0618	0,44	2,29	3,50		
w	innerhalb der Gruppen	354556,3187	8	44319,5398					
gesamt		489915,7512	15	32661,0501					

1.2.3. F-Test LS-MKW

LS-MKW $C_{10} - C_{40}$ [mg/kg]	Beobach- tungs- wert j Gruppe i	n2		Zwischensummen			MW Gruppe	absol. St.- Abw Stichpr.	rel. St.-Abw [%]
		1	2	Summe Werte A_i	Summe (Werte) ² B_i	(Summe Werte) ² A_i^2	μ_i		
n1 8	IV.31-05-10-93/ I-1	1391,25	1472,88	2864,13	4104955,55	8203248,93	1432,07	57,72	4,03
	IV.31-05-10-93/ I-5	1421,90	1562,72	2984,62	4463889,11	8907950,22	1492,31	99,57	6,67
	IV.31-05-10-93/ III-1	1626,10	1384,62	3010,72	4561379,54	9064449,18	1505,36	170,75	11,34
	IV.31-05-10-93/ III-4	1384,35	1428,87	2813,23	3958114,61	7914246,99	1406,61	31,48	2,24
	IV.31-05-10-93/ V-3	1412,87	1158,04	2570,91	3337250,21	6609564,93	1285,45	180,19	14,02
	IV.31-05-10-93/ V-6	1101,24	1461,05	2562,29	3347391,41	6565324,80	1281,14	254,42	19,86
	IV.31-05-10-93/ VII-4	1462,13	1334,13	2796,26	3917725,10	7819067,69	1398,13	90,51	6,47
	IV.31-05-10-93/ VII-8	1425,85	1375,98	2801,83	3926368,59	7850249,98	1400,91	35,26	2,52
Summen Hilfsgrößen				22404,0	31617074,1	62934102,7	1400,2	478,8	34,2
				A	B	C	μ geschätzter Mittelwert der Grundgesamtheit	σ Standardab- weichung der Grundgesamtheit	rel. St.-Abw [%] der Grundgesamtheit
	Variabilität	S.d.q.A. Q	Zahl der Freiheitsgrade f	Quotient $s^2=Q/f$	FB = s^2b/s^2w falls $s^2w < s^2b$	FB = s^2w/s^2b falls $s^2w > s^2b$	Tabellenwert F 7,8;95%		
b	zwischen den Gruppen	95890,583	7	13698,6547	0,73	1,37	3,50		
w	innerhalb der Gruppen	150022,7606	8	18752,8451					
gesamt		245913,3436	15	16394,2229					

1.2.4. F-Test MS-MKW

MS-MKW $C_{10} - C_{40}$ [mg/kg]	Beobach- tungs- wert j Gruppe i	n2		Zwischensummen			MW Gruppe	absol. St.- Abw Stichpr.	rel. St.-Abw [%]
		1	2	Summe Werte A_i	Summe (Werte) ² B_i	(Summe Werte) ² A_i^2	μ_i		
n1 8	IV.31-08-10-182/ I-2	1233,43	1658,10	2891,54	4270661,71	8360976,06	1445,77	300,29	20,77
	IV.31-08-10-182/ I-5	1055,87	1078,76	2134,63	2278578,36	4556633,08	1067,31	16,18	1,52
	IV.31-08-10-182/ IV-1	945,88	1027,01	1972,89	1949434,31	3892285,44	986,44	57,37	5,82
	IV.31-08-10-182/ IV-4	1053,15	1118,44	2171,59	2360032,55	4715803,03	1085,79	46,16	4,25
	IV.31-08-10-182/ VI-3	1095,97	974,87	2070,84	2151514,29	4288363,60	1035,42	85,63	8,27
	IV.31-08-10-182/ VI-6	973,93	1003,32	1977,25	1955182,73	3909501,65	988,62	20,78	2,10
	IV.31-08-10-182/ VIII-4	996,46	961,61	1958,06	1917612,98	3834011,48	979,03	24,64	2,52
	IV.31-08-10-182/ VIII-8	1028,59	985,03	2013,62	2028287,73	4054677,80	1006,81	30,80	3,06
Summen Hilfsgrößen				17190,4	18911304,7	37612252,1	1074,4	393,8	36,7
				A	B	C	μ geschätzter Mittelwert der Grundgesamtheit	σ Standardab- weichung der Grundgesamtheit	rel. St.-Abw [%] der Grundgesamtheit
	Variabilität	S.d.q.A. Q	Zahl der Freiheitsgrade f	Quotient $s^2=Q/f$	FB = s^2b/s^2w falls $s^2w < s^2b$	FB = s^2w/s^2b falls $s^2w > s^2b$	Tabellenwert F 7,8;95%		
b	zwischen den Gruppen	336741,752	7	48105,9646	3,66	0,27	3,50		
w	innerhalb der Gruppen	105178,5934	8	13147,3242					
gesamt		441920,3454	15	29461,3564					

1.3. Homogenitätstests PCB-Testmaterialien

1.3.1. F-Test TL-PCB

TL-PCB [µg/kg]	Beobachtungswert Gruppe i	n2		Zwischensummen			MW Gruppe	absol. St.-Abw Stichpr.	rel. St.-Abw [%]
		1	2	Summe Werte Ai	Summe (Werte) ² Bi	(Summe Werte) ² Ai ²	µi		
n1	IV.31-01-10-03/A2	2588,31	2650,10	5238,41	13722379,49	27440940,94	2619,21	43,69	1,67
	IV.31-01-10-03/A5	2576,68	2320,27	4896,95	12022940,50	23980130,88	2448,48	181,31	7,41
	IV.31-01-10-03/C1	2574,18	2444,44	5018,62	12601703,10	25186575,29	2509,31	91,74	3,66
	IV.31-01-10-03/C6	2636,87	2464,05	5100,92	13024613,01	26019360,76	2550,46	122,20	4,79
	IV.31-01-10-03/E3	2362,39	2564,66	4927,05	12158387,91	24275862,19	2463,53	143,03	5,81
	IV.31-01-10-03/E7	2517,56	2983,93	5501,49	15241973,03	30266443,19	2750,75	329,77	11,99
	IV.31-01-10-03/G4	2767,80	2738,30	5506,10	15158996,84	30317123,08	2753,05	20,86	0,76
	IV.31-01-10-03/G6	2771,64	2478,44	5250,08	13824631,44	27563298,00	2625,04	207,32	7,90
Summen Hilfsgrößen				41439,6	107755625,3	215049734,3	2590,0	868,3	33,5
				A	B	C	µ geschätzter Mittelwert der Grundgesamtheit	σ Standardabweichung der Grundgesamtheit	rel. St.-Abw [%] der Grundgesamtheit
	Variabilität	S.d.q.A. Q	Zahl der Freiheitsgrade f	Quotient s ² =Q/f	FB = s ² b/s ² w falls s ² w < s ² b		FB = s ² w/s ² b falls s ² w > s ² b		Tabellenwert F 7,8;95%
b	zwischen den Gruppen	197208,2039	7	28172,6006	0,98		1,02		3,50
w	innerhalb der Gruppen	230758,1547	8	28844,7693					
gesamt		427966,3586	15	28531,0906					

1.3.2. F-Test US-PCB

US-PCB [µg/kg]	Beobachtungswert Gruppe i	n2		Zwischensummen			MW Gruppe	absol. St.-Abw Stichpr.	rel. St.-Abw [%]
		1	2	Summe Werte Ai	Summe (Werte) ² Bi	(Summe Werte) ² Ai ²	µi		
n1	IV.31-03-10-36/A2	2679,83	2311,04	4990,87	12522396,14	24908792,31	2495,44	260,77	10,45
	IV.31-03-10-36/A5	2294,33	2280,45	4574,78	10464420,52	20928648,31	2287,39	9,82	0,43
	IV.31-03-10-36/C1	2614,20	2136,07	4750,27	11396822,44	22565033,40	2375,13	338,09	14,23
	IV.31-03-10-36/C6	2260,85	2221,47	4482,31	10046341,32	20091131,87	2241,16	27,85	1,24
	IV.31-03-10-36/E3	2544,60	2519,18	5063,78	12821256,50	25641866,82	2531,89	17,97	0,71
	IV.31-03-10-36/E7	2178,27	2500,99	4679,26	10999816,84	21895480,72	2339,63	228,20	9,75
	IV.31-03-10-36/G4	2254,31	2370,00	4624,31	10698807,34	21384230,19	2312,15	81,81	3,54
	IV.31-03-10-36/G8	2275,12	2578,53	4853,65	11824988,94	23557916,06	2426,82	214,55	8,84
Summen Hilfsgrößen				38019,2	90774850,0	180973099,7	2376,2	798,1	33,6
				A	B	C	µ geschätzter Mittelwert der Grundgesamtheit	σ Standardabweichung der Grundgesamtheit	rel. St.-Abw [%] der Grundgesamtheit
	Variabilität	S.d.q.A. Q	Zahl der Freiheitsgrade f	Quotient s ² =Q/f	FB = s ² b/s ² w falls s ² w < s ² b		FB = s ² w/s ² b falls s ² w > s ² b		Tabellenwert F 7,8;95%
b	zwischen den Gruppen	145166,477	7	20738,0681	0,58		1,74		3,50
w	innerhalb der Gruppen	288300,2053	8	36037,5257					
gesamt		433466,6823	15	28897,7788					

1.3.3. F-Test LS-PCB

LS-PCB [µg/kg]	Beobach- tungs- wert j Gruppe i	n2		Zwischensummen			MW Gruppe	absol. St- Abw Stichpr.	rel. St.-Abw [%]	
		1	2	Summe Werte Ai	Summe (Werte) ² Bi	(Summe Werte) ² Ai ²	µi			
		n1	8	IV.31-03-10-37/A2	2705,28	2550,96	5256,24	13825945,93	27628079,52	2628,12
		IV.31-03-10-37/A5	2626,27	2706,12	5332,39	14220367,96	28434359,20	2666,19	56,47	2,12
		IV.31-03-10-37/C1	2541,38	2633,40	5174,78	13393427,68	26778388,40	2587,39	65,07	2,51
		IV.31-03-10-37/C6	2772,68	2850,30	5622,98	15811953,80	31617882,62	2811,49	54,89	1,95
		IV.31-03-10-37/E3	2551,97	2562,48	5114,45	13078832,36	26157554,39	2557,22	7,43	0,29
		IV.31-03-10-37/E7	2551,63	2612,80	5164,43	13337539,87	26671337,98	2582,22	43,25	1,68
		IV.31-03-10-37/G4	2604,72	2688,31	5293,03	14011551,30	28016114,51	2646,51	59,11	2,23
		IV.31-03-10-37/G8	2651,63	2694,58	5346,21	14291881,24	28581917,71	2673,10	30,37	1,14
Summen Hilfsgrößen				42304,5	111971500,2	223885634,3	2644,0	876,6	33,2	
				A	B	C	µ geschätzter Mittelwert der Grundgesamtheit	σ Standardab- weichung der Grundgesamtheit	rel. St.-Abw [%] der Grundgesamtheit	
	Variabilität	S.d.q.A. Q	Zahl der Freiheitsgrade f	Quotient s ² =Q/f	FB = s²b/s²w falls s²w < s²b	FB = s²w/s²b falls s²w > s²b	Tabellenwert F 7,8;95%			
b	zwischen den Gruppen	88405,4198	7	12629,3457	3,52	0,28	3,50			
w	innerhalb der Gruppen	28682,98544	8	3585,37318						
gesamt		117088,4052	15	7805,89368						

1.3.4. F-Test MS-PCB

MS-PCB [µg/kg]	Beobach- tungs- wert j Gruppe i	n2		Zwischensummen			MW Gruppe	absol. St- Abw Stichpr.	rel. St.-Abw [%]	
		1	2	Summe Werte Ai	Summe (Werte) ² Bi	(Summe Werte) ² Ai ²	µi			
		n1	8	IV.31-03-10-35/A2	2596,45	2699,53	5295,98	14029026,23	28047426,43	2647,99
		IV.31-03-10-35/A5	2612,91	2489,35	5102,26	13024158,34	26033050,68	2551,13	87,37	3,42
		IV.31-03-10-35/C1	2986,35	2921,09	5907,44	17451051,33	34897844,12	2953,72	46,14	1,56
		IV.31-03-10-35/C6	2673,28	2879,18	5552,46	15436122,44	30829848,62	2776,23	145,60	5,24
		IV.31-03-10-35/E3	2674,87	2499,93	5174,80	13404578,36	26778555,04	2587,40	123,70	4,78
		IV.31-03-10-35/E7	2420,44	2511,62	4932,06	12166754,83	24325196,54	2466,03	64,47	2,61
		IV.31-03-10-35/G4	2542,90	2381,57	4924,47	12138192,00	24250358,29	2462,23	114,07	4,63
		IV.31-03-10-35/G8	2853,73	2832,26	5685,99	16165481,54	32330502,25	2843,00	15,18	0,53
Summen Hilfsgrößen				42575,5	113815365,1	227492782,0	2661,0	886,8	33,3	
				A	B	C	µ geschätzter Mittelwert der Grundgesamtheit	σ Standardab- weichung der Grundgesamtheit	rel. St.-Abw [%] der Grundgesamtheit	
	Variabilität	S.d.q.A. Q	Zahl der Freiheitsgrade f	Quotient s ² =Q/f	FB = s²b/s²w falls s²w < s²b	FB = s²w/s²b falls s²w > s²b	Tabellenwert F 7,8;95%			
b	zwischen den Gruppen	454531,1318	7	64933,0188	7,53	0,13	3,50			
w	innerhalb der Gruppen	68974,0841	8	8621,76051						
gesamt		523505,2159	15	34900,3477						

1.4. Homogenitätstests Phenol-Testmaterialien

1.4.1. F-Test TL-Phenole

TL-Phenole [mg/kg]	Beobach- tungs- wert j Gruppe i	n2		Zwischensummen			MW Gruppe	absol. St- Abw Stichpr.	rel. St.-Abw [%]
		1	2	Summe Werte A _i	Summe (Werte) ² B _i	(Summe Werte) ² A _i ²	μ _i		
n1 8	4.31-11-15/ I - 2	11,90	12,30	24,20	292,90	585,64	12,10	0,28	2,34
	4.31-11-15/ I - 5	11,40	11,10	22,50	253,17	506,25	11,25	0,21	1,89
	4.31-11-15/III - 1	11,40	12,00	23,40	273,96	547,56	11,70	0,42	3,63
	4.31-11-15/III - 7	12,00	11,60	23,60	278,56	556,96	11,80	0,28	2,40
	4.31-11-15/ V-3	11,30	11,40	22,70	257,65	515,29	11,35	0,07	0,62
	4.31-11-15/ V-6	10,40	11,10	21,50	231,37	462,25	10,75	0,49	4,60
	4.31-11-15/ VII - 4	10,90	11,50	22,40	251,06	501,76	11,20	0,42	3,79
	4.31-11-15/ VII - 8	10,90	11,10	22,00	242,02	484,00	11,00	0,14	1,29
Summen Hilfsgrößen				182,3	2080,7	4159,7	11,4	3,3	29,2
				A	B	C	geschätzter Mittelwert der Grundgesamtheit	σ Standardab- weichung der Grundgesamtheit	rel. St.-Abw [%] der Grundgesamtheit
	Variabilität	S.d.q.A. Q	Zahl der Freiheitsgrade f	Quotient s ² =Q/f	FB = s ² b/s ² w falls s ² w < s ² b		FB = s ² w/s ² b falls s ² w > s ² b		Tabellenwert F7,8;95%
b	zwischen den Gruppen	2,774375	7	0,39633929	3,80		0,26		3,50
w	innerhalb der Gruppen	0,835	8	0,104375					
gesamt		3,609375	15	0,240625					

1.4.2. F-Test US-Phenole

US-Phenole [mg/kg]	Beobach- tungs- wert j Gruppe i	n2		Zwischensummen			MW Gruppe	absol. St- Abw Stichpr.	rel. St.-Abw [%]
		1	2	Summe Werte A _i	Summe (Werte) ² B _i	(Summe Werte) ² A _i ²	μ _i		
n1 8	4.31-11-17/ I - 2	161,00	117,50	278,50	39727,25	77562,25	139,25	30,76	22,09
	4.31-11-17/ I - 5	124,80	118,90	243,70	29712,25	59389,69	121,85	4,17	3,42
	4.31-11-17/III - 1	122,60	109,00	231,60	26911,76	53638,56	115,80	9,62	8,30
	4.31-11-17/III - 7	114,70	127,40	242,10	29386,85	58612,41	121,05	8,98	7,42
	4.31-11-17/ V-3	107,60	100,70	208,30	21718,25	43388,89	104,15	4,88	4,68
	4.31-11-17/ V-6	105,20	110,80	216,00	23343,68	46656,00	108,00	3,96	3,67
	4.31-11-17/ VII - 4	105,00	122,50	227,50	26031,25	51756,25	113,75	12,37	10,88
	4.31-11-17/ VII - 8	112,20	117,70	229,90	26442,13	52854,01	114,95	3,89	3,38
Summen Hilfsgrößen				1877,6	223273,4	443858,1	117,4	40,7	34,7
				A	B	C	geschätzter Mittelwert der Grundgesamtheit	σ Standardab- weichung der Grundgesamtheit	rel. St.-Abw [%] der Grundgesamtheit
	Variabilität	S.d.q.A. Q	Zahl der Freiheitsgrade f	Quotient s ² =Q/f	FB = s ² b/s ² w falls s ² w < s ² b		FB = s ² w/s ² b falls s ² w > s ² b		Tabellenwert F7,8;95%
b	zwischen den Gruppen	1592,67	7	227,524286	1,35		0,74		3,50
w	innerhalb der Gruppen	1344,39	8	168,04875					
gesamt		2937,06	15	195,804					

1.4.3. F-Test LS-Phenole

LS-Phenole [mg/kg]	Beobach- tungs- wert j Gruppe i	n2		Zwischensummen			MW Gruppe	absol. St- Abw Stichpr.	rel. St.-Abw [%]
		1	2	Summe Werte Ai	Summe (Werte) ² Bi	(Summe Werte) ² Ai ²	μi		
n1 8	4.31-11-16/I - 2	9,50	9,70	19,20	184,34	368,64	9,60	0,14	1,47
	4.31-11-16/I - 5	9,90	10,00	19,90	198,01	396,01	9,95	0,07	0,71
	4.31-11-16/III - 1	8,90	9,10	18,00	162,02	324,00	9,00	0,14	1,57
	4.31-11-16/III - 7	8,30	8,80	17,10	146,33	292,41	8,55	0,35	4,14
	4.31-11-16/V - 3	7,90	8,80	16,70	139,85	278,89	8,35	0,64	7,62
	4.31-11-16/V - 6	8,50	8,50	17,00	144,50	289,00	8,50	0,00	0,00
	4.31-11-16/VII - 4	8,90	8,70	17,60	154,90	309,76	8,80	0,14	1,61
	4.31-11-16/VII - 8	8,10	8,30	16,40	134,50	268,96	8,20	0,14	1,72
Summen Hilfsgrößen				141,9	1264,5	2527,7	8,9	2,5	28,6
				A	B	C	μ geschätzter Mittelwert der Grundgesamtheit	σ Standardab- weichung der Grundgesamtheit	rel. St.-Abw [%] der Grundgesamtheit
	Variabilität	S.d.q.A. Q	Zahl der Freiheitsgrade f	Quotient s ² =Q/f	FB = s²b/s²w falls s²w < s²b	FB = s²w/s²b falls s²w > s²b	Tabellenwert F7,8;95%		
b	zwischen den Gruppen	5,359375	7	0,765625	9,96	0,10	3,50		
w	innerhalb der Gruppen	0,615	8	0,076875					
gesamt		5,974375	15	0,39829167					

