

Ringversuch "PAK in Böden 02/2003 "

1. Allgemeiner Teil

Nach 1994 und 1998 ist dieser Ringversuch in 2003 der nunmehr dritte von der BUG Hamburg durchgeführte Ringversuch zum Thema „Polycyclische Aromatische Kohlenwasserstoffe in Böden“. In zwei aus realen Schadensfällen stammenden Bodenproben und einem Extrakt, der im Wesentlichen zur Überprüfung der reinen Messmethoden dienen sollte, war auf die 16 PAK nach EPA zu untersuchen sowie die Summe PAK zu berechnen. Die von den Teilnehmern anzuwendenden Bestimmungsverfahren sollten sich dabei möglichst an den in der BBodSchV beschriebenen Methoden orientieren.

Die Teilnehmerzahl bei diesem Ringversuch belief sich auf 40 Labore; davon gaben zwei Labore keine Daten ab, ein Labor lieferte die Daten verspätet und konnte daher auch nicht in die Bewertung einbezogen werden. Insgesamt wurden die Auswertung daher mit Werten von 37 Teilnehmern durchgeführt.

2. Aus- und Bewertung

Die Messergebnisse wurden mittels robuster Statistik (Huber-Schätzer für den Mittelwert¹, Q-Methode²) ausgewertet. Für die Berechnungen wurde das speziell für Ringversuche entwickelte Auswerteprogramm "PROLAB"* eingesetzt.

Für die Bewertung der Teilnehmer wurden Z_u -Scores³ verwendet. Der Z_u -Score ist ein modifizierter Z-Score, der insbesondere bei großen Vergleichsvariationskoeffizienten (SR rel. >25%) zu einer "gerechteren" Festlegung der Toleranzniveaus führt. Diese sind asymmetrisch zum Gesamtmittelwert angeordnet und bewirken dadurch, dass z. B. Labore mit zu geringen Wiederfindungsraten nicht bevorzugt werden und die untere Toleranzgrenze niemals kleiner Null werden kann. Für die Ermittlung der Toleranzgrenzen wurde $Z=2$ (entsprechend $2 \cdot \text{SR rel.}$) zugrunde gelegt. Um zu verhindern, dass die so ermittelten Toleranzgrenzen für die überprüfte Untersuchungsmethodik zu weit liegen, wurde entsprechend LAWA-AQS-Merkblatt A-3 Nr. 5 für die relative Standardabweichung eine Obergrenze festgelegt (SR rel. **max.:** 50%).

2.1. Bewertungskriterien

Für die Bewertung wurden die folgenden Kriterien herangezogen:

Für eine erfolgreiche Teilnahme müssen

- (1) mindestens 80 % der bewertbaren Parameter-Probe(Niveau)-Kombinationen (d. h. hier 45 von insgesamt 51) eines Labores innerhalb der Toleranzgrenzen liegen und**

*Fa. quodata, Dresden

¹ Huber, Peter J. (1981), Robust Statistics, John Wiley

² Uhlig, S. (1997), Robust estimation of variance components in the 1-way random effect model with maximum breakdown point. Industrial statistics. Ed. Kitsos und Edler. Physica Heidelberg.

³ Uhlig, S. und Henschel, P., Limits of Tolerance and Z-Scores in Ring Tests, Fres. J. Anal. Chem. 358 (1997), 761-766

- (2) mindestens 80 % der bewertbaren Parameter (14 von 17) innerhalb der Toleranzgrenzen ($Z=2$) liegen.
- (3) Weiterhin muss der Parameter Benzo(a)pyren und
- (4) der Parameter Summe PAK erfolgreich bestimmt sein.
(Ein Parameter gilt als erfolgreich, wenn die Ergebnisse von mindestens 2 der 3 zu untersuchenden Proben innerhalb der Toleranzgrenzen liegen.)

Als nicht erfolgreich gelten:

- (1) nicht bestimmte Parameter
- (2) Werte , die mit „kleiner (<) untere Grenze des Arbeitsbereiches“ angegeben werden
- (3) Werte, die aus Untervergaben an ein Fremdlabor resultieren

Darüber hinaus gilt, dass Parameter, deren untere Toleranzgrenze unterhalb der vorgegebenen Bestimmungsgrenzen (hier: Extrakt: BG 0,01 mg/l, Bodenproben: BG 0,03 mg/kg TM) liegen, aus der Bewertung genommen werden.

Dies war bei Probe 3 der Fall, wo insgesamt 6 PAK (Naphthalin, Acenaphthen, Acenaphthylen, Fluoren, Anthracen und Dibenzo(ah)anthracen) aus der Bewertung genommen wurden.

Die in diesem Ringversuch zusätzlich abgefragte **Summe der beiden Kongenere Benzo(b)- und Benzo(k)fluoranthren** wurde nicht bewertet.

Es ist bekannt, dass dieses Komponentenpaar besonders für GC/MS-Anwender schlecht aufzulösen ist; bei größeren Schwierigkeiten seitens des Teilnehmerfeldes hätte daher alternativ die Summenangabe bewertet werden können. Das Problem trat hier jedoch nur bei zwei Teilnehmern auf.