1.4.4. F-Test MS-Phenole

MS-Phenole [mg/kg]	Beobach- tungs- wert j Gruppe i	n2		Zwischensummen			MW Gruppe	absol. St- Abw Stichpr.	rel. St.-Abw [%]
		1	2	Summe Werte Ai	Summe (Werte) ² Bi	(Summe Werte) ² Ai ²	μi		
n1 8	4.31-11-18/I - 2	7,20	7,00	14,20	100,84	201,64	7,10	0,14	1,99
	4.31-11-18/I - 5	6,30	7,30	13,60	92,98	184,96	6,80	0,71	10,40
	4.31-11-18/III - 1	7,00	6,90	13,90	96,61	193,21	6,95	0,07	1,02
	4.31-11-18/III - 7	8,60	7,60	16,20	131,72	262,44	8,10	0,71	8,73
	4.31-11-18/V - 3	5,50	7,30	12,80	83,54	163,84	6,40	1,27	19,89
	4.31-11-18/V - 6	7,00	7,60	14,60	106,76	213,16	7,30	0,42	5,81
	4.31-11-18/VII - 4	6,20	5,80	12,00	72,08	144,00	6,00	0,28	4,71
	4.31-11-18/VII - 8	6,30	6,80	13,10	85,93	171,61	6,55	0,35	5,40
Summen Hilfsgrößen				110,4	770,5	1534,9	6,9	1,9	28,2
				A	B	C	μ geschätzter Mittelwert der Grundgesamtheit	σ Standardab- weichung der Grundgesamtheit	rel. St.-Abw [%] der Grundgesamtheit
	Variabilität	S.d.q.A. Q	Zahl der Freiheitsgrade f	Quotient s ² =Q/f	FB = s²b/s²w falls s²w < s²b	FB = s²w/s²b falls s²w > s²b	Tabellenwert F7,8;95%		
b	zwischen den Gruppen	5,67	7	0,81	2,14	0,47	3,50		
w	innerhalb der Gruppen	3,03	8	0,37875					
gesamt		8,7	15	0,58					

Anhang 2: Ausgewählte Ergebnisse Feststoffuntersuchungen

2.1. PAK-Gehalte der Ausgangsböden

PAK [mg/kg]	TL	US	LS	MS
Naphthalin	0,004	0,003	0,002	0,244
Acenaphthen	0,003	<BG.	0,001	0,093
Fluoren	0,004	0,002	0,001	0,036
Phenanthren	0,019	0,008	0,009	0,204
Anthracen	0,002	<BG	0,001	0,055
Fluoranthren	0,028	0,010	0,019	0,464
Pyren	0,010	0,005	0,014	0,352
Benz(a)anthracen	0,012	0,003	0,004	0,055
Chrysen	0,009	0,003	0,007	0,047
Benzo(b)fluoranthren	0,022	0,009	0,013	0,039
Benzo(k)fluoranthren	0,008	0,002	0,004	0,021
Benzo(a)pyren	0,011	0,002	0,002	0,091
Dibenz(a,h)anthracen	0,001	<BG	0,001	0,002
Benzo(g,h,i)perylen	0,010	0,003	0,002	0,024
Indeno(1,2,3-c,d)pyren	0,015	0,004	0,003	0,041
Summe PAK₁₅	0,158	0,054	0,083	1,768

2.2. Einzelsubstanzen Testmaterialien

2.2.1. Polycyclische aromatische Kohlenwasserstoffe

Substanz/Analyt [mg/kg]	TL	US	LS	MS
Naphthalin	1,67	0,15	1,55	0,51
Fluoren	0,94	0,67	0,68	0,60
Phenanthren	0,71	0,59	0,53	0,61
Anthracen	1,32	1,18	1,15	1,36
Fluoranthren	2,69	2,45	1,92	2,52
Pyren	1,51	1,36	1,04	1,56
Benz(a)anthracen	1,32	0,71	0,57	0,77
Chrysen	0,12	0,16	0,08	0,21
Benzo(b)fluoranthren	0,10	0,13	0,07	0,20
Benzo(k)fluoranthren	0,08	0,07	0,05	0,14
Benzo(a)pyren	0,04	0,03	0,02	0,04
Dibenz(a,h)anthracen	0,06	0,06	0,02	0,27
Benzo(g,h,i)perylen	0,01	< 0,001	< 0,001	< 0,001
Indeno(1,2,3-c,d)pyren	0,04	0,04	0,01	0,54

2.2.2. Mineralölkohlenwasserstoffe (MKW)

Substanz/Analyt [mg/kg]	TL	US	LS	MS
MKW C₁₀ - C₂₂	213,9	206,8	210,8	228,8
MKW C₁₀ -C₄₀	1152,7	1181,4	1092,7	1086,5

2.2.3. Polychlorierte Biphenyle (PCB)

Substanz/Analyt [µg/kg]	TL	US	LS	MS
PCB 28+31	79,36	67,17	76,54	76,56
PCB 52	748,9	646,0	763,8	731,1
PCB 101	696,4	650,6	703,2	698,0
PCB 153	499,4	463,4	515,7	537,8
PCB 138 **)	468,2	441,0	485,3	497,6
PCB 180	97,7	95,5	99,4	120,0

**) Leichtes Fronting, d.h. Überlappung mit einem anderen PCB

2.2.4. Phenole

Substanz/Analyt [mg/kg]	TL	US	LS	MS
Phenol	11,41	8,90	8,86	6,90
2-Methyl-Phenol	6,72	11,22	10,50	8,09
3-Methyl-Phenol	22,32	19,29	17,59	15,36
4-Methyl-Phenol	9,24	13,05	12,02	10,04
2,6-Dimethylphenol	47,48	50,92	47,46	40,28
3,4-Dimethylphenol	18,89	13,97	13,36	12,79

Anhang 3: Zusammenstellung Daten Elutionstests

3.1. Einzeldaten Elution PAK (in µg/l)

MW = Mittelwert; STABW=Standardabweichung; VARK=Variationskoeffizient

Probe-Nr.	Variante	Naphthalin	Ace-naphthen	Fluoren	Phen-anthren	An-thracen	Fluor-anthen	Pyren	Benz(a)-antra-cen	Chrysen	Benzo(b)fluor-anthen	Benzo(k)fluor-anthen	Benzo(a)-pyren	Dibenz(a,h)an-thracen	Benzo(g,h,i)perylen	Indeno(1,2,3-c,d)pyren	Summe PAK	
70D	2000g/ 300 min zentrif. 7 U/min 24h	4,59	3,89	2,01	1,78	2,07	0,45	0,75	0,03	0,04	0,01	0,01	0,02	< 0,001	0,01	0,01	MW	13,99
71D	2000g/ 300 min zentrif. 7 U/min 24h	4,16	3,42	1,70	1,49	1,59	0,29	0,16	0,01	0,02	0,01	0,01	0,01	< 0,001	0,01	0,01	STABW	1,48
72D	2000g/ 300 min zentrif. 7 U/min.24h	3,94	3,26	1,76	1,68	2,08	0,38	0,19	0,03	0,02	0,01	0,01	0,01	< 0,001	0,01	0,01	VARK	10,6
199/1	8000g/ 72 min zentrif. 7 U/min 24h	4,37	2,81	1,30	1,93	1,43	0,44	0,28	0,02	0,02	0,02	< 0,001	0,20	< 0,001	0,01	0,01	MW	12,45
199/2	8000g/ 72 min zentrif. 7 U/min 24h	4,38	2,76	1,25	1,81	1,23	0,29	0,43	0,01	0,02	0,01	< 0,001	0,18	< 0,001	0,01	0,01	STABW	0,36
199/3	8000g/ 72 min zentrif. 7 U/min 24h	4,22	2,76	1,27	1,75	1,32	0,32	0,30	0,01	0,01	0,01	< 0,001	0,14	< 0,001	0,01	0,01	VARK	2,9
198/1	14000g/41 min zentrif. 7 U/min 24 h	4,16	3,12	1,44	2,15	1,44	0,34	0,23	0,02	0,02	0,02	< 0,001	0,23	< 0,001	0,01	0,01	MW	12,90
198/2	14000g/ 41 min zentrif. 7 U/min 24h	4,12	2,67	1,22	1,86	1,20	0,28	0,18	0,01	0,02	0,01	< 0,001	0,24	< 0,001	< 0,001	0,01	STABW	0,98
198/3	14000g/ 41 min zentrif. 7 U/min 24h	4,74	3,14	1,47	2,08	1,46	0,35	0,19	0,01	0,01	0,01	< 0,001	0,24	< 0,001	< 0,001	< 0,001	VARK	7,6
71/1	20000g/ 30 min zentrif. 7 U/min 24h	4,11	4,13	1,99	1,80	1,74	0,40	0,21	0,02	0,53	0,02	0,01	0,02	< 0,001	0,01	0,01	MW	12,06
71/2	20000g/ 30 min zentrif. 7 U/min 24h	2,98	2,35	1,14	1,03	0,78	0,19	0,08	0,01	0,02	0,01	0,01	0,01	< 0,001	< 0,001	< 0,001	STABW	3,23
71/3	20000g/ 30 min zentrif. 7 U/min 24h	4,02	3,45	1,72	1,56	1,29	0,28	0,17	0,01	0,02	0,01	0,01	0,01	< 0,001	0,01	0,01	VARK	26,8
70/1	20000g/ 30 min zentrif. 3 U/min 24h	2,7	2,52	1,19	1,08	0,90	0,19	0,18	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	< 0,001	0,01	0,01	MW	9,98
70/2	20000g/ 30 min zentrif. 3 U/min 24h	2,41	2,26	1,10	1,02	0,92	0,24	0,15	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	< 0,001	0,01	0,01	STABW	2,58
70/3	20000g/ 30 min zentrif. 3 U/min 24 h	3,81	3,52	1,74	1,58	1,43	0,39	0,38	0,01	0,03	0,01	0,01	0,01	< 0,001	0,01	0,01	VARK	25,8
72/1	20000g/ 30 min zentrif. 15 U/min 24h	3,6	3,16	1,50	1,41	1,26	0,31	0,24	0,01	0,02	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	MW	13,26
72/2	20000g/ 30 min zentrif. 15 U/min 24h	4,31	3,91	1,91	1,75	1,79	0,39	0,44	0,03	0,03	0,01	0,01	0,01	< 0,001	0,01	0,01	STABW	1,55
72/3	20000g/ 30 min zentrif. 15 U/min 24h	4,2	3,80	1,82	1,71	1,56	0,30	0,13	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	< 0,001	0,01	0,03	VARK	11,7

Probe-Nr.	Variante	Naphthalin	Acenaphthen	Fluoren	Phenanthren	Anthracen	Fluoranthren	Pyren	Benz(a)-anthracen	Chrysen	Benzo(b)fluoranthren	Benzo(k)fluoranthren	Benzo(a)pyren	Dibenz(a,h)anthracen	Benzo(g,h,i)perylen	Indeno(1,2,3-c,d)pyren	Summe PAK		
																	STAB W	VAR K	
145/1	20000g/ 30 min zentrif. 7 U/min 2h	3,17	3,03	1,54	1,01	1,35	0,52	0,17	0,02	0,05	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	MW	12,85
145/2	20000g/ 30 min zentrif. 7 U/min 2h	3,92	3,96	1,92	1,21	1,43	0,52	0,17	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	< 0,001	< 0,001	< 0,001		STAB W	1,78
145/3	20000g/ 30 min zentrif. 7 U/min 2h	4,1	3,99	2,20	1,51	1,70	0,70	0,18	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	< 0,001	0,01	< 0,001		VAR K	13,9
147/1	20000g/ 30 min zentrif. 7 U/min 5h	3,96	3,64	1,96	1,28	1,49	0,33	0,31	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	< 0,001	< 0,001	< 0,001		MW	13,92
147/2	20000g/ 30 min zentrif. 7 U/min 5h	4,82	4,53	2,44	1,61	1,82	0,65	0,22	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	< 0,001	< 0,001	< 0,001		STAB W	1,94
147/3	20000g/ 30 min zentrif. 7 U/min 5h	3,80	3,38	1,91	1,18	1,38	0,61	0,28	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	< 0,001	< 0,001	< 0,001		VAR K	13,9
73D	2000g/ 300 min zentrif. 7 U/min 24h	2,25	2,28	1,27	1,07	1,27	0,63	0,32	0,03	0,03	0,03	0,01	0,02	0,02	0,01	0,01		MW	11,01
74D	2000g/ 300 min zentrif. 7 U/min 24h	2,56	2,62	1,47	1,22	1,69	0,71	0,38	0,04	0,05	0,02	0,01	0,01	< 0,001	0,01	0,01		STAB W	1,87
75D	2000g/ 300 min zentrif. 7 U/min 24h	3,33	3,43	1,80	1,62	1,65	0,70	0,30	0,04	0,03	0,02	0,01	0,02	< 0,001	0,01	0,01		VAR K	17,0
201/1	8000g/ 72 min zentrif. 7 U/min 24h	2,23	2,03	0,92	1,38	1,02	0,40	0,44	0,03	0,02	0,04	0,01	0,05	< 0,001	0,01	0,02		MW	10,72
201/2	8000g/ 72 min zentrif. 7 U/min 24h	3,41	2,78	1,26	1,73	1,40	0,50	0,35	0,08	0,02	0,05	0,02	0,06	< 0,001	0,01	0,02		STAB W	1,84
201/3	8000g/ 72 min zentrif. 7 U/min 24h	3,33	2,88	1,34	1,73	1,41	0,52	0,41	0,04	0,04	0,03	0,01	0,11	< 0,001	0,02	0,02		VAR K	17,2
74/1	20000g/ 30 min zentrif. 7 U/min 24h	2,90	3,07	1,50	1,39	1,36	0,59	0,21	0,03	0,02	0,02	0,01	0,01	< 0,001	0,01	0,01		MW	9,72
74/2	20000g/ 30 min zentrif. 7 U/min 24h	2,22	2,56	0,69	0,98	1,01	0,45	0,20	0,03	0,02	0,02	0,01	0,01	< 0,001	0,01	0,01		STAB W	1,46
74/3	20000g/ 30 min zentrif. 7 U/min 24h	2,65	3,14	0,69	1,26	1,24	0,49	0,24	0,02	0,02	0,02	0,01	0,01	< 0,001	0,01	0,01		VAR K	15,0
73/1	20000g/ 30 min zentrif. 3 U/min 24h	4,40	4,66	2,52	1,91	2,76	0,77	0,33	0,03	0,04	0,03	0,01	0,02	< 0,001	0,01	0,01		MW	17,62
73/2	20000g/ 30 min zentrif. 3 U/min 24h	5,02	5,31	2,93	2,23	2,25	0,87	0,51	0,04	0,02	0,02	0,01	0,02	< 0,001	0,01	0,02		STAB W	1,58
73/3	20000g/ 30 min zentrif. 3 U/min 24h	4,34	4,66	2,20	1,82	1,87	0,72	0,33	0,04	0,04	0,03	0,01	0,03	< 0,001	0,01	0,01		VAR K	9,0
75/1	20000g/ 30 min zentrif. 15 U/min 24h	3,40	3,58	1,78	1,47	1,59	0,65	0,31	0,04	0,03	0,03	0,01	0,02	< 0,001	0,01	0,01		MW	13,54
75/2	20000g/ 30 min zentrif. 15 U/min 24h	3,94	4,05	2,21	1,70	1,83	0,91	0,45	0,04	0,02	0,02	0,01	0,02	< 0,001	0,01	0,02		STAB W	1,48
75/3	20000g/ 30 min zentrif. 15 U/min 24h	3,14	3,38	1,80	1,40	1,49	0,75	0,38	0,03	0,02	0,02	0,01	0,02	< 0,001	0,01	0,01		VAR K	10,9

Probe-Nr.	Variante	Naphthalin	Acenaphthen	Fluoren	Phenanthren	Anthracen	Fluoranthren	Pyren	Benz(a)anthracen	Chrysen	Benzo(b)fluoranthren	Benzo(k)fluoranthren	Benzo(a)pyren	Dibenz(a,h)anthracen	Benzo(g,h,i)perylene	Indeno(1,2,3-c,d)pyren	Summe PAK	
																	MW	STABW
67D	2000g/300 min zentrif. 7 U/min 24h	0,95	0,69	0,37	0,60	0,74	0,40	0,24	0,05	0,04	0,04	0,02	0,03	< 0,001	0,02	0,03	MW	5,95
68D	2000g/300 min zentrif. 7 U/min 24h	1,45	1,18	0,65	0,97	1,26	0,69	0,35	0,07	0,07	0,06	0,03	0,07	0,01	0,04	0,05	STABW	1,50
69D	2000g/300 min zentrif. 7 U/min 24h	1,20	1,00	0,56	0,94	1,24	0,78	0,52	0,08	0,05	0,07	0,03	0,08	0,02	0,04	0,08	VARK	25,2
200/1	8000g/ 72 min zentrif. 7 U/min 24h	1,21	0,77	0,39	0,92	0,78	0,43	0,35	0,05	0,07	0,04	0,02	0,18	< 0,001	0,03	0,03	MW	5,39
200/2	8000g/ 72 min zentrif. 7 U/min 24h	1,04	0,64	0,32	0,65	0,65	0,37	0,24	0,04	0,03	0,04	0,02	0,16	< 0,001	0,02	0,03	STABW	1,21
200/3	8000g/ 72 min zentrif. 7 U/min 24h	1,71	1,03	0,48	1,06	1,02	0,56	0,40	0,07	0,05	0,05	0,02	0,14	< 0,001	0,04	0,04	VARK	22,4
68/1	20000g/30 min zentrif. 7 U/min 24h	0,57	0,4	0,2	0,32	0,38	0,21	0,13	0,02	0,02	0,02	0,01	0,02	0,002	0,01	0,02	MW	3,47
68/2	20000g/30 min zentrif. 7 U/min 24h	0,45	0,33	0,17	0,31	0,32	0,2	0,14	0,02	0,04	0,03	0,01	0,02	0,002	0,01	0,02	STABW	2,21
68/3	20000g/ 30 min zentrif. 7 U/min 24h	1,05	1,24	0,56	0,8	1,21	0,56	0,32	0,04	0,06	0,04	0,02	0,04	0,02	0,03	0,03	VARK	63,7
67/1	20000g/30 min zentrif. 3 U/min 24h	1,26	1,04	0,5	0,63	0,72	0,41	0,29	0,05	0,03	0,05	0,02	0,03	0,01	0,02	0,08	MW	7,06
67/2	20000g/30 min zentrif. 3 U/min 24h	1,74	1,49	0,73	0,91	0,98	0,47	0,44	0,05	0,04	0,04	0,02	0,02	0,01	0,03	0,04	STABW	1,95
67/3	20000g/30 min zentrif. 3 U/min 24h	2,31	1,97	0,88	1,17	1,3	0,58	0,48	0,06	0,08	0,05	0,02	0,03	0,01	0,06	0,03	VARK	27,6
69/1	20000g/30 min zentrif. 15 U/min 24h	0,78	0,56	0,29	0,39	0,43	0,29	0,21	0,03	0,02	0,02	0,01	0,01	0,003	0,01	0,02	MW	3,61
69/2	20000g/30 min zentrif. 15 U/min 24h	0,82	0,61	0,32	0,43	0,44	0,3	0,14	0,03	0,02	0,03	0,01	0,01	0,01	0,01	0,02	STABW	0,82
69/3	20000g/30 min zentrif. 15 U/min 24h	1,15	0,84	0,42	0,61	0,67	0,37	0,29	0,04	0,04	0,04	0,02	0,02	0,001	0,02	0,03	VARK	22,7
76D	2000g/300 min zentrif. 7 U/min 24h	11,32	33,46	23,20	21,40	23,92	7,53	3,24	0,18	0,43	0,04	0,02	0,05	0,01	0,02	0,03	MW	116,9
77D	2000g/300 min zentrif. 7 U/min 24h	5,22	27,91	19,05	19,60	21,23	5,41	2,15	0,12	0,12	0,03	0,02	0,05	0,01	0,02	0,02	STABW	13,8
78D	2000g/300 min zentrif. 7 U/min 24h	4,71	34,43	22,93	23,72	30,68	6,00	1,99	0,14	0,16	0,04	0,02	0,07	0,01	0,02	0,03	VARK	11,8

Probe-Nr.	Variante	Naphthalin	Ace-naphthen	Fluoren	Phenanthren	An-thracen	Fluor-anthen	Pyren	Benz(a)-anthra-cen	Chrysen	Benzo(b)fluor-anthen	Benzo(k)fluor-anthen	Benzo(a)pyren	Dibenz(a,h)anthracen	Benzo(g,h,i)perylen	Indeno(1,2,3-c,d)pyren	Summe PAK	
202/1	8000g/ 72 min zentrif. 7 U/min 24h	3,18	26,80	19,32	19,95	19,52	5,06	2,12	0,09	0,11	0,02	0,01	0,05	< 0,001	0,01	0,02	MW	100,1
202/2	8000g/ 72 min zentrif. 7 U/min 24h	2,88	25,75	18,63	19,47	18,76	4,85	1,90	0,09	0,14	0,03	0,02	0,07	< 0,001	0,02	0,03	STABW	9,9
202/3	8000g/ 72 min zentrif. 7 U/min 24h	5,72	29,09	22,94	23,17	21,76	5,87	2,26	0,13	0,16	0,03	0,01	0,14	< 0,001	0,02	0,02	VARK	9,9
77/1	20000g/30 min zentrif. 7 U/min 24h	7,59	30,88	20,15	17,63	21,06	4,06	2,33	0,19	0,23	0,08	0,05	0,12	0,01	0,05	0,07	MW	120,6
77/2	20000g/30 min zentrif. 7 U/min 24h	6,25	34,14	23,54	21,99	27,20	7,55	3,00	0,12	0,14	0,04	0,02	0,06	0,01	0,02	0,04	STABW	14,7
77/3	20000g/30 min zentrif. 7 U/min 24h	8,38	39,56	25,88	23,55	24,48	7,94	3,09	0,12	0,12	0,04	0,02	0,04	0,01	0,03	0,03	VARK	12,2
76/1	20000g/30 min zentrif. 3 U/min 24h	5,39	32,00	20,06	17,78	21,04	4,01	1,45	0,08	0,07	0,03	0,02	0,04	0,01	0,02	0,02	MW	125,4
76/2	20000g/30 min zentrif. 3 U/min 24h	6,98	36,91	25,13	24,50	31,26	6,10	2,18	0,12	0,12	0,04	0,02	0,05	0,01	0,01	0,02	STABW	20,5
76/3	20000g/30 min zentrif. 3 U/min 24h	7,98	40,06	25,83	26,50	30,21	7,22	2,42	0,13	0,12	0,04	0,02	0,05	0,01	0,02	0,02	VARK	16,3
78/1	20000g/30 min zentrif. 15U/min24h	11,13	29,83	19,49	17,12	19,94	5,56	2,24	0,11	0,11	0,05	0,02	0,07	0,01	0,04	0,06	MW	119,9
78/2	20000g/30min zentrif. 15 U/min24h	12,74	35,17	23,70	22,09	25,17	7,32	2,93	0,13	0,14	0,04	0,02	0,05	0,01	0,03	0,04	STABW	12,5
78/3	20000g/30min zentrif. 15 U/min24h	11,24	36,20	23,57	21,91	23,54	5,31	2,04	0,12	0,11	0,05	0,02	0,06	0,01	0,03	0,08	VARK	10,4
146/1	20000g/30 min zentrif. 7 U/min 2h	6,05	28,36	22,34	18,60	20,69	5,79	2,17	0,07	0,05	0,02	0,01	0,03	<0,001	<0,001	<0,001	MW	129,1
146/2	20000g/ 30 min zentrif. 7 U/min 2h	8,21	35,39	28,99	26,71	29,12	9,31	3,92	0,12	0,06	0,03	0,01	0,03	< 0,001	< 0,001	< 0,001	STABW	21,6
146/3	20000g/30 min zentrif. 7 U/min 2h	7,05	7,05	35,45	28,92	26,31	30,19	9,13	3,68	0,18	0,25	0,03	0,01	0,02	< 0,001	< 0,001	VARK	16,7
148/1	20000g/30 min zentrif. 7 U/min 5h	6,47	29,13	22,54	19,72	23,10	6,68	2,91	0,09	0,04	0,02	0,01	0,02	< 0,001	< 0,001	< 0,001	MW	113,7
148/2	20000g/30 min zentrif. 7 U/min 5h	7,47	26,51	22,75	18,38	18,69	5,83	2,30	0,07	0,04	0,02	0,01	0,02	< 0,001	< 0,001	< 0,001	STABW	13,3
148/3	20000g/30 min zentrif. 7 U/min 5h	10,74	32,53	26,83	22,81	23,89	7,62	3,33	0,13	0,21	0,02	0,01	0,03	< 0,001	< 0,001	< 0,001	VARK	11,7

3.2. Einzeldaten Elution MKW (in µg/l)

W = Mittelwert; STABW=Standardabweichung; VARK=Variationskoeffizient

Probe-Nr.	Variante	MKW C ₁₀ – C ₂₂			MKW C ₁₀ – C ₄₀		
100/3	2000g/ 300 min.zentrif. 7U/min 2h	61,02	MW	35,11	436,0	MW	173,4
100/4	2000g/ 300 min zentrif. 7U/min 2h	16,95	STABW	23,04	17,39	STABW	228,7
100/6	2000g/ 300 min zentrif. 7U/min 2h	27,35	VAR	65,63	66,90	VAR	131,9
100/1	2000g/ 300 min zentrif. 7U/min 5h	25,82	MW	44,77	86,83	MW	137,7
100/2	2000g/ 300 min zentrif. 7U/min 5h	81,94	STABW	32,19	227,0	STABW	77,55
100/3	2000g/ 300 min zentrif. 7U/min 5h	26,56	VAR	71,90	99,30	VAR	56,32
100/7	2000g/ 300 min zentrif. 7U/min 24h	105,1	MW	81,27	185,0	MW	270,7
100/8	2000g/ 300 min zentrif. 7U/min 24h	81,42	STABW	23,86	326,5	STABW	75,30
100/9	2000g/ 300 min zentrif. 7U/min 24h	57,33	VAR	29,37	300,5	VAR	27,82
236/1	8000g/ 72 min zentrif. 7U/min 24h	187,7	MW	165,08	434,5	MW	380,9
236/2	8000g/ 72 min zentrif. 7/min 24h	168,4	STABW	24,48	393,9	STABW	61,30
236/3	8000g/ 72 min zentrif. 7U/min 24h	139,1	VAR	14,83	314,1	VAR	16,10
234/1	20000g/ 30 min zentrif. 7U/min 24h	162,4	MW	138,0	299,2	MW	268,8
234/2	20000g/ 30 min zentrif. 7 U/min 24h	145,5	STABW	28,90	266,2	STABW	29,15
234/3	20000g/ 30 min zentrif. 7 U/min 24h	106,1	VAR	20,95	241,0	VAR	10,84
233/1	20000g/ 30 min zentrif. 3 U/min 24h	199,5	MW	162,5	477,1	MW	361,9
233/2	20000g/ 30 min zentrif. 3U/min 24h	102,3	STABW	52,57	249,5	STABW	113,8
233/3	20000g/ 30 min zentrif. 3U/min 24h	185,8	VAR	32,35	359,0	VAR	31,45
235/1	20000g/ 30 min zentrif. 15U/min 24h	102,5	MW	151,2	229,4	MW	317,5
235/2	20000g/ 30 min zentrif. 15U/min 24h	138,2	STABW	56,32	286,8	STABW	106,8
235/3	20000g/ 30 min zentrif. 15U/min 24h	212,8	VAR	37,26	436,3	VAR	33,6
237/1	20000g/ 30 min zentrif. 7U/min 2h	41,88	MW	81,43	200,0	MW	267,1
237/2	20000g/ 30 min zentrif. 7U/min 2h	57,98	STABW	55,14	248,4	STABW	78,07
237/3	20000g/ 30 min zentrif. 7U/min 2h	144,4	VAR	67,72	352,8	VAR	29,23
238/1	20000g/ 30 min zentrif. 7U/min 5h	63,52	MW	91,52	240,2	MW	311,5
238/2	20000g/ 30 min zentrif. 7U/min 5h	106,9	STABW	24,29	462,6	STABW	131,0
238/3	20000g/ 30 min zentrif. 7 U/min 5h	104,2	VAR	26,54	231,6	VAR	42,04
93/4	2000g/ 300 min zentrif. 7U/min 2h	156,8	MW	120,1	734,0	MW	585,5
93/5	2000g/ 300 min zentrif. 7U/min 2h	83,32	STABW	51,95	437,1	STABW	209,9
			VAR	43,27		VAR	35,84
93/1	2000g/ 300 min zentrif. 7U/min 5h	123,9	MW		578,16	MW	
93/7	2000g/ 300 min zentrif. 7U/min 24h	203,6	MW	155,3	885,6	MW	730,6
93/8	2000g/ 300 min zentrif. 7U/min 24h	73,21	STABW	71,48	574,9	STABW	155,4
93/9	2000g/ 300 min zentrif. 7U/min 24h	189,2	VAR	46,02	731,4	VAR	21,27
223/1	8000g/ 72 min zentrif. 7U/min 24h	255,6	MW	251,1	1400,5	MW	1403,8
223/2	8000g/ 72 min zentrif. 7U/min 24h	253,7	STABW	6,21	1463,5	STABW	58,04
223/3	8000g/ 72 min zentrif. 7U/min 24h	244,0	VAR	2,47	1347,5	VAR	4,13
221/1	20000g/ 30 min zentrif. 7U/min 24h	274,06	MW	234,9	1560,3	MW	1297,2
221/2	20000g/ 30 min zentrif. 7U/min 24h	212,4	STABW	34,06	1216,9	STABW	233,6
221/3	20000g/ 30 min zentrif. 7U/min 24h	218,1	VAR	14,50	1114,3	VAR	18,01

Probe-Nr.	Variante	MKW C ₁₀ – C ₂₂			MKW C ₁₀ – C ₄₀		
220/1	20000g/ 30 min zentrif. 3U/min 24h	318,4	MW	287,2	1730,55	MW	1458,7
220/2	20000g/ 30 min zentrif. 3U/min 24h	240,0	STABW	41,55	1409,5	STABW	250,9
220/3	20000g/ 30 min zentrif. 3U/min 24h	303,1	VARK	14,47	1236,1	VARK	17,20
222/1	20000g/ 30 min zentrif. 15U/min 24h	109,7	MW	134,1	722,5	MW	795,0
222/2	20000g/ 30 min zentrif. 15U/min 24h	146,1	STABW	21,18	831,4	STABW	62,82
222/3	20000g/ 30 min zentrif. 15U/min 24h	146,7	VARK	15,79	831,2	VARK	7,90
98/4	2000g/ 300 min zentrif. 7U/min 2h	52,18	MW	43,30	116,3	MW	106,3
98/5	2000g/ 300 min zentrif. 7U/min 2h	33,09	STABW	9,61	93,23	STABW	11,82
98/6	2000g/ 300 min zentrif. 7U/min 2h	44,62	VARK	22,20	109,4	VARK	11,12
98/1	2000g/ 300 min zentrif. 7U/min 5h	56,66	MW	57,32	119,2	MW	121,8
98/2	2000g/ 300 min zentrif. 7U/min 5h	71,07	STABW	13,44	141,2	STABW	18,23
98/3	2000g/ 300 min zentrif. 7U/min 5h	44,22	VARK	23,44	105,0	VARK	14,97
98/7	2000g/ 300 min zentrif. 7U/min 24h	68,19	MW	68,71	129,8	MW	183,3
98/8	2000g/ 300 min zentrif. 7U/min 24h	58,53	STABW	10,45	134,11	STABW	88,90
98/9	2000g/ 300 min zentrif. 7U/min 24h	79,42	VARK	15,22	285,9	VARK	48,51
227/1	8000g/ 72min zentrif. 7U/min 24h	87,57	MW	64,05	275,7	MW	233,8
227/2	8000g/ 72min zentrif. 7U/min 24h	55,75	STABW	20,66	233,5	STABW	41,84
227/3	8000g/ 72min zentrif. 7U/min 24h	48,84	VARK	32,25	192,0	VARK	17,90
228/1	14000g/ 41min zentrif. 7U/min 24h	47,36	MW	69,32	184,5	MW	215,5
228/2	14000g/ 41min zentrif. 7U/min 24h	63,12	STABW	22,25	230,9	STABW	26,86
228/3	14000g/ 41min zentrif. 7U/min 24h	91,28	VARK	32,10	231,2	VARK	12,46
225/1	20000g/ 30min zentrif. 7U/min 24h	61,01	MW	84,43	266,9	MW	224,9
225/2	20000g/ 30min zentrif. 7U/min 24h	61,26	STABW	8,39	231,8	STABW	47,33
225/3	20000g/ 30min zentrif. 7U/min 24h	46,61	VARK	9,93	173,2	VARK	21,13
224/1	20000g/ 30min zentrif. 3U/min 24h	80,75	MW	98,17	232,2	MW	186,3
224/2	20000g/ 30min zentrif. 3U/min 24h	105,8	STABW	15,13	226,5	STABW	74,60
224/3	20000g/ 30min zentrif. 3U/min 24h	108,0	VARK	15,41	100,2	VARK	40,05
226/1	20000g/ 30min zentrif. 15U/min 24h	107,8	MW	119,1	286,19	MW	321,9
226/2	20000g/ 30min zentrif. 15U/min 24h	122,6	STABW	10,08	322,2	STABW	35,61
226/3	20000g/ 30min zentrif. 15U/min 24h	127,0	VARK	8,47	357,4	VARK	11,06
219/1	20000g/ 30min- zentrif. 7 U/min 24h	75,91	MW	91,45	312,9	MW	337,5
219/2	20000g/ 30min- zentrif. 7 U/min 24h	69,35	STABW	32,77	339,5	STABW	23,68
219/3	20000g/ 30min- zentrif. 7 U/min 24h	129,1	VARK	35,83	360,1	VARK	7,02
96/4	2000g/ 300 min zentrif. 7U/min 2h	10,74	MW	9,53	10,74	MW	11,14
96/5	2000g/ 300 min zentrif. 7U/min 2h	11,87	STABW	3,13	11,87	STABW	0,63
96/6	2000g/ 300 min zentrif. 7U/min 2h	5,97	VARK	32,83	10,82	VARK	5,66
96/1	2000g/ 300 min zentrif. 7U/min 5h	28,00	MW	16,88	50,42	MW	22,24
96/2	2000g/ 300 min zentrif. 7U/min 5h	10,96	STABW	9,64	0,70	STABW	25,52
96/3	2000g/ 300 min zentrif. 7U/min 5h	11,68	VARK	57,10	15,58	VARK	114,8
96/7	2000g/ 300 min zentrif. 7U/min 24h	36,06	MW	25,59	80,97	MW	37,15
96/8	2000g/ 300 min zentrif. 7U/min 24h	25,12	STABW	10,25	22,27	STABW	38,60
96/9	2000g/ 300 min zentrif. 7U/min 24h	15,57	VARK	40,08	8,19	VARK	103,9

Probe-Nr.	Variante	MKW C ₁₀ – C ₂₂			MKW C ₁₀ – C ₄₀		
232/1	8000g/ 72min zentrif. 7U/min 24h	145,3	MW	144,7	317,24	MW	316,5
232/2	8000g/ 72min zentrif. 7U/min 24h	159,7	STABW	15,33	345,4	STABW	29,33
232/3	8000g/ 72min zentrif. 7U/min 24h	129,1	VARK	10,59	286,8	VARK	9,27
230/1	20000g/ 30min zentrif. 7U/min 24h	238,1	MW	319,7	479,4	MW	508,2
230/2	20000g/ 30min zentrif. 7U/min 24h	275,1	STABW	91,37	552,88	STABW	52,25
230/3	20000g/ 30min zentrif. 7U/min 24h	446,0	VARK	28,58	492,39	VARK	10,28
229/1	20000g/ 30min zentrif. 3U/min 24h	215,7	MW	227,0	438,5	MW	497,4
229/2	20000g/ 30min zentrif. 3U/min 24h	299,3	STABW	67,40	614,6	STABW	101,6
229/3	20000g/ 30min zentrif. 3U/min 24h	166,0	VARK	29,69	439,0	VARK	20,42
231/1	20000g/ 30min zentrif. 15U/min 24h	204,2	MW	213,7	404,7	MW	428,6
231/2	20000g/ 30min zentrif. 15U/min 24h	209,8	STABW	12,01	430,6	STABW	22,94
231/3	20000g/ 30min zentrif. 15U/min 24h	227,2	VARK.:	5,62	450,4	VARK	5,35

3.3. Einzeldaten Elution PCB (in ng/l)

Mittelwert; STABW=Standardabweichung VARK=Variationskoeffizient

Probe Nr.	Variante	PCB 28+31	PCB 52	PCB 101	PCB 138	PCB 153	PCB 180	Summe PCB	Summe PCB	
1	20000g/ 5 min zentrif., 7 U/min, 24h	34,5	367,3	329,3	222,4	239,7	57,7	1250,9	MW	1267,7
2	20000g/ 5 min zentrif., 7 U/min, 24h	32,9	371,1	321,9	234,9	273,3	58,6	1292,8	STABW	22,1
3	20000g/ 5 min zentrif., 7 U/min, 24h	30,0	328,8	323,9	250,8	269,7	56,2	1259,5	VARK	1,7
4	20000g/ 5 min zentrif., 7 U/min, 24h	14,9	210,8	252,3	144,9	158,6	26,3	807,8	MW	837,1
5	20000g/ 5 min zentrif., 7 U/min, 24h	19,2	244,8	250,3	142,6	156,2	24,6	837,6	STABW	29,1
6	20000g/ 5 min zentrif., 7 U/min, 24h	22,1	266,1	247,0	144,4	159,6	26,9	866,0	VARK	3,5
7	20000g/ 30 min zentrif., 7 U/min 24h	13,9	137,9	122,1	92,5	109,1	25,2	500,7	MW	566,8
8	20000g/ 30 min zentrif., 7 U/min 24h	16,2	162,2	122,2	100,6	109,6	26,0	536,8	STABW	85,1
9	20000g/ 30 min zentrif., 7 U/min 24h	13,3	169,0	168,0	127,0	153,4	32,1	662,8	VARK	15,0
10	20000g/ 30 min zentrif., 7 U/min 24h	14,5	198,6	228,3	153,7	140,1	24,5	759,7	MW	776,2
11	20000g/ 30 min zentrif., 7 U/min 24h	16,3	206,2	219,0	141,9	150,9	26,1	760,4	STABW	28,0
12	20000g/ 30 min zentrif., 7 U/min 24h	16,4	211,7	237,6	152,1	164,0	26,9	808,6	VARK	3,6
13	20000g/ 10 min zentrif., 7U/min 24h	25,6	263,6	221,8	161,3	173,3	40,1	885,8	MW	955,8
14	20000g/ 10 min zentrif., 7U/min 24h	33,4	326,5	280,8	208,6	214,0	47,3	1110,6	STABW	134,2
15	20000g/ 10 min zentrif., 7U/min 24h	28,8	278,1	206,4	151,3	166,3	40,2	871,1	VARK	14,0
16	20000g/ 10 min zentrif., 7U/min 24h	20,6	203,4	198,7	106,8	120,5	22,4	672,3	MW	716,2
17	20000g/ 10 min zentrif., 7U/min 24h	21,0	234,5	218,6	131,3	137,2	25,4	767,9	STABW	48,3
18	20000g/ 10 min zentrif., 7U/min 24h	20,1	225,3	196,1	126,0	117,9	23,0	708,5	VARK	6,7
19	20000g/ 10 min zentrif., 7U/min 24h	11,6	132,3	153,6	128,2	133,4	36,3	595,4	MW	596,0
20	20000g/ 10 min zentrif., 7U/min 24h	7,4	88,8	131,3	123,3	118,2	33,6	502,6	STABW	93,7
21	20000g/ 10 min zentrif., 7U/min 24h	16,7	175,8	173,4	133,3	153,2	37,5	690,0	VARK	15,7
22	20000g/ 30 min zentrif., 7 U/min, 24h	74,4	542,9	187,0	86,7	89,7	19,6	1000,3	MW	925,8
23	20000g/ 30 min zentrif., 7 U/min, 24h	64,5	506,4	164,2	67,3	71,6	15,1	889,2	STABW	64,5
24	20000g/ 30 min zentrif., 7 U/min, 24h	65,1	510,8	153,1	70,5	71,5	17,0	888,1	VARK	7,0
25	20000g/ 5 min zentrif., 7 U/min, 24h	56,5	733,9	759,2	597,3	619,9	147,1	2913,9	MW	2690,0
26	20000g/ 5 min zentrif., 7 U/min, 24h	59,6	685,0	743,8	565,1	583,4	134,3	2771,2	STABW	273,7
27	20000g/ 5 min zentrif., 7 U/min, 24h	50,8	593,4	626,3	491,4	499,7	123,3	2384,9	VARK	10,2

Probe Nr.	Variante	PCB 28+31	PCB 52	PCB 101	PCB 138	PCB 153	PCB 180	Summe PCB	Summe PCB	
28	20000g/ 5 min zentrif., 7 U/min, 24h	127,1	1040,3	455,5	234,2	242,6	48,8	2148,5	MW	2245,9
29	20000g/ 5 min zentrif., 7 U/min, 24h	133,5	1103,0	472,0	240,2	256,4	53,4	2258,5	STABW	91,8
30	20000g/ 5 min zentrif., 7 U/min, 24h	135,7	1100,2	496,7	269,1	273,1	55,8	2330,7	VARAK	4,1
31	20000g/ 10 min zentrif., 7 U/min, 24h	89,6	794,5	304,5	168,9	179,6	39,2	1576,2	MW	1519,6
32	20000g/ 10 min zentrif., 7 U/min, 24h	91,2	721,3	278,2	148,8	150,7	31,1	1421,4	STABW	85,4
33	20000g/ 10 min zentrif., 7 U/min, 24h	89,1	775,8	306,9	172,7	179,4	37,4	1561,3	VARAK	5,6
34	20000g/ 10 min zentrif., 7 U/min, 24h	42,5	464,0	486,7	371,9	378,1	96,2	1839,4	MW	1826,0
35	20000g/ 10 min zentrif., 7 U/min, 24h	41,3	455,9	500,3	370,4	389,9	92,3	1850,1	STABW	32,9
36	20000g/ 10 min zentrif., 7 U/min, 24h	42,7	456,5	481,1	342,0	382,5	83,7	1788,6	VARAK	1,8
37	2000g/ 30 min zentrif. 7U/min 24h	97,6	812,7	315,9	142,1	148,9	29,0	1546,2	MW	1566,1
38	2000g/ 30 min zentrif. 7U/min 24h	64,8	614,4	318,5	183,0	197,0	44,6	1422,4	STABW	154,7
39	2000g/ 30 min zentrif. 7U/min 24h	109,9	858,0	371,4	175,9	179,5	35,2	1729,8	VARAK	9,9
40	2000g/ 30 min zentrif. 7U/min 24h	79,9	866,9	1003,7	698,6	752,5	162,6	3564,2	MW	3279,7
41	2000g/ 30 min zentrif. 7U/min 24h	67,3	709,7	853,6	626,0	643,0	150,2	3049,7	STABW	261,5
42	2000g/ 30 min zentrif. 7U/min 24h	69,2	814,3	843,3	626,3	711,9	160,3	3225,2	VARAK	8,0
43	8000g/ 75 min zentrif. 7U/min 24h	9,3	104,4	141,9	125,3	134,9	30,5	546,3	MW	492,1
44	8000g/ 75 min zentrif. 7U/min 24h	7,9	68,6	114,9	126,6	132,4	33,6	484,0	STABW	50,7
45	8000g/ 75 min zentrif. 7U/min 24h	6,6	59,7	113,5	116,4	120,0	29,7	445,9	VARAK	10,3
46	8000g/ 75 min zentrif. 7U/min 24h	75,1	549,4	169,9	56,9	62,6	11,6	925,6	MW	723,6
47	8000g/ 75 min zentrif. 7U/min 24h	36,4	351,5	164,1	65,6	69,8	13,4	700,8	STABW	191,6
48	8000g/ 75 min zentrif. 7U/min 24h	26,3	251,6	143,8	55,1	56,0	11,6	544,4	VARAK	26,5
49	8000g/ 75 min zentrif. 15U/min 24h	62,3	500,6	146,2	46,5	48,8	9,6	814,1	MW	928,5
50	8000g/ 75 min zentrif. 15U/min 24h	80,7	635,3	206,0	64,4	71,7	14,8	1072,9	STABW	132,0
51	8000g/ 75 min zentrif. 15U/min 24h	71,9	562,8	157,5	46,9	49,4	10,0	898,5	VARAK	14,2
52	8000g/ 75 min zentrif. 15U/min 24h	9,7	103,6	135,2	118,1	125,0	35,9	527,5	MW	574,7
53	8000g/ 75 min zentrif. 15U/min 24h	18,5	183,9	176,5	121,9	135,5	33,7	669,9	STABW	82,5
54	8000g/ 75 min zentrif. 15U/min 24h	9,9	90,9	135,7	126,7	129,3	34,3	526,7	VARAK	14,3
55	8000g/ 75 min zentrif. 15U/min 24h	19,9	235,1	218,1	117,8	132,5	18,0	741,5	MW	792,5
56	8000g/ 75 min zentrif. 15U/min 24h	22,3	253,8	267,0	135,1	155,0	23,3	856,5	STABW	58,6
57	8000g/ 75 min zentrif. 15U/min 24h	22,0	253,8	233,7	116,8	133,1	20,2	779,6	VARAK	7,4

Probe Nr.	Variante	PCB 28+31	PCB 52	PCB 101	PCB 138	PCB 153	PCB 180	Summe PCB	Summe PCB	
58	8000g/ 75 min zentrif. 15U/min 24h	22,5	271,6	219,0	119,4	148,0	27,6	808,1	MW	776,8
59	8000g/ 75 min zentrif. 15U/min 24h	22,7	252,2	205,9	118,3	134,2	26,7	760,0	STABW	27,2
60	8000g/ 75 min zentrif. 15U/min 24h	24,7	255,8	196,5	116,7	140,1	28,4	762,2	VARK	3,5
61	8000g/ 75 min zentrif. 7U/min 2h	8,0	59,9	37,2	16,0	20,7	4,1	145,8	MW	154,9
62	8000g/ 75 min zentrif. 7U/min 2h	11,3	84,5	40,7	18,0	20,6	4,4	179,4	STABW	21,4
63	8000g/ 75 min zentrif. 7U/min 2h	9,0	65,7	31,5	13,8	15,8	3,9	139,6	VARK	13,8
64	8000g/ 75 min zentrif. 7U/min 2h	17,1	176,2	106,7	63,9	68,8	17,8	450,3	MW	484,0
65	8000g/ 75 min zentrif. 7U/min 2h	25,2	231,2	105,4	64,1	64,6	18,0	508,4	STABW	30,1
66	8000g/ 75 min zentrif. 7U/min 2h	21,8	225,6	106,6	59,4	62,9	17,0	493,3	VARK	6,2
67	8000g/ 75 min zentrif. 7U/min 2h	12,6	168,0	245,0	156,9	177,3	27,1	787,0	MW	846,8
68	8000g/ 75 min zentrif. 7U/min 2h	22,1	247,6	256,3	147,3	158,2	25,9	857,4	STABW	55,4
69	8000g/ 75 min zentrif. 7U/min 2h	23,4	279,7	262,8	144,8	162,3	23,2	896,2	VARK	6,5
70	8000g/ 75 min zentrif. 7U/min 2h	20,1	217,8	172,1	18,2	124,8	28,6	581,7	MW	676,6
71	8000g/ 75 min zentrif. 7U/min 2h	22,5	241,4	177,3	114,8	132,5	26,1	714,5	STABW	82,8
72	8000g/ 75 min zentrif. 7U/min 2h	22,5	240,7	182,4	117,9	140,2	29,9	733,7	VARK	12,2
73	8000g/ 75 min zentrif. 3U/min 24h	8,3	68,3	59,8	33,3	36,3	7,2	213,2	MW	245,4
74	8000g/ 75 min zentrif. 3U/min 24h	14,4	107,6	74,2	39,3	41,0	8,9	285,3	STABW	36,7
75	8000g/ 75 min zentrif. 3U/min 24h	9,8	85,3	64,5	33,4	37,2	7,4	237,7	VARK	14,9
76	8000g/ 75 min zentrif. 3U/min 24h	19,3	170,4	102,1	64,9	70,8	15,4	442,9	MW	454,8
77	8000g/ 75 min zentrif. 3U/min 24h	15,5	166,5	119,9	72,3	77,7	16,9	468,9	STABW	13,1
78	8000g/ 75 min zentrif. 3U/min 24h	15,0	154,7	117,7	70,9	77,7	16,5	452,6	VARK	2,9
79	8000g/ 75 min zentrif. 3U/min 24h	16,7	152,2	130,8	94,8	109,1	25,3	528,9	MW	530,3
80	8000g/ 75 min zentrif. 3U/min 24h	18,1	187,4	158,9	109,8	110,2	26,6	611,0	STABW	80,0
81	8000g/ 75 min zentrif. 3U/min 24h	12,1	117,7	116,0	88,0	93,1	24,1	451,0	VARK	15,1
82	8000g/ 75 min zentrif. 3U/min 24h	65,6	540,7	148,9	39,2	43,6	8,7	846,7	MW	973,9
83	8000g/ 75 min zentrif. 3U/min 24h	81,1	643,1	179,3	43,8	52,2	8,8	1008,3	STABW	114,0
84	8000g/ 75 min zentrif. 3U/min 24h	71,0	631,9	210,1	65,7	75,8	12,1	1066,7	VARK	11,7
85	8000g/ 75 min zentrif. 7U/min 5h	9,0	77,8	43,2	20,6	24,0	5,3	179,7	MW	184,3
86	8000g/ 75 min zentrif. 7U/min 5h	10,3	75,6	40,6	20,3	21,8	4,8	173,5	STABW	13,8
87	8000g/ 75 min zentrif. 7U/min 5h	12,8	98,9	41,6	19,8	21,5	5,2	199,8	VARK	7,5

Probe Nr.	Variante	PCB 28+31	PCB 52	PCB 101	PCB 138	PCB 153	PCB 180	Summe PCB	Summe PCB	
88	8000g/ 75 min zentrif. 7U/min 5h	22,5	229,0	111,9	60,0	63,6	17,1	504,0	MW	470,9
89	8000g/ 75 min zentrif. 7U/min 5h	20,7	201,7	99,6	58,2	59,9	16,3	456,4	STABW	28,7
90	8000g/ 75 min zentrif. 7U/min 5h	18,6	186,6	101,4	62,2	67,9	15,6	452,3	VARK	6,1
91	2000g/ 300 min zentrif. 7U/min 24h	13,9	143,5	141,8	88,3	99,9	17,0	504,3	MW	495,8
92	2000g/ 300 min zentrif. 7U/min 24h	14,7	148,7	140,7	86,5	97,1	16,8	504,5	STABW	14,8
93	2000g/ 300 min zentrif. 7U/min 24h	13,0	149,3	131,1	79,0	90,7	15,8	478,7	VARK	3,0
94	2000g/ 300 min zentrif. 7U/min 24h	19,2	186,9	126,2	81,9	89,6	21,4	525,2	MW	544,4
95	2000g/ 300 min zentrif. 7U/min 24h	21,0	204,1	130,5	80,0	91,1	21,9	548,6	STABW	17,5
96	2000g/ 300 min zentrif. 7U/min 24h	20,0	202,0	131,0	87,1	98,2	21,1	559,4	VARK	3,2
97	2000g/ 300 min zentrif. 7U/min 24h	69,1	542,2	139,6	46,5	50,5	11,1	858,9	MW	917,8
98	2000g/ 300 min zentrif. 7U/min 24h	60,9	530,2	169,3	54,8	61,7	11,0	888,0	STABW	78,1
99	2000g/ 300 min zentrif. 7U/min 24h	83,1	632,2	168,0	53,4	58,6	11,0	1006,4	VARK	8,5
100	2000g/ 300 min zentrif. 7U/min 24h	19,6	206,3	191,9	155,5	163,7	41,4	778,4	MW	732,0
101	2000g/ 300 min zentrif. 7U/min 24h	18,3	194,2	198,3	146,0	161,5	39,6	758,0	STABW	63,5
102	2000g/ 300 min zentrif. 7U/min 24h	14,0	157,1	173,2	132,4	143,7	39,1	659,6	VARK	8,7
103	DOM-Fällung sauer	11,0	124,9	135,0	77,8	84,5	14,2	447,3	MW	461,0
104	DOM-Fällung sauer	14,1	152,0	135,9	79,8	86,6	15,1	483,5	STABW	19,6
105	DOM-Fällung sauer	10,1	120,4	143,6	79,1	84,7	14,2	452,1	VARK	4,3
106	DOM-Fällung sauer	4,6	31,7	15,6	7,8	9,2	2,6	71,6	MW	75,6
107	DOM-Fällung sauer	6,1	41,6	16,8	7,8	8,8	2,4	83,6	STABW	7,0
108	DOM-Fällung sauer	< 2,0	23,6	18,0	12,4	12,7	4,9	71,5	VARK	9,2
109	DOM-Fällung neutral	9,6	94,4	98,3	69,8	73,2	16,1	361,4	MW	347,2
110	DOM-Fällung neutral	5,7	66,4	89,6	66,5	68,8	13,8	310,7	STABW	31,9
111	DOM-Fällung neutral	8,9	100,1	100,7	69,9	77,4	12,6	369,5	VARK	9,2
112	DOM-Fällung neutral	12,7	133,8	158,9	130,5	147,5	33,5	617,0	MW	623,1
113	DOM-Fällung neutral	12,9	131,4	157,8	130,9	140,8	34,4	608,3	STABW	18,7
114	DOM-Fällung neutral	14,9	159,1	167,9	127,8	139,0	35,4	644,1	VARK	3,0

3.4. Einzeldaten Elution Phenole (in µg/l)

Mittelwert; STABW=Standardabweichung; VARK=Variationskoeffizient

Probe Nr.	Variante	Phenol	2-Methylphenol	3-Methylphenol	4-Methylphenol	2,6-Dimethylphenol	3,4-Dimethylphenol	Summe Phenole	Summe Phenole	
1	20000g/ 30 min zentrif. 7 U/min 24h	365,0	514,5	916,1	624,3	583,3	262,9	3266,2	MW	3243,5
2	20000g/ 30 min zentrif. 7 U/min 24h	360,0	504,7	914,5	607,1	591,4	259,4	3237,0	STABW	20,3
3	20000g/ 30 min zentrif. 7 U/min 24h	365,8	508,5	906,3	614,5	581,8	250,2	3227,2	VARK	0,6
4	20000g/ 30 min zentrif. 7 U/min 24h	352,6	192,4	752,7	11,4	9,1	53,2	1371,5	MW	1370,4
5	20000g/ 30 min zentrif. 7 U/min 24h	360,1	199,9	749,6	15,7	< BG	46,4	1371,7	STABW	2,0
6	20000g/ 30 min zentrif. 7 U/min 24h	341,7	201,2	749,9	13,8	8,2	53,3	1368,1	VARK	0,1
7	20000g/ 30 min zentrif. 7 U/min 24h	412,8	625,5	988,7	559,9	449,7	250,2	3286,9	MW	3343,9
8	20000g/ 30 min zentrif. 7 U/min 24h	427,8	651,5	1023,1	551,7	463,9	254,0	3372,2	STABW	49,4
9	20000g/ 30 min zentrif. 7 U/min 24h	421,4	632,9	1028,0	559,1	469,7	261,5	3372,6	VARK	1,5
10	20000g/ 30 min zentrif. 7 U/min 24h	342,7	484,2	743,8	278,0	226,2	190,9	2265,7	MW	2315,9
11	20000g/ 30 min zentrif. 7 U/min 24h	344,2	495,7	751,7	277,4	250,2	186,3	2305,5	STABW	56,0
12	20000g/ 30 min zentrif. 7 U/min 24h	335,6	517,1	765,8	287,7	255,9	214,3	2376,4	VARK	2,4
13	20000g/ 5 min zentrif. 7 U/min 24h	366,0	542,7	893,8	605,5	503,0	240,1	3151,0	MW	3121,6
14	20000g/ 5 min zentrif. 7 U/min 24h	355,7	552,7	885,5	591,9	511,6	243,0	3140,5	STABW	42,2
15	20000g/ 5 min zentrif. 7 U/min 24h	342,5	565,4	858,1	581,4	473,2	252,6	3073,2	VARK	1,4
16	20000g/ 5 min zentrif. 7 U/min 24h	345,9	111,6	625,7	5,5	< BG	63,8	1152,6	MW	1231,3
17	20000g/ 5 min zentrif. 7 U/min 24h	340,3	190,0	681,8	4,6	< BG	66,3	1282,9	STABW	69,3
18	20000g/ 5 min zentrif. 7 U/min 24h	334,7	178,9	666,4	4,6	< BG	73,8	1258,4	VARK	5,6
19	20000g/ 5 min zentrif. 7 U/min 24h	399,1	586,4	927,4	510,4	407,4	273,1	3104,0	MW	3214,3
20	20000g/ 5 min zentrif. 7 U/min 24h	408,6	566,2	921,7	518,2	420,5	273,0	3108,1	STABW	187,5
21	20000g/ 5 min zentrif., 7 U/min 24h	406,4	663,8	1001,8	541,6	495,9	321,3	3430,9	VARK	5,8
22	20000g/ 5 min zentrif. 7 U/min 24h	324,9	469,0	692,7	247,0	201,4	178,2	2113,2	MW	2156,2
23	20000g/ 5 min zentrif., 7 U/min 24h	332,5	463,5	714,0	257,5	218,8	198,2	2184,5	STABW	37,9
24	20000g/ 5 min zentrif. 7 U/min 24h	338,5	449,6	709,3	255,0	232,5	186,0	2170,9	VARK	1,8

Probe Nr.	Variante	Phenol	2-Methylphenol	3-Methylphenol	4-Methylphenol	2,6-Dimethylphenol	3,4-Dimethylphenol	Summe Phenole	Summe Phenole	
25	20000g/ 10 min zentrif. 7 U/min 24h	354,5	527,0	912,2	619,7	558,0	306,7	3278,0	MW	3212,7
26	20000g/ 10 min zentrif. 7 U/min 24h	361,7	519,1	890,2	604,3	523,6	270,5	3169,5	STABW	57,6
27	20000g/ 10 min zentrif. 7 U/min 24h	364,3	524,1	885,5	618,7	520,7	277,2	3190,5	VARK	1,8
28	20000g/ 10 min zentrif. 7 U/min 24h	314,4	184,8	687,1	< BG	< BG	86,1	1272,4	MW	1291,3
29	20000g/ 10 min zentrif. 7 U/min 24h	318,1	199,2	704,5	< BG	< BG	84,1	1305,9	STABW	17,2
30	20000g/ 10 min zentrif. 7 U/min 24h	327,6	174,6	706,4	< BG	< BG	86,8	1295,4	VARK	1,3
31	20000g/ 10 min zentrif. 7 U/min 24h	415,4	610,6	949,5	492,5	372,3	245,4	3085,7	MW	3116,7
32	20000g/ 10 min zentrif. 7 U/min 24h	424,8	612,8	967,8	502,4	384,1	239,1	3130,9	STABW	26,9
33	20000g/ 10 min zentrif. 7 U/min 24h	438,6	604,6	952,2	494,7	387,0	256,4	3133,5	VARK	0,9
34	20000g/ 10 min zentrif. 7 U/min 24h	334,7	479,1	719,7	283,0	208,4	174,6	2199,5	MW	2232,0
35	20000g/ 10 min zentrif. 7 U/min 24h	343,7	484,1	737,4	281,2	218,1	185,9	2250,6	STABW	28,3
36	20000g/ 10 min zentrif. 7 U/min 24h	343,9	476,6	731,2	285,8	217,0	191,5	2246,0	VARK	1,3
37	20000g/ 30min zentrif. 7U/min 2h	372,9	215,5	751,4	120,4	< BG	98,8	1559,0	MW	1538,1
38	20000g/ 30min zentrif. 7U/min 2h	356,0	211,5	739,7	126,3	< BG	96,9	1530,6	STABW	18,4
39	20000g/ 30min zentrif. 7U/min 2h	353,0	208,0	741,6	126,1	< BG	95,8	1524,6	VARK	1,2
40	20000g/ 30min zentrif. 7U/min 2h	404,6	562,1	899,6	595,8	406,1	230,2	3098,4	MW	3114,0
41	20000g/ 30min zentrif. 7U/min 2h	412,7	553,0	885,4	587,8	413,1	239,7	3091,7	STABW	33,0
42	20000g/ 30min zentrif. 7U/min 2h	418,0	560,6	927,7	597,6	405,1	242,9	3151,9	VARK	1,1
43	20000g/ 30min zentrif. 15U/min 24h	349,3	532,5	917,7	603,9	544,3	258,5	3206,3	MW	3176,7
44	20000g/ 30min zentrif. 15U/min 24h	344,9	510,9	885,7	589,0	532,7	256,3	3119,5	STABW	49,5
45	20000g/ 30min zentrif. 15U/min 24h	353,7	533,4	920,2	600,0	538,5	258,6	3204,3	VARK	1,6
46	20000g/ 30min zentrif. 15U/min 24h	303,7	173,8	631,8	< BG	< BG	85,8	1195,1	MW	1215,1
47	20000g/ 30min zentrif. 15U/min 24h	319,6	183,0	636,4	< BG	< BG	81,6	1220,6	STABW	17,9
48	20000g/ 30min zentrif. 15U/min 24h	316,4	185,5	643,1	< BG	< BG	84,5	1229,6	VARK	1,5
49	20000g/ 30min zentrif. 15U/min 24h	417,9	591,9	895,4	513,5	365,2	229,0	3013,0	MW	3031,4
50	20000g/ 30min zentrif. 15U/min 24h	423,5	592,6	896,7	536,9	355,5	224,6	3029,8	STABW	19,2
51	20000g/ 30min zentrif. 15U/min 24h	436,3	593,6	904,3	524,2	366,6	226,2	3051,3	VARK	0,6

Probe Nr.	Variante	Phenol	2-Methylphenol	3-Methylphenol	4-Methylphenol	2,6-Dimethylphenol	3,4-Dimethylphenol	Summe Phenole	Summe Phenole	
52	20000g/ 30min zentrif. 15U/min 24h	337,9	468,0	719,8	266,0	211,5	169,0	2172,3	MW	2166,6
53	20000g/ 30min zentrif. 15U/min 24h	325,2	462,3	725,6	270,9	216,0	163,3	2163,4	STABW	5,0
54	20000g/ 30min zentrif. 15U/min 24h	327,0	476,4	712,9	270,6	207,9	169,2	2164,1	VARK	0,2
55	20000g/ 30min zentrif. 7U/min 5h	344,4	186,9	756,7	43,4	38,3	59,8	1429,5	MW	1421,8
56	20000g/ 30min zentrif. 7U/min 5h	339,4	183,2	729,4	42,2	35,3	61,5	1391,0	STABW	27,7
57	20000g/ 30min zentrif. 7U/min 5h	350,8	193,6	753,0	47,5	40,2	59,8	1444,9	VARK	2,0
58	20000g/ 30min zentrif. 7U/min 5h	411,6	588,1	955,6	594,9	491,3	231,0	3272,5	MW	3305,5
59	20000g/ 30min zentrif. 7U/min 5h	397,8	598,3	965,7	604,9	491,2	300,7	3358,5	STABW	46,4
60	20000g/ 30min zentrif. 7U/min 5h	401,8	606,5	957,1	595,5	473,1	251,4	3285,5	VARK	1,4
61	20000g/ 30min zentrif. 3U/min 24h	359,6	508,7	908,0	600,6	519,5	229,1	3125,3	MW	3108,2
62	20000g/ 30min zentrif. 3U/min 24h	357,6	502,9	904,6	596,3	529,9	231,4	3122,6	STABW	27,4
63	20000g/ 30min zentrif. 3U/min 24h	345,1	503,9	890,9	595,6	515,3	225,8	3076,6	VARK	0,9
64	20000g/ 30min zentrif. 3U/min 24h	287,4	159,1	654,9	< BG	< BG	223,9	1325,3	MW	1314,2
65	20000g/ 30min zentrif. 3U/min 24h	302,9	157,2	650,2	< BG	< BG	208,1	1318,4	STABW	13,8
66	20000g/ 30min zentrif. 3U/min 24h	291,4	159,1	653,7	< BG	< BG	194,5	1298,7	VARK	1,0
67	20000g/ 30min zentrif. 3U/min 24h	407,2	598,9	963,9	478,5	402,7	254,0	3105,2	MW	3112,5
68	20000g/ 30min zentrif. 3U/min 24h	408,8	598,2	968,2	488,3	400,5	255,0	3119,0	STABW	7,0
69	20000g/ 30min zentrif. 3U/min 24h	411,2	571,6	965,6	492,4	398,1	274,4	3113,3	VARK	0,2
70	20000g/ 30min zentrif. 3U/min 24h	279,3	457,4	687,1	231,9	198,8	159,9	2014,4	MW	2021,6
71	20000g/ 30min zentrif. 3U/min 24h	291,1	452,0	688,8	237,1	196,2	166,9	2032,0	STABW	9,2
72	20000g/ 30min zentrif. 3U/min 24h	296,3	455,2	688,6	226,3	194,8	157,3	2018,4	VARK	0,5
73	8000g/ 75min zentrif. 7U/min 24h	358,6	520,9	926,9	598,2	545,4	253,9	3204,0	MW	3197,9
74	8000g/ 75min zentrif. 7U/min 24h	368,2	512,3	920,2	591,4	544,3	247,0	3183,5	STABW	12,6
75	8000g/ 75min zentrif. 7U/min 24h	367,1	515,2	912,6	605,2	548,2	258,0	3206,3	VARK	0,4
76	8000g/ 75min zentrif. 7U/min 24h	301,3	161,8	696,5	< BG	< BG	42,4	1202,0	MW	1200,8
77	8000g/ 75min zentrif. 7U/min 24h	310,5	159,8	693,7	< BG	< BG	42,7	1206,8	STABW	6,7
78	8000g/ 75min zentrif. 7U/min 24h	301,8	157,4	688,5	< BG	< BG	45,9	1193,6	VARK	0,6

Probe Nr.	Variante	Phenol	2-Methylphenol	3-Methylphenol	4-Methylphenol	2,6-Dimethylphenol	3,4-Dimethylphenol	Summe Phenole	Summe Phenole	
79	8000g/ 75min zentrif. 7U/min 24h	400,3	612,0	955,1	490,7	419,6	246,7	3124,4	MW	3112,3
80	8000g/ 75min zentrif. 7U/min 24h	401,5	608,3	954,6	484,4	401,8	249,2	3099,8	STABW	12,3
81	8000g/ 75min zentrif. 7U/min 24h	394,2	615,2	953,3	494,8	409,9	245,4	3112,7	VARAK	0,4
82	8000g/ 75min zentrif. 7U/min 24h	313,7	458,6	725,0	240,9	185,1	156,8	2080,1	MW	2101,3
83	8000g/ 75min zentrif. 7U/min 24h	321,4	469,2	731,2	240,2	192,0	164,3	2118,3	STABW	19,5
84	8000g/ 75min zentrif. 7U/min 24h	321,3	466,4	725,2	252,2	184,2	156,3	2105,5	VARAK	0,9
85	2000g/ 75min zentrif. 7U/min 5h	385,9	507,4	942,5	577,8	526,4	241,6	3181,6	MW	3068,1
86	2000g/ 75min zentrif. 7U/min 5h	348,9	468,1	861,6	575,3	508,1	236,2	2998,1	STABW	99,2
87	2000g/ 75min zentrif. 7U/min 5h	353,9	473,3	890,2	562,1	503,6	241,3	3024,5	VARAK	3,2
88	2000g/ 75min zentrif. 7U/min 5h	294,8	138,0	643,1	< BG	< BG	47,9	1123,8	MW	942,3
89	2000g/ 75min zentrif. 7U/min 5h	281,9	128,6	621,9	< BG	< BG	48,4	1080,8	STABW	278,0
90	2000g/ 75min zentrif. 7U/min 5h	155,8	114,7	313,4	< BG	< BG	38,4	622,3	VARAK	29,5
91	2000g/ 75min zentrif. 7U/min 5h	397,1	603,5	974,7	490,0	422,0	245,7	3133,1	MW	3126,2
92	2000g/ 75min zentrif. 7U/min 5h	381,7	598,5	965,2	499,0	413,1	245,0	3102,4	STABW	21,2
93	2000g/ 75min zentrif. 7U/min 5h	408,6	595,6	983,5	487,4	425,2	242,8	3143,0	VARAK	0,7
94	2000g/ 75min zentrif. 7U/min 5h	319,6	464,6	706,8	252,3	201,4	195,8	2140,4	MW	2115,5
95	2000g/ 75min zentrif. 7U/min 5h	320,7	476,9	716,0	249,0	205,4	196,9	2164,8	STABW	65,4
96	2000g/ 75min zentrif. 7U/min 5h	283,8	471,8	666,0	236,8	194,8	188,1	2041,4	VARAK	3,1
97	DOM-Fällung neutral	281,9	123,2	603,5	6,7	< BG	41,2	1056,5	MW	923,4
98	DOM-Fällung neutral	276,3	124,0	623,6	7,2	< BG	38,4	1069,4	STABW	241,8
99	DOM-Fällung neutral	110,7	110,2	191,4	7,0	< BG	225,0	644,3	VARAK	26,2
100	DOM-Fällung sauer	283,4	126,6	626,4	6,9	< BG	39,0	1082,3	MW	901,7
101	DOM-Fällung sauer	280,0	122,8	632,7	8,0	< BG	40,2	1083,7	STABW	314,1
102	DOM-Fällung sauer	105,4	103,4	177,9	8,5	< BG	143,9	539,0	VARAK	34,8
103	DOM-Fällung neutral	327,6	436,6	695,4	234,1	164,6	130,8	1989,0	MW	1953,1
104	DOM-Fällung neutral	306,9	444,3	689,5	249,2	153,2	136,5	1979,6	STABW	54,3
105	DOM-Fällung neutral	246,1	438,2	662,6	223,6	172,2	147,8	1890,6	VARAK	2,8
106	DOM-Fällung sauer	325,3	496,6	734,0	246,3	170,7	174,5	2147,3	MW	2016,9
107	DOM-Fällung sauer	320,8	434,4	698,5	236,6	163,7	153,9	2007,8	STABW	126,2
108	DOM-Fällung sauer	251,7	436,2	659,6	217,6	179,9	150,4	1895,5	VARAK	6,3

Anhang 4: Verfahrensvorschriften Laborvergleich

4.1. Verfahrensvorschrift Laborvergleich für die Herstellung der PAK-, MKW- und PCB-Eluate

Analytik zentral bei BAM (PAK, MKW, DOC) und IME (PCB, *Phenole perspektiv*)

Angeliefertes Probenmaterial bis zur Versuchsdurchführung gekühlt lagern

Herstellung der Eluate

1. Jeweils zwei Eluate pro Material (4 Böden) mit drei Schadstoffen = 24 Eluate
2. Entnahme von ca. 5 g Probe aus jeder Testportion zur Bestimmung des Wassergehaltes entsprechend Punkt 8 der E DIN 19527
3. Einwaage der restlichen Testportionen von jeweils ca. 250 g Probenmaterial (wird von der BAM bereitgestellt) in eine Schüttelflasche (Gefäßmaterial Glas)
4. darauf deionisiertes Wasser (entsprechend Punkt 5.1 E DIN 19527) im Verhältnis 2 l/kg
5. Schütteln im Überkopfschüttler $24 \pm 0,5$ h bei 7 U/min, $20 \pm 2^\circ\text{C}$
6. Fest/Flüssig-Trennschritt:
 - 15 min Absetzen
 - Dekantieren
 - Zentrifugation (temperiert auf $20 \pm 2^\circ\text{C}$, Gefäßmaterial Edelstahl), 8000g, 72 min
 - Unverzüglich Messung von Trübung, Leitfähigkeit und pH-Wert im zentrifugierten Eluat (kann aus einem Aliquot in der o.g. Reihenfolge gemessen werden)
 - Dekantieren
 - Druckfiltration ($< 0,5$ MPa) durch Glasfasermikrofilter (wird von der BAM gestellt)
 - Unverzüglich Messung von Trübung, Leitfähigkeit und pH-Wert im filtrierten Eluat (kann aus einem Aliquot in der o.g. Reihenfolge gemessen werden)
 - Probe für DOC in mitgelieferte Vials abfüllen und an die BAM versenden
Achtung: dies gilt auch für die DOC-Proben der PCB-Eluate!
 - Bestimmen der zu versendenden Eluatmenge
7. Gekühlter Versand (in Kühlbox mit Kühllakkus) der PAK- und MKW-Eluate an die BAM in 500 ml schüttelfeste Glasflaschen (z.B. Duran) mit PTFE-Einsatz im Deckel sowie der PCB-Eluate an IME (50 ml Eluat mit 20 ml n-Hexan überschichtet im 100 ml Schraubdeckelglas mit PTFE-beschichtetem Deckel)
8. Dokumentation der Versuchsbedingungen in der Eingabemaske der BAM

4.2. Verfahrensvorschrift Laborvergleich für die Herstellung der Phenol-Eluate

Analytik zentral bei BAM (DOC) und Fraunhofer IME (Phenole)

Angeliefertes Probenmaterial bis zur Versuchsdurchführung gekühlt lagern

Herstellung der Eluate

1. Jeweils zwei Eluate pro Material (4 Böden) = 8 Eluate
2. Entnahme von ca. 5 g Probe aus jeder Testportion zur Bestimmung des Wassergehaltes entsprechend Punkt 8 der E DIN 19527
3. die **kompletten** restlichen Testportionen von jeweils ca. 100 g Probenmaterial (wird von der BAM bereitgestellt) in jeweils eine Schüttelflasche (Gefäßmaterial Glas) geben - zusätzlich bitte eine Blindwertprobe mitlaufen lassen
4. darauf deionisiertes Wasser (entsprechend Punkt 5.1 E DIN 19527) im Verhältnis 2 l/kg
5. Schütteln im Überkopfschüttler $24 \pm 0,5$ h bei 7 U/min, $20 \pm 2^\circ\text{C}$
6. Fest/Flüssig-Trennschritt:
 - 15 min Absetzen
 - Dekantieren
 - Zentrifugation (temperiert auf $20 \pm 2^\circ\text{C}$, Gefäßmaterial Edelstahl), 8000g, 72 min
 - Unverzüglich Messung von Trübung, Leitfähigkeit und pH-Wert im zentrifugierten Eluat (kann aus einem Aliquot in der o.g. Reihenfolge gemessen werden)
 - Dekantieren
 - Druckfiltration ($< 0,5$ MPa) durch Glasfasermikrofilter (wird von der BAM gestellt)
 - Unverzüglich Messung von Trübung, Leitfähigkeit und pH-Wert im filtrierten Eluat (kann aus einem Aliquot in der o.g. Reihenfolge gemessen werden)
 - Probe für DOC in mitgelieferte Vials abfüllen und an die BAM versenden
 - Bestimmen der zu versendenden Eluatmenge
 -
7. Gekühlter Versand (in Kühlbox mit Kühlakkus) der Phenol-Eluate an IME (50 ml Eluat mit Fluorphenolstandardlösung überschichtet (gemäß Anweisung IME) im 100 ml-Schraubdeckelglas mit PTFE-beschichtetem Deckel)
8. Dokumentation der Versuchsbedingungen in der Eingabemaske der BAM

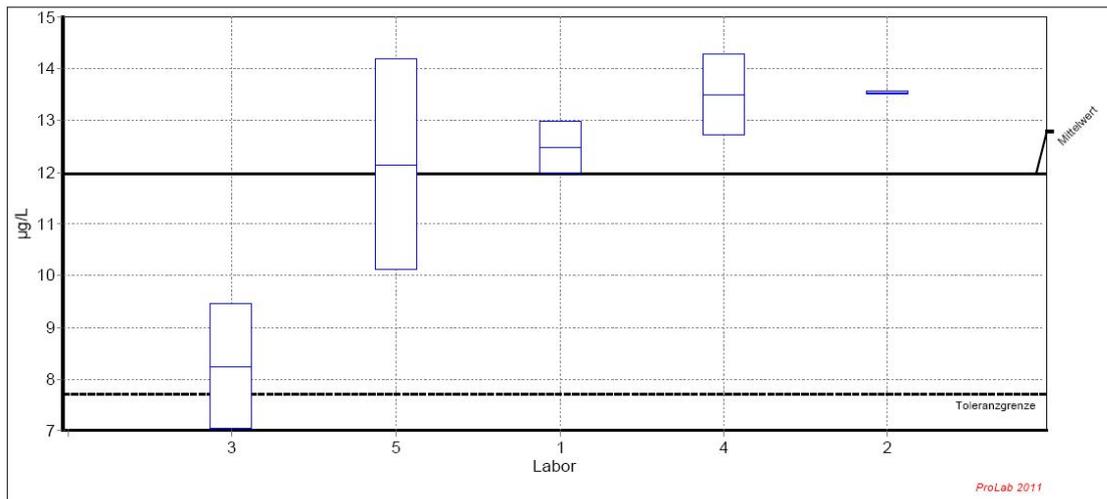
Anhang 5: Weitere Ergebnisse Laborvergleich

5.1. Ergebnisse Laborvergleich – Auswertung nach DIN ISO 5725-2

5.1.1. PAK

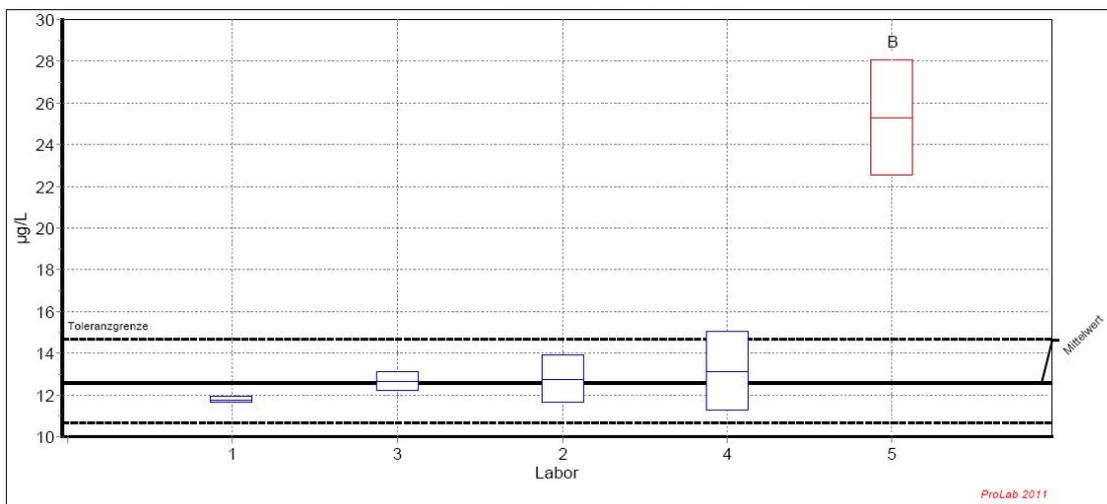
PAK-TL

Probe:	Toniger Lehm - PAK	Merkmal:	Summe der 15 PAK nach EPA
Mittelwert:	11,980 µg/L	Rel. Wiederhol-STD (Vr):	9,54%
Sollwert:	11,980 µg/L (empirischer Wert)	Rel. Vergleich-STD (VR):	19,37%
Methode:	ISO 5725	Rel. Soll-STD:	19,37% (empirischer Wert)
Anzahl Labore:	5	Toleranzgrenzen:	7,706 - 17,166 µg/L (Zu-Score < 2,00)



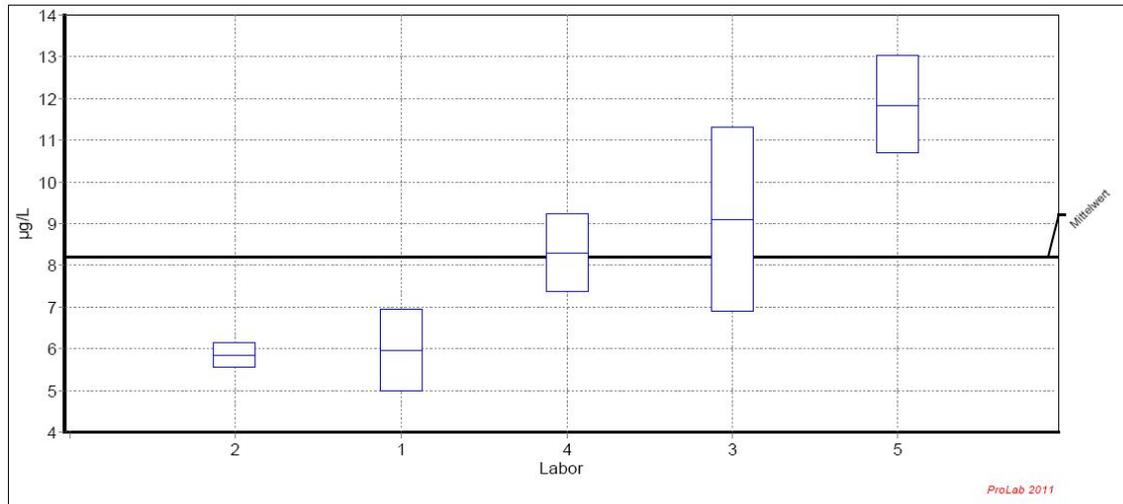
PAK-US

Probe:	Schluffiger Sand - PAK	Merkmal:	Summe der 15 PAK nach EPA
Mittelwert:	12,588 µg/L	Rel. Wiederhol-STD (Vr):	7,94%
Sollwert:	12,588 µg/L (empirischer Wert)	Rel. Vergleich-STD (VR):	7,94%
Methode:	ISO 5725	Rel. Soll-STD:	7,94% (empirischer Wert)
Anzahl Labore:	4	Toleranzgrenzen:	10,662 - 14,675 µg/L (Zu-Score < 2,00)



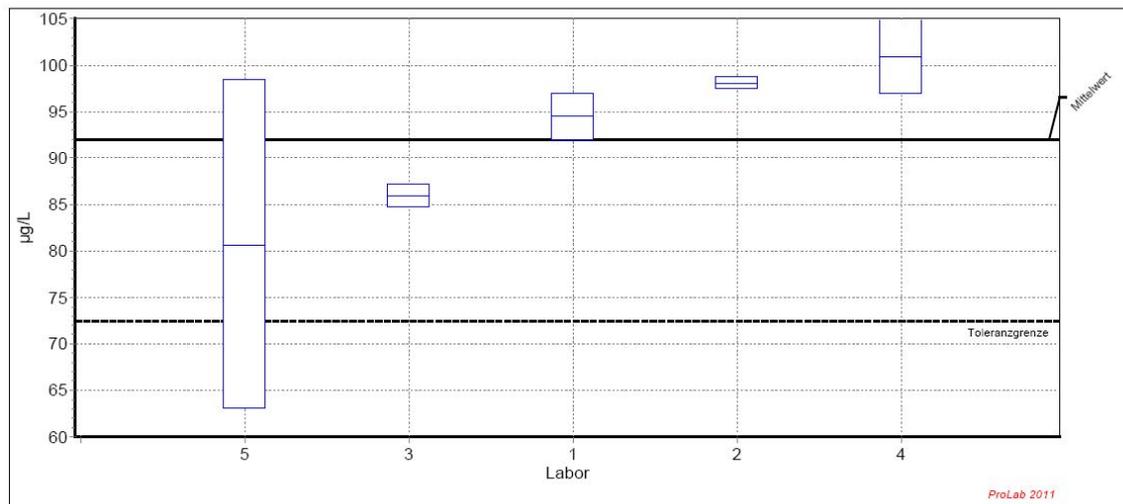
PAK-LS

Probe: Lehmiger Sand - PAK	Merkmal: Summe der 15 PAK nach EPA
Mittelwert: 8,213 µg/L	Rel. Wiederhol-STD (Vr): 15,63%
Sollwert: 8,213 µg/L (empirischer Wert)	Rel. Vergleich-STD (VR): 32,17%
Methode: ISO 5725	Rel. Soll-STD: 32,17% (empirischer Wert)
Anzahl Labore: 5	Toleranzgrenzen: 3,557 - 14,650 µg/L (Zu-Score < 2,00)



PAK-MS

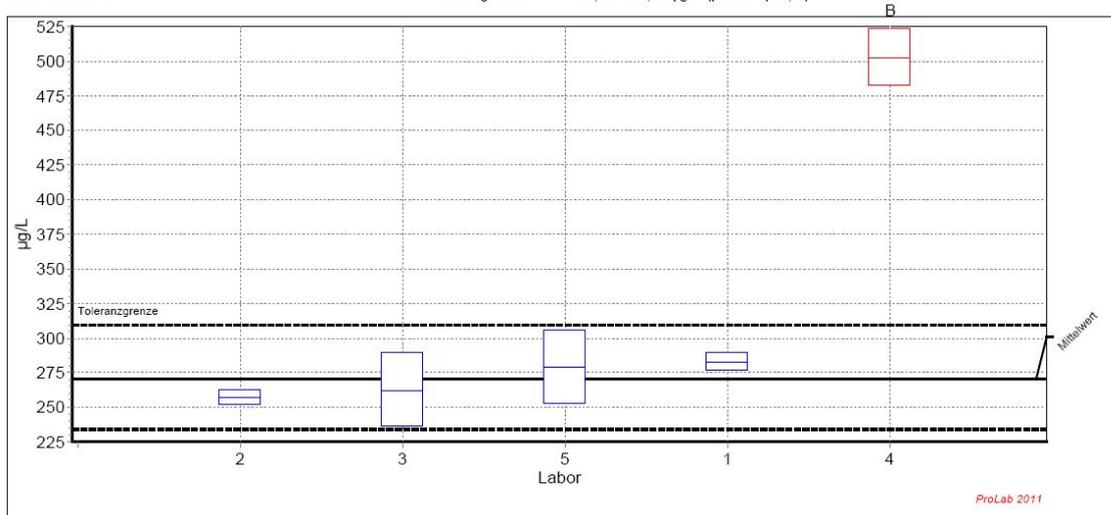
Probe: Mittelsand mit Bauschuttanteilen - PAK	Merkmal: Summe der 15 PAK nach EPA
Mittelwert: 92,007 µg/L	Rel. Wiederhol-STD (Vr): 8,97%
Sollwert: 92,007 µg/L (empirischer Wert)	Rel. Vergleich-STD (VR): 11,17%
Methode: ISO 5725	Rel. Soll-STD: 11,17% (empirischer Wert)
Anzahl Labore: 5	Toleranzgrenzen: 72,475 - 113,846 µg/L (Zu-Score < 2,00)



5.1.2. MKW

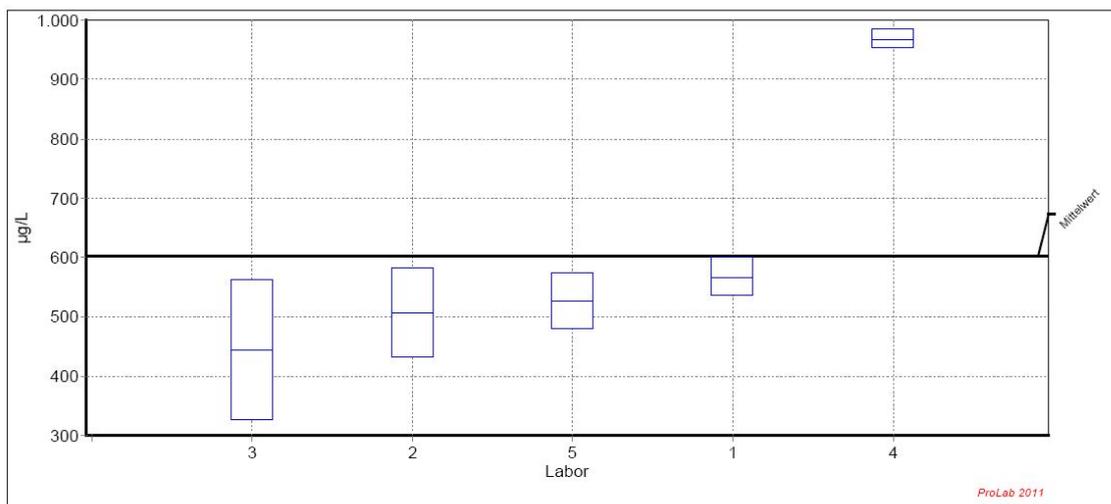
MKW C₁₀-C₂₂ -TL

Probe: Toniger Lehm - MKW	Merkmal: MKW Summe C10 bis C22
Mittelwert: 270,510 µg/L	Rel. Wiederhol-STD (Vr): 6,89%
Sollwert: 270,510 µg/L (empirischer Wert)	Rel. Vergleich-STD (VR): 6,89%
Methode: ISO 5725	Rel. Soll-STD: 6,89% (empirischer Wert)
Anzahl Labore: 4	Toleranzgrenzen: 234,441 - 309,150 µg/L (Zu-Score < 2,00)



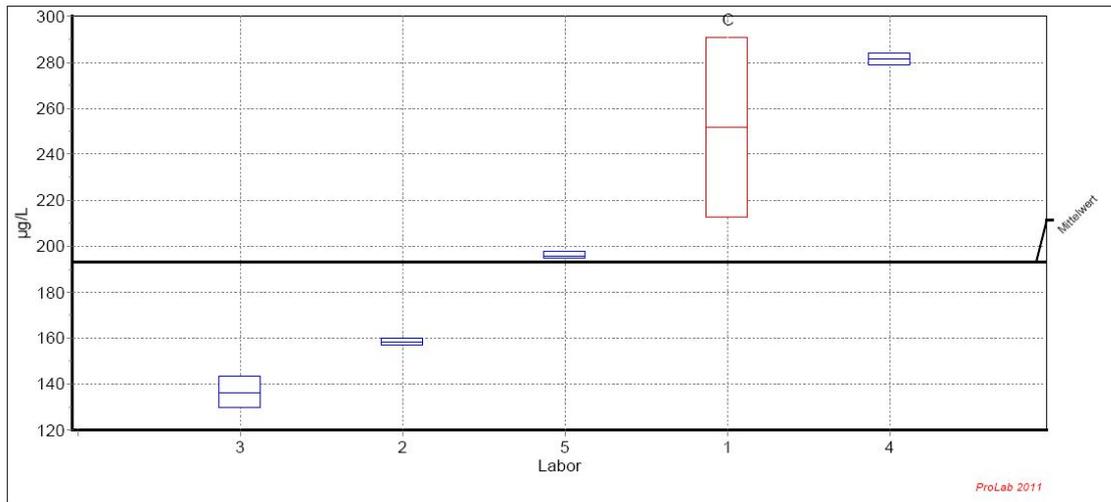
MKW C₁₀-C₄₀ -TL

Probe: Toniger Lehm - MKW	Merkmal: MKW Summe C10 bis C40
Mittelwert: 602,634 µg/L	Rel. Wiederhol-STD (Vr): 11,42%
Sollwert: 602,634 µg/L (empirischer Wert)	Rel. Vergleich-STD (VR): 35,66%
Methode: ISO 5725	Rel. Soll-STD: 35,66% (empirischer Wert)
Anzahl Labore: 5	Toleranzgrenzen: 230,171 - 1137,703 µg/L (Zu-Score < 2,00)



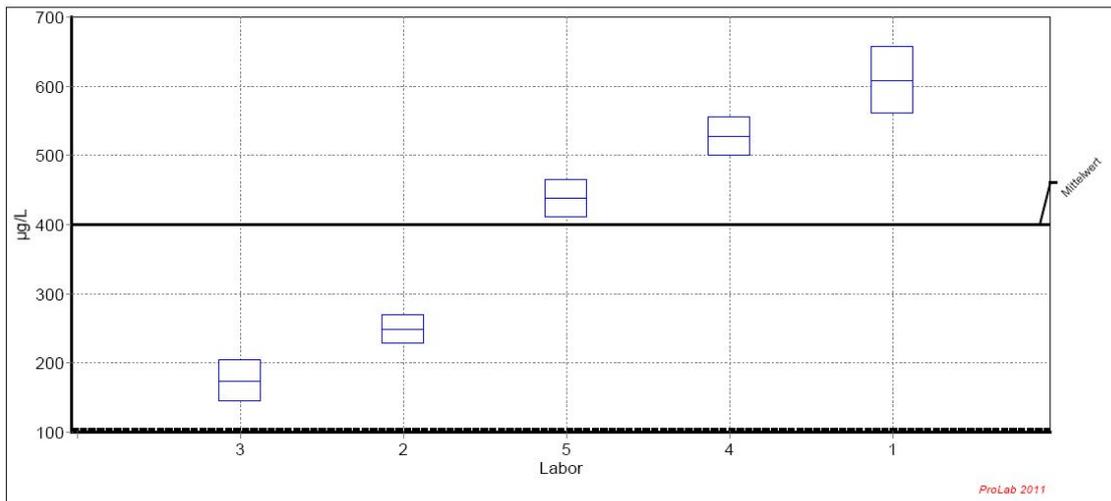
MKW C₁₀-C₂₂ -US

Probe:	Schluffiger Sand - MKW	Merkmal:	MKW Summe C10 bis C22
Mittelwert:	192,973 µg/L	Rel. Wiederhol-STD (Vr):	2,00%
Sollwert:	192,973 µg/L (empirischer Wert)	Rel. Vergleich-STD (VR):	33,07%
Methode:	ISO 5725	Rel. Soll-STD:	33,07% (empirischer Wert)
Anzahl Labore:	4	Toleranzgrenzen:	80,931 - 349,391 µg/L (Zu-Score < 2,00)



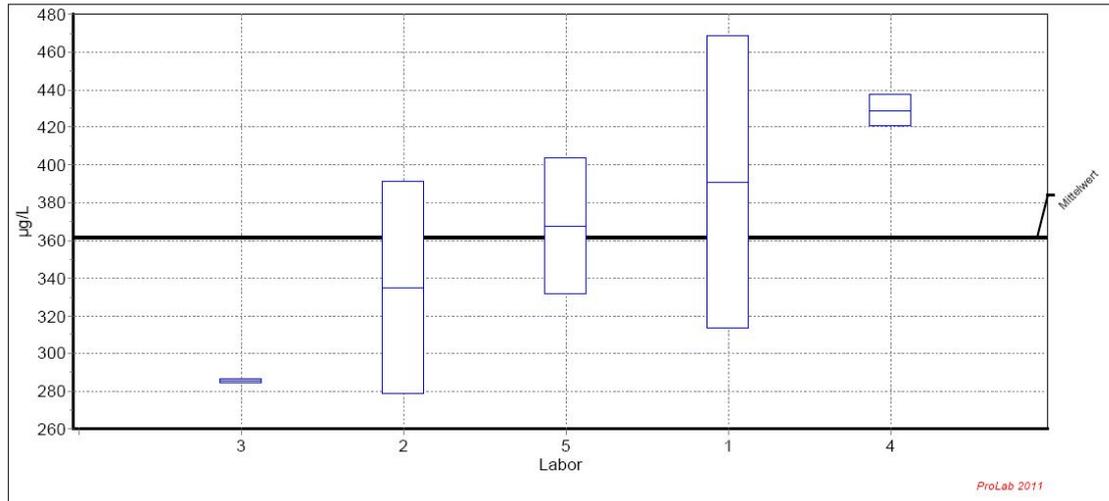
MKW C₁₀-C₄₀ -US

Probe:	Schluffiger Sand - MKW	Merkmal:	MKW Summe C10 bis C40
Mittelwert:	399,636 µg/L	Rel. Wiederhol-STD (Vr):	8,10%
Sollwert:	399,636 µg/L (empirischer Wert)	Rel. Vergleich-STD (VR):	46,23%
Methode:	ISO 5725	Rel. Soll-STD:	46,23% (empirischer Wert)
Anzahl Labore:	5	Toleranzgrenzen:	105,170 - 881,132 µg/L (Zu-Score < 2,00)



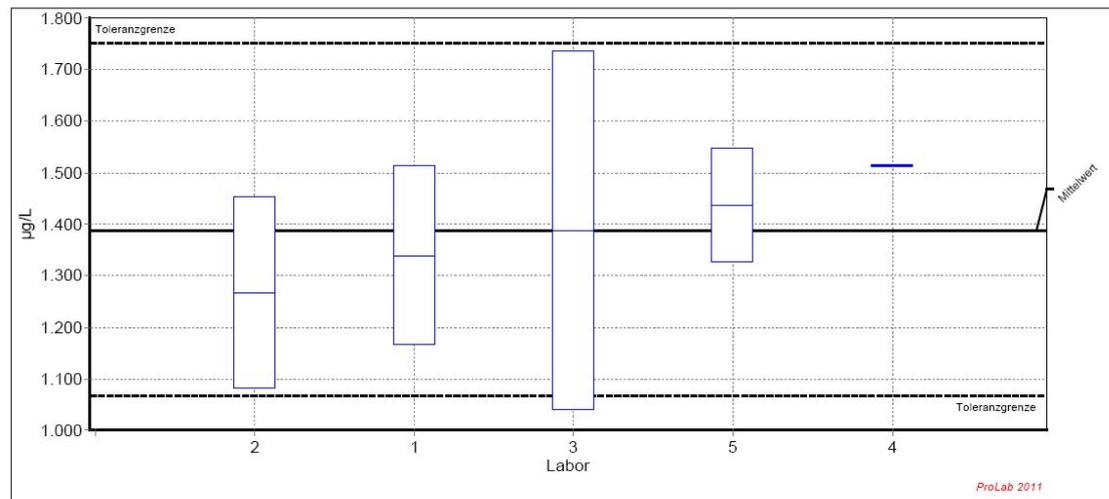
MKW C₁₀-C₂₂ -LS

Probe: Lehmiger Sand - MKW	Merkmal: MKW Summe C10 bis C22
Mittelwert: 361,544 µg/L	Rel. Wiederhol-STD (Vr): 12,75%
Sollwert: 361,544 µg/L (empirischer Wert)	Rel. Vergleich-STD (VR): 17,58%
Methode: ISO 5725	Rel. Soll-STD: 17,58% (empirischer Wert)
Anzahl Labore: 5	Toleranzgrenzen: 243,735 - 501,962 µg/L (Zu-Score < 2,00)



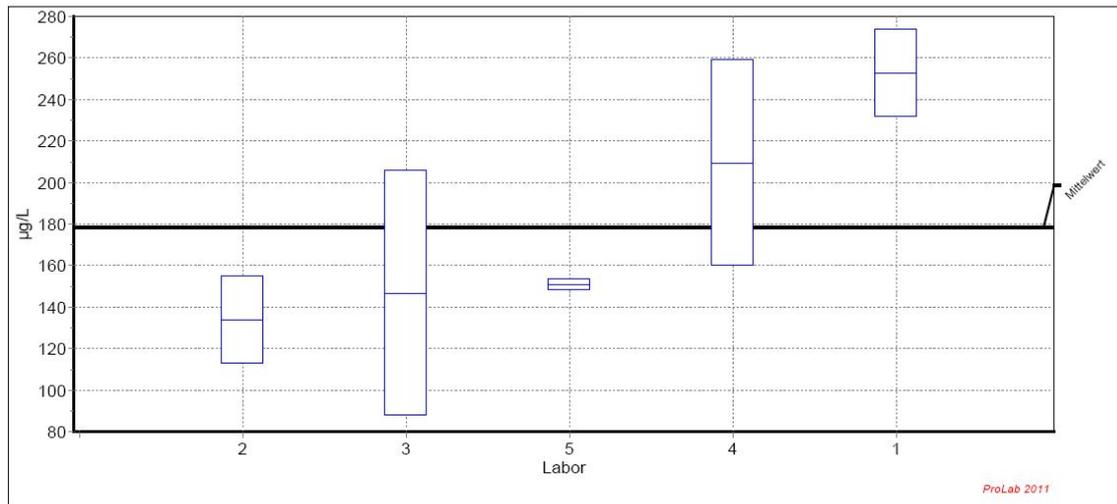
MKW C₁₀-C₄₀ -LS

Probe: Lehmiger Sand - MKW	Merkmal: MKW Summe C10 bis C40
Mittelwert: 1388,510 µg/L	Rel. Wiederhol-STD (Vr): 12,22%
Sollwert: 1388,510 µg/L (empirischer Wert)	Rel. Vergleich-STD (VR): 12,22%
Methode: ISO 5725	Rel. Soll-STD: 12,22% (empirischer Wert)
Anzahl Labore: 5	Toleranzgrenzen: 1067,379 - 1751,348 µg/L (Zu-Score < 2,00)



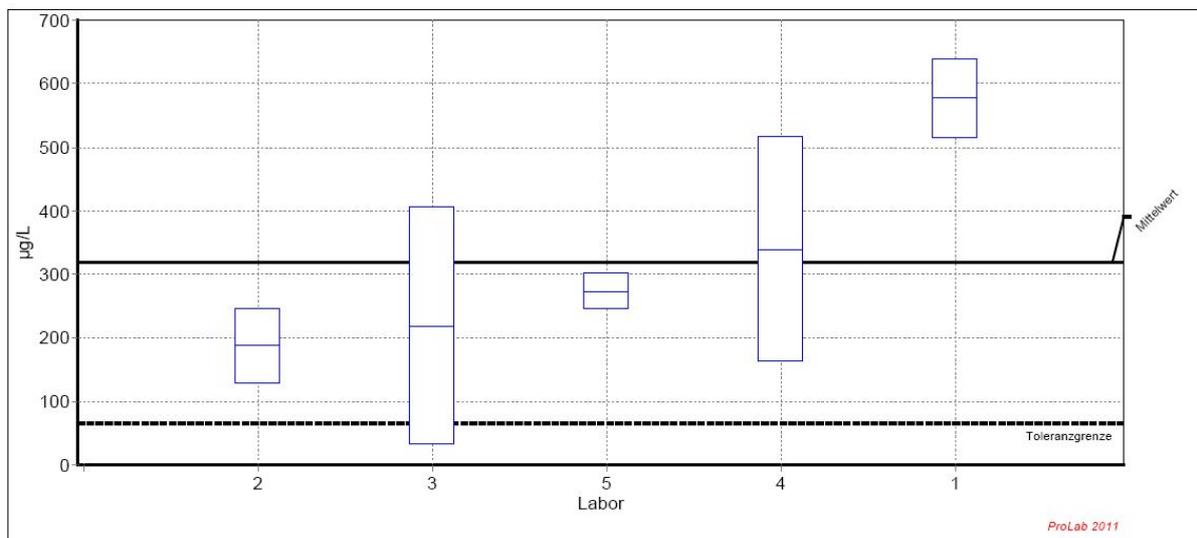
MKW C₁₀-C₂₂ –MS

Probe: Mittelsand mit Bauschuttanteilen - MKW	Merkmal: MKW Summe C10 bis C22
Mittelwert: 178,656 µg/L	Rel. Wiederhol-STD (Vr): 20,77%
Sollwert: 178,656 µg/L (empirischer Wert)	Rel. Vergleich-STD (VR): 31,88%
Methode: ISO 5725	Rel. Soll-STD: 31,88% (empirischer Wert)
Anzahl Labore: 5	Toleranzgrenzen: 78,163 - 317,161 µg/L (Zu-Score < 2,00)



MKW C₁₀-C₄₀ –MS

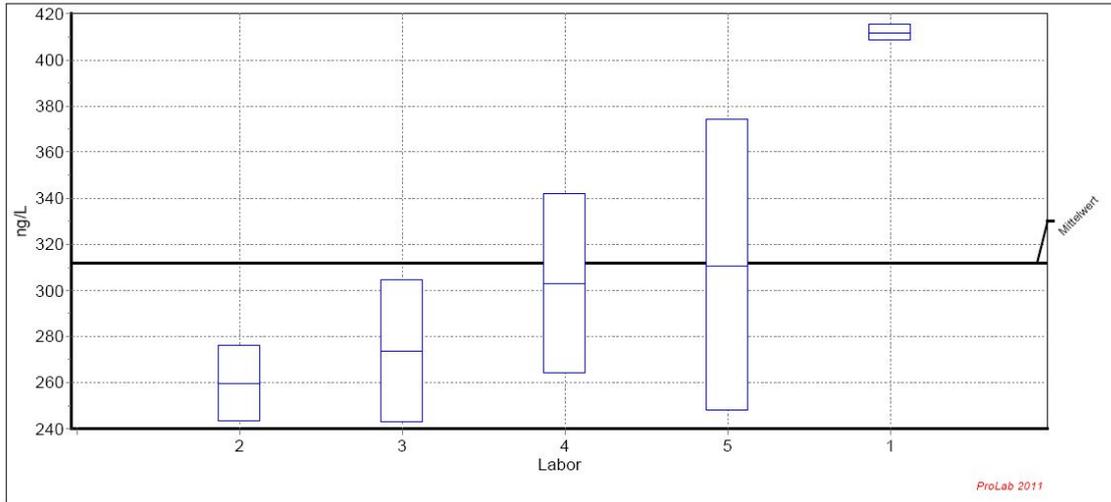
Probe: Mittelsand mit Bauschuttanteilen - MKW	Merkmal: MKW Summe C10 bis C40
Mittelwert: 319,370 µg/L	Rel. Wiederhol-STD (Vr): 38,39%
Sollwert: 319,370 µg/L (empirischer Wert)	Rel. Vergleich-STD (VR): 55,61%
Methode: ISO 5725	Rel. Soll-STD: 55,61% (empirischer Wert)
Anzahl Labore: 5	Toleranzgrenzen: 64,919 - 791,041 µg/L (Zu-Score < 2,00)



5.1.3. PCB

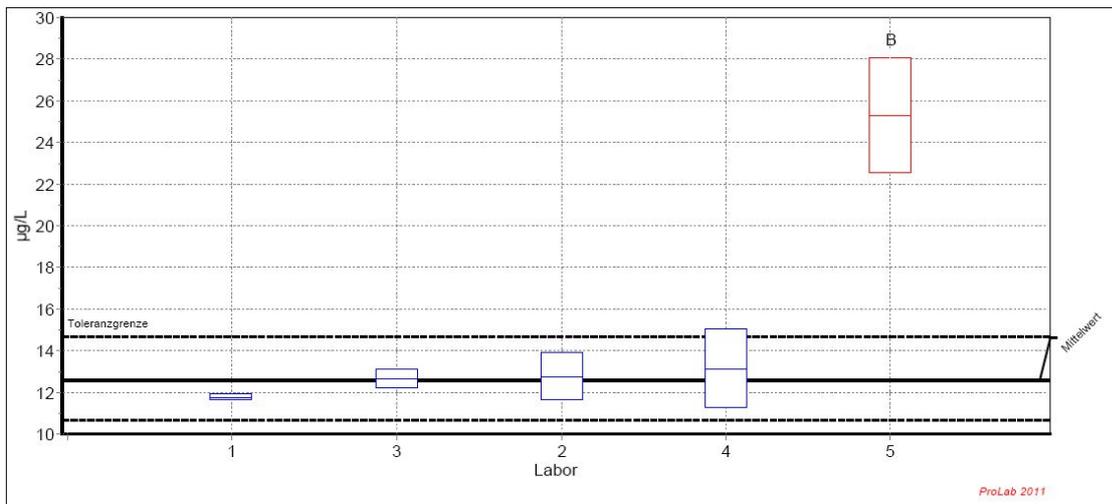
PCB-TL

Probe: Toniger Lehm - PCB	Merkmal: Summe PCB Kongenere
Mittelwert: 311,747 ng/L	Rel. Wiederhol-STD (Vr): 11,81%
Sollwert: 311,747 ng/L (empirischer Wert)	Rel. Vergleich-STD (VR): 20,88%
Methode: ISO 5725	Rel. Soll-STD: 20,88% (empirischer Wert)
Anzahl Labore: 5	Toleranzgrenzen: 192,492 - 458,651 ng/L (Zu-Score < 2,00)



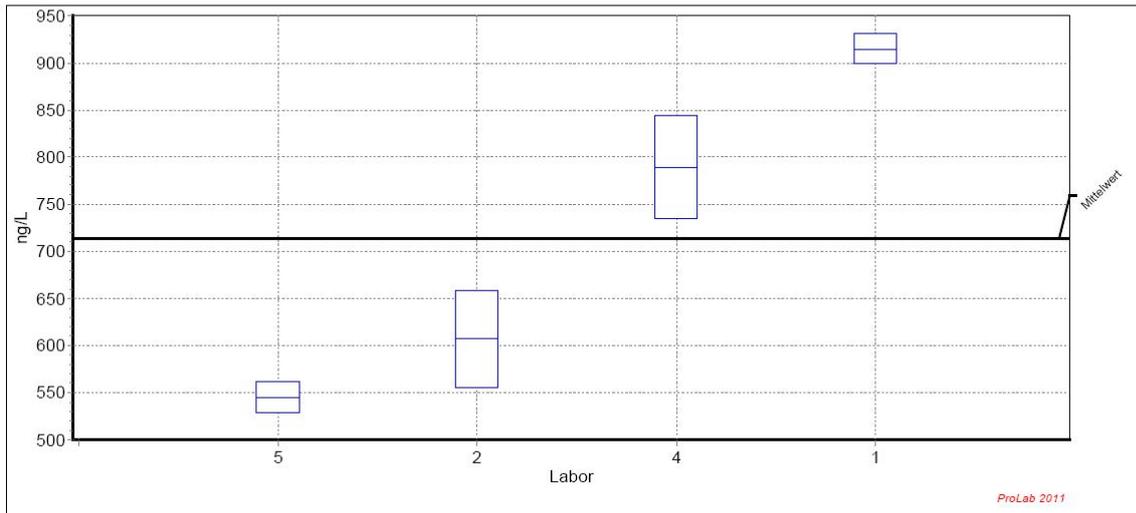
PCB-US

Probe: Schluffiger Sand - PAK	Merkmal: Summe der 15 PAK nach EPA
Mittelwert: 12,588 µg/L	Rel. Wiederhol-STD (Vr): 7,94%
Sollwert: 12,588 µg/L (empirischer Wert)	Rel. Vergleich-STD (VR): 7,94%
Methode: ISO 5725	Rel. Soll-STD: 7,94% (empirischer Wert)
Anzahl Labore: 4	Toleranzgrenzen: 10,662 - 14,675 µg/L (Zu-Score < 2,00)



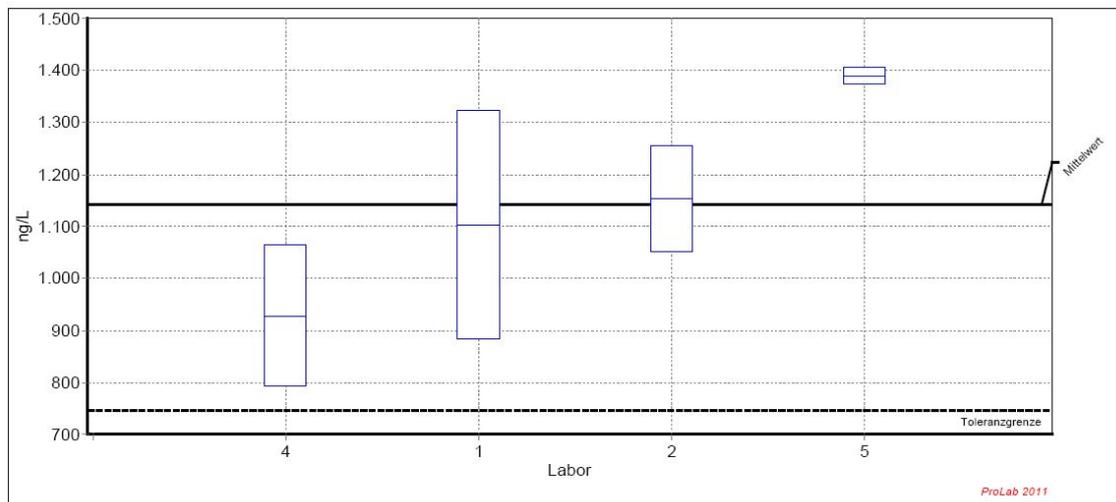
PCB-LS

Probe: Lehmiger Sand - PCB	Merkmal: Summe PCB Kongenere
Mittelwert: 713,914 ng/L	Rel. Wiederhol-STD (Vr): 5,56%
Sollwert: 713,914 ng/L (empirischer Wert)	Rel. Vergleich-STD (VR): 24,07%
Methode: ISO 5725	Rel. Soll-STD: 24,07% (empirischer Wert)
Anzahl Labore: 4	Toleranzgrenzen: 402,410 - 1110,111 ng/L (Zu-Score < 2,00)



PCB-MS

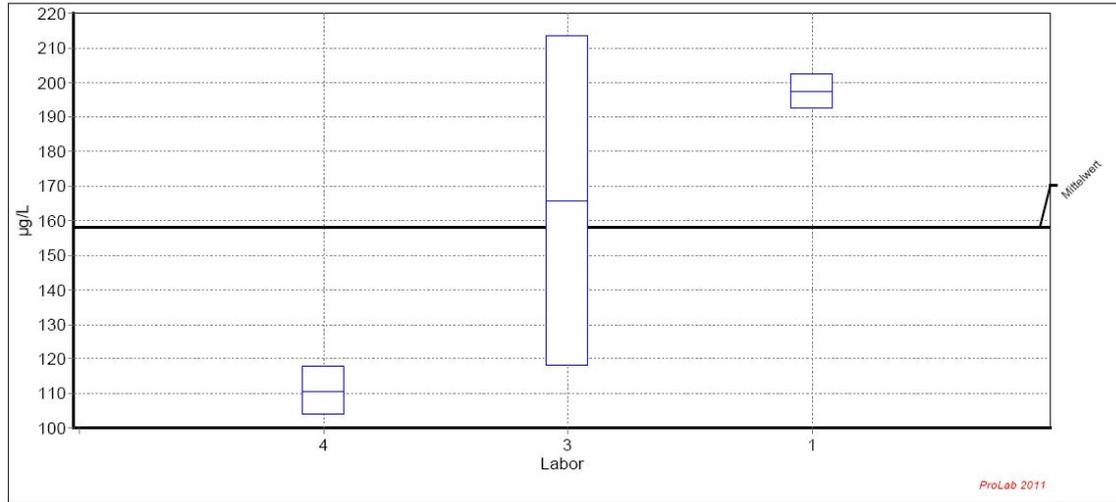
Probe: Mittelsand mit Bauschuttanteilen - PCB	Merkmal: Summe PCB Kongenere
Mittelwert: 1142,827 ng/L	Rel. Wiederhol-STD (Vr): 12,27%
Sollwert: 1142,827 ng/L (empirischer Wert)	Rel. Vergleich-STD (VR): 18,76%
Methode: ISO 5725	Rel. Soll-STD: 18,76% (empirischer Wert)
Anzahl Labore: 4	Toleranzgrenzen: 747,158 - 1620,009 ng/L (Zu-Score < 2,00)



5.1.4. Phenol

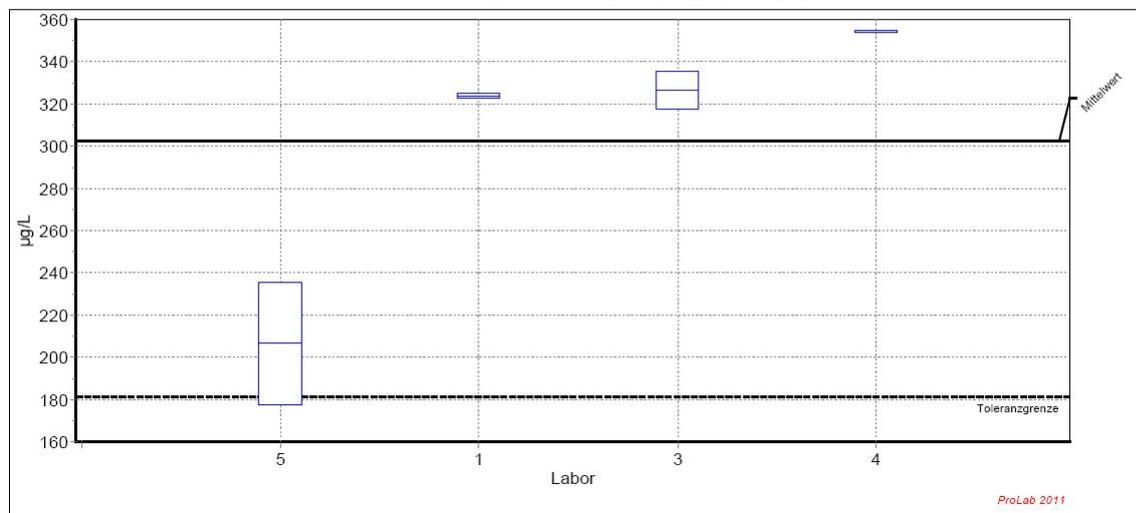
Phenol-TL

Probe: Toniger Lehm - Phenol	Merkmal: Phenol
Mittelwert: 158,028 µg/L	Rel. Wiederhol-STD (Vr): 17,77%
Sollwert: 158,028 µg/L (empirischer Wert)	Rel. Vergleich-STD (VR): 30,47%
Methode: ISO 5725	Rel. Soll-STD: 30,47% (empirischer Wert)
Anzahl Labore: 3	Toleranzgrenzen: 72,587 - 274,052 µg/L (Zu-Score < 2,00)



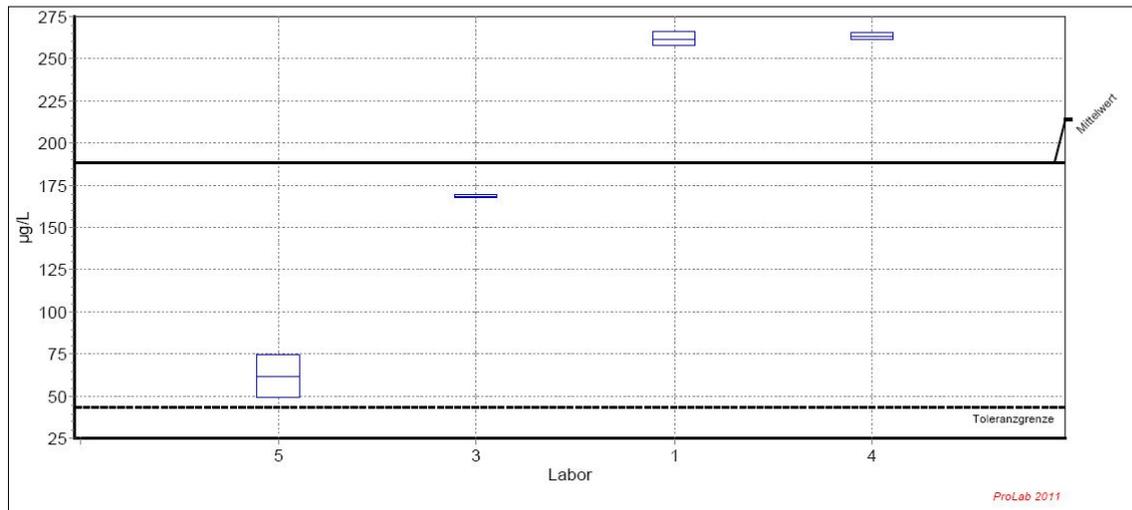
Phenol-US

Probe: Schluffiger Sand - Phenol	Merkmal: Phenol
Mittelwert: 302,691 µg/L	Rel. Wiederhol-STD (Vr): 5,04%
Sollwert: 302,691 µg/L (empirischer Wert)	Rel. Vergleich-STD (VR): 21,95%
Methode: ISO 5725	Rel. Soll-STD: 21,95% (empirischer Wert)
Anzahl Labore: 4	Toleranzgrenzen: 181,402 - 453,712 µg/L (Zu-Score < 2,00)



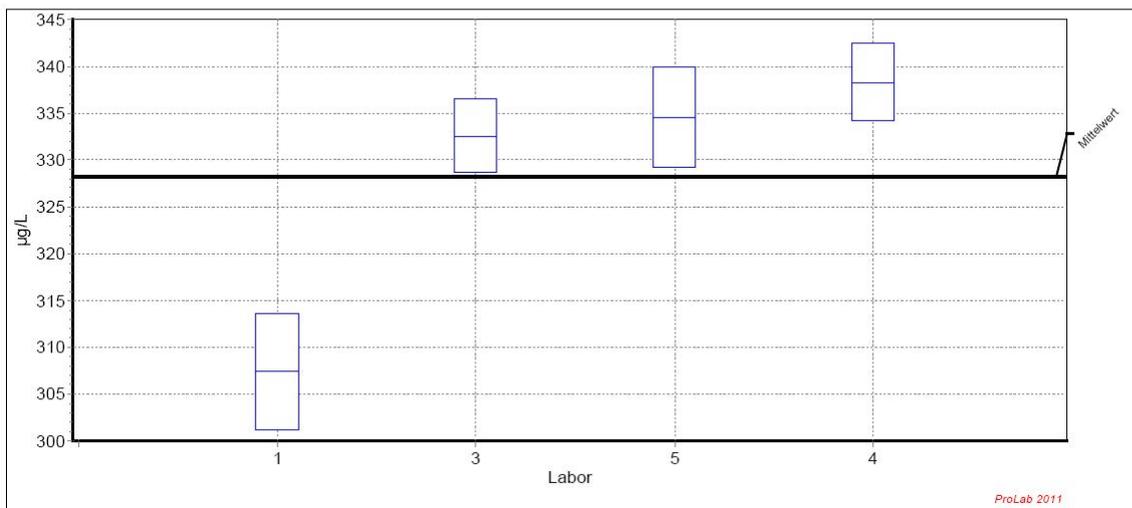
Phenol-LS

Probe: Lehmiger Sand - Phenol	Merkmal: Phenol
Mittelwert: 188,804 µg/L	Rel. Wiederhol-STD (Vr): 3,65%
Sollwert: 188,804 µg/L (empirischer Wert)	Rel. Vergleich-STD (VR): 50,73%
Methode: ISO 5725	Rel. Soll-STD: 50,73% (empirischer Wert)
Anzahl Labore: 4	Toleranzgrenzen: 43,427 - 441,128 µg/L (Zu-Score < 2,00)



Phenol-MS

Probe: Mittelsand mit Bauschuttanteilen - Phenol	Merkmal: Phenol
Mittelwert: 328,196 µg/L	Rel. Wiederhol-STD (Vr): 1,53%
Sollwert: 328,196 µg/L (empirischer Wert)	Rel. Vergleich-STD (VR): 4,42%
Methode: ISO 5725	Rel. Soll-STD: 4,42% (empirischer Wert)
Anzahl Labore: 4	Toleranzgrenzen: 299,786 - 357,890 µg/L (Zu-Score < 2,00)



5.2. Auswertung nach DIN 38402-45 - Einzelstoffe und Begleitparameter

5.2.1. PAK

PAK	Dimension	Mittelwert	Relative Wiederhol- standardabweichung Vr [%]	Relative Vergleichsstandard- abweichung VR [%]
PAK-TL				
Naphthalin	µg/l	3,95	10,08	16,01
Acenaphthen	µg/l	2,53	11,20	12,72
Pyren	µg/l	0,214	9,80	28,86
Benzo[a]pyren	µg/l	3,78	55,55	64,38
Trübung	FNU	4,83	13,69	58,87
DOC	mg/l	88,40	7,76	15,30
pH	[-]	6,49	0,84	2,39
LF	µS/cm	331,9	1,90	9,69
PAK-US				
Naphthalin	µg/l	3,46	10,29	11,86
Acenaphthen	µg/l	2,85	11,41	11,74
Pyren	µg/l	0,313	10,05	20,56
Benzo[a]pyren	µg/l	1,06	79,18	79,18
Trübung	FNU	27,21	9,63	16,55
DOC	mg/l	45,94	4,04	27,03
pH	[-]	6,59	0,95	4,83
LF	µS/cm	95,99	3,19	8,09
PAK-LS				
Naphthalin	µg/l	1,74	30,06	33,08
Acenaphthen	µg/l	1,25	21,77	39,88
Pyren	µg/l	0,335	15,65	28,64
Benzo[a]pyren	µg/l	3,24	51,71	99,19
Trübung	FNU	21,57	19,93	41,21
DOC	mg/l	69,04	5,39	54,53
pH	[-]	6,65	1,89	4,67
LF	µS/cm	109,1	1,93	11,20
PAK-MS				
Naphthalin	µg/l	4,70	14,07	66,88
Acenaphthen	µg/l	23,17	4,75	18,61
Pyren	µg/l	2,17	8,92	13,31
Benzo[a]pyren	µg/l	3,13	10,07	30,71
Trübung	FNU	1,60	8,26	99,14
DOC	mg/l	14,75	9,31	22,20
pH	[-]	8,57	0,78	0,78
LF	µS/cm	197,4	1,91	12,93

5.2.2. MKW

MKW	Dimension	Mittelwert	Relative Wiederhol- standardabweichung Vr [%]	Relative Vergleichsstandard- abweichung VR [%]
MKW-TL				
Trübung	FNU	1,86	7,22	71,23
DOC	mg/l	94,36	14,62	23,99
pH	[-]	6,81	0,62	5,14
LF	µS/cm	544,9	1,73	5,29
MKW-US				
Trübung	FNU	1,39	12,42	80,84
DOC	mg/l	28,32	4,07	29,77
pH	[-]	6,92	1,21	6,26
LF	µS/cm	380,9	3,58	8,58
MKW-LS				
Trübung	FNU	5,27	10,74	23,75
DOC	mg/l	40,33	7,25	24,54
pH	[-]	6,7	0,94	2,65
LF	µS/cm	414,7	2,03	8,56
MKW-MS				
Trübung	FNU	1,23	4,25	127,7
DOC	mg/l	22,44	15,46	24,92
pH	[-]	8,03	0,38	4,24
LF	µS/cm	416,6	1,92	6,84

5.2.3. PCB

PCB	Dimension	Mittelwert	Relative Wiederhol- standardabweichung Vr [%]	Relative Vergleichsstandard- abweichung VR [%]
PCB-TL				
PCB 101	ng/l	80,38	7,45	29,72
PCB 138	ng/l	42,84	6,22	30,64
PCB 153	ng/l	45,24	11,45	37,43
PCB 180	ng/l	11,05	6,07	28,63
PCB 28+31	ng/l	13,20	12,23	42,79
PCB 52	ng/l	114,5	10,92	22,88
Trübung	FNU	3,08	31,63	31,63
DOC	mg/l	67,84	8,02	29,08
pH	[-]	7,19	0,99	5,71
LF	µS/cm	469,9	1,70	5,72
PCB-US				
PCB 101	ng/l	136,6	15,50	15,50
PCB 138	ng/l	72,06	8,38	13,14
PCB 153	ng/l	81,16	12,09	14,97
PCB 180	ng/l	20,01	12,84	22,13
PCB 28+31	ng/l	22,98	11,40	19,75
PCB 52	ng/l	246,9	8,98	22,99
Trübung	FNU	3,04	47,32	79,33
DOC	mg/l	32,34	14,07	42,75
pH	[-]	7,42	1,13	6,80
LF	µS/cm	312,5	2,15	2,15

PCB	Dimension	Mittelwert	Relative Wiederhol- standardabweichung Vr [%]	Relative Vergleichsstandard- abweichung VR [%]
PCB-LS				
PCB 101	ng/l	164,1	12,22	46,09
PCB 138	ng/l	108,3	7,35	45,99
PCB 153	ng/l	129,7	10,17	31,01
PCB 180	ng/l	33,84	6,94	23,97
PCB 28+31	ng/l	17,75	10,69	45,32
PCB 52	ng/l	201,1	8,14	48,52
Trübung	FNU	4,70	12,43	16,69
DOC	mg/l	46,55	23,62	26,93
pH	[-]	7,24	0,93	8,17
LF	µS/cm	310,9	2,57	4,08
PCB-MS				
PCB 101	ng/l	185,1	10,18	57,51
PCB 138	ng/l	52,84	14,03	47,01
PCB 153	ng/l	62,34	9,92	46,19
PCB 180	ng/l	12,91	5,85	25,87
PCB 28+31	ng/l	79,17	28,63	32,86
PCB 52	ng/l	631,4	21,34	39,03
Trübung	FNU	1,49	56,90	62,12
DOC	mg/l	16,75	18,53	35,52
pH	[-]	8,32	0,61	2,93
LF	µS/cm	198,4	3,18	8,31

5.2.4. Phenole

Phenole	Dimension	Mittelwert	Relative Wiederhol- standardabweichung Vr [%]	Relative Vergleichsstandard- abweichung VR [%]
Phenole-TL				
Trübung	FNU	8,79	19,73	71,04
DOC	mg/l	178,9	8,85	13,83
pH	[-]	6,79	1,16	2,29
LF	µS/cm	313,1	3,82	17,54
Phenole-US				
Trübung	FNU	8,40	23,48	118,0
DOC	mg/l	82,86	26,23	26,23
pH	[-]	6,94	0,60	2,08
LF	µS/cm	140,4	5,22	30,58
Phenole-LS				
Trübung	FNU	14,87	10,22	56,72
DOC	mg/l	144,4	6,50	24,74
pH	[-]	6,82	1,54	4,79
LF	µS/cm	158,2	1,71	30,58
Phenole-MS				
Trübung	FNU	3,49	27,68	79,60
DOC	mg/l	85,50	22,22	46,39
pH	[-]	8,06	2,08	11,15
LF	µS/cm	247,5	2,58	20,98

5.3. Mandels Statistiken - Beispiel Trübung



Mandels Statistiken

Mandels h-Statistik und Mandels-k-Statistik stellen Größen für die grafische Vereinbarkeitsprüfung dar. Diese sind sowohl für die Laborbeurteilung hilfreich als auch für die Beschreibung der Variabilität des (vereinheitlichten) Messverfahrens. Zur Untersuchung der Frage, ob zwischen den Mittelwerten der Laboratorien Unterschiede bestehen, wird Mandels h-Statistik herangezogen. Mandels k-Statistik hingegen bewertet die Varianz jedes Labors im Vergleich zu den Varianzen der übrigen Laboratorien.

Die Prüfung der grafischen Darstellung von Mandels h- und Mandels k-Statistik kann zeigen, dass spezielle Laboratorien Ergebnismuster aufweisen, die sich markant von den anderen des Versuchs unterscheiden. Dies zeigt sich durch eine (im Vergleich mit den anderen Laboratorien) durchgängig hohe oder niedrige Streuung und/oder durch extreme (hohe oder niedrige) Mittelwerte.

In der grafischen Darstellung von Mandels-h-Statistik können unterschiedliche Muster erscheinen. Für jedes Labor können sowohl positive als auch negative Werte auftreten. Einzelne Laboratorien können dazu neigen, entweder nur positive oder nur negative Werte zu liefern. Dies ist kein ungewöhnliches Muster, aber es legt die Vermutung nahe, dass eine gemeinsame Ursache für die systematische Abweichungskomponente besteht.

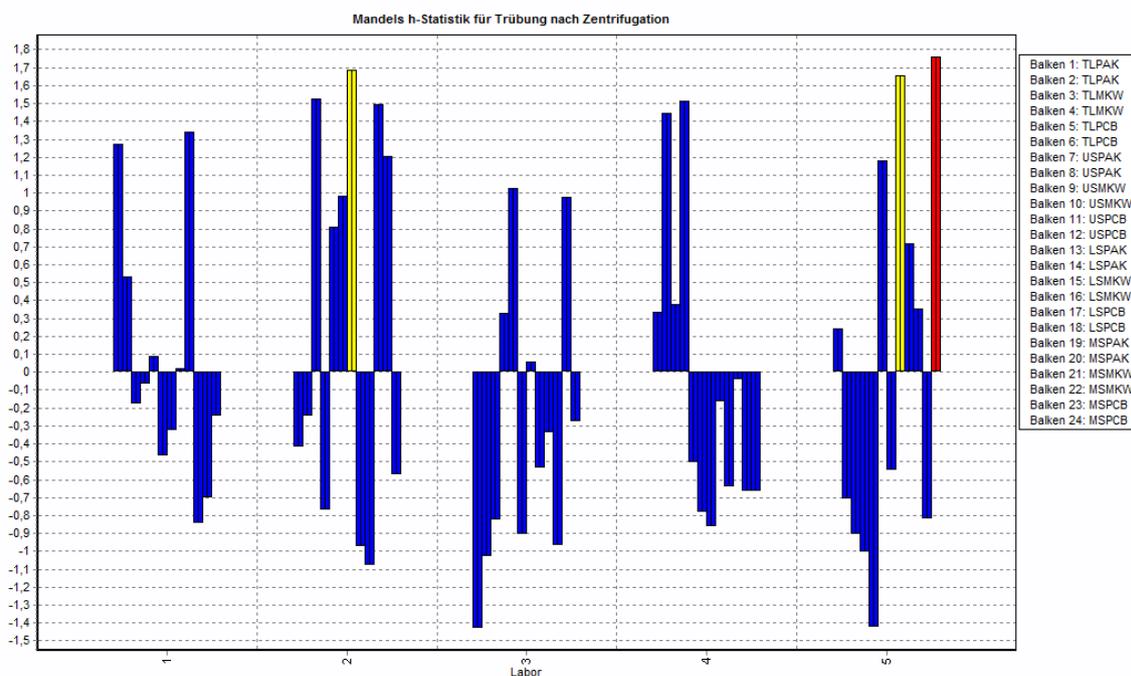
Fällt ein Labor durch auffällig große Mandels-k-Werte auf, so weist dies darauf hin, dass es eine schlechtere Wiederholpräzision hat als die anderen Laboratorien. Aufgrund übertriebener Rundung der Daten oder einer sehr groben Messskala könnte dies bei einem anderen Labor wiederum zu durchweg kleineren Mandels-k-Werten führen.

In den folgenden Abbildungen sind Mandels-h- und Mandels-k-Statistik für jede Labor-Proben-Kombination dargestellt. Die Legende neben dem Diagramm zeigt die Reihenfolge der Balken für jedes Labor, d.h. der erste Eintrag der Legende entspricht dem am weitesten links liegenden Balken eines Labors, während der letzte Legendeneintrag dem ganz rechts liegenden Balken des Labors entspricht.

Werte, die statistisch signifikant von denen der übrigen Laboratorien abweichen, sind farblich gekennzeichnet. Ein roter Balken zeigt einen zum Niveau 1% signifikanten Wert auf, ein gelber Balken steht für einen zum Niveau 5% signifikanten Wert.

Quelle: quo data 2011

5.3.1. Mandels h-Statistik Trübung vor der Druckfiltration



5.3.2. Mandels h-Statistik Trübung nach der Druckfiltration