3. Diskussion der Ergebnisse

3.1. Beschreibung und Endkennndaten der Proben

Probe 1

Bei der Probe 1 handelte es sich um ca. 1,5 ml Extrakt in n-Hexan (zu ca. 1% Toluol, Dichlormethan und Pentan).

Für die Herstellung des Extraktes war ein sehr viel höher konzentrierter Toluolextrakt einer realen Altlastenprobe mittels Silicagel und anschließender Elution mit Dichlormethan/n-Pentan von polymeren Matrixbestandteilen befreit und dann mit n-Hexan verdünnt worden.

Um einen Vergleich anstellen zu können, wurden die Kennndaten der Extraktprobe aus dem Ringversuch von 1998 in die Tabelle 1 aufgenommen. Da die Gehalte in vergleichbaren Dimensionen liegen, können die Vergleichsstandardabweichungen gut miteinander verglichen werden. Sie zeigen, dass die Streuung im RV 1998 für das Mittel über 16 Einzelstoffe um 16% (abs.) höher lag. Möglicherweise liegt eine wesentliche Ursache darin, dass ein größerer Anteil der aktuell teilnehmenden Labors sich

stärker an den vorgeschlagenen genormten Messmethoden orientierte (s. Tab. 4); 1998 war der Anteil diverser Hausmethoden höher.

Tabelle 1 : Endkenndaten der Probe 1 (Extrakt)

Parameter	Anzahl Labore	Mittelwerte [mg/l]	SRrel. [%]	Mittelwerte RV 1998 [mg/l]	SRrel. RV 1998 [%]
NAPH	37	0,570	12,9	0,189	37,2
ACN	36	0,059	37,9	0,121*	40,8*
ACY	31	0,118	42,0	0,057*	129*
F	37	0,169	15,8	0,175	37,2
PHE	37	1,080	16,4	1,230	20,0
ANT	37	0,288	17,0	0,319	27,5
FL	37	1,065	10,2	1,390	21,9
PY	37	0,872	17,9	1,000	23,8
BaA	37	0,299	16,5	0,596	28,2
CHR	37	0,314	22,6	0,571	34,4
BbF	35	0,283	19,6	0,432	23,5
BkF	35	0,162	26,1	0,252	28,4
<i>Sum BbF+BkF</i>	37	0,461	23,1		
BaP	37	0,346	19,2	0,481	24,9
IP	37	0,253	21,1	0,276	37,9
DBA	36	0,040	37,8	0,083*	58,1*
BghiP	37	0,259	19,9	0,250	37,0
Summe PAK	37	6,205	14,3	7,420	19,7

*: Unterlegung RV 1998: nicht bewertete Parameter

Trotz der eindeutigen Verbesserungen gegenüber 1998 zeigen die Werte, dass weiterhin bei der schwierigen Stoffgruppe PAK von einem „analytischen Grundfehler“ von eher 20% ausgegangen werden muss, zumal hier probenvorbereitende Schritte keine wesentliche Relevanz hatten. Besonders bemerkenswert ist dessen Abhängigkeit von der Konzentration. Zwangsläufig fallen demnach die Bestimmungen der Substanzen mit den kleinsten Gehalten ACN, ACY und DBA, genau wie in den früheren Ringversuchen, mit Streuungen von 38-42 % besonders ungünstig aus. Möglicherweise überschätzen zahlreiche Teilnehmer ihre Bestimmungsgrenzen bezüglich der Untersuchung von matrixbehafteten Lösungen. Dies könnte dann bedeuten, dass der Robustheit der Kalibrierungen oft nicht genug Beachtung geschenkt wird.

Auf die Summe nach EPA haben die o. g. Komponenten allerdings meist nur einen kleinen Einfluss. Daher ist verständlich, dass die Streubreite für die Rechengröße moderater ausfällt.

Probe 2:

Bei der Probe 2 handelte es sich um belastetes, sandig-lehmiges Bodenmaterial aus einer Baumaßnahme im Zusammenhang mit verbessertem Hochwasserschutz im Hamburger Hafen.

Das zunächst luftgetrocknete Material wurde auf <1 mm gesiebt. Die gewonnene Grobfraktion wurde an einer Planetkugelmühle pulverisiert und der Siebfraktion untergemischt. Nach guter Homogenisie-

rung mit Hilfe einer Teigknetmaschine wurden entsprechend dem cross-riffling-Schema durch Teilmengenerstellung am Riffelteiler und anschließender Kreuzung am Rotationsprobenteiler die versandten Einzelproben gewonnen. Aufgrund dieses Schemas wurde gewährleistet, dass alle Gläser die gleiche PAK-Menge enthielten. Die Überprüfung des Inhaltes von 5 Gläsern erbrachte durchgehend eine Wiederholstandardabweichung von <10%.

Bei den möglicherweise partikulär-gebundenen PAK ist bekannterweise besonders darauf zu achten, dass eine repräsentative Probenentnahme für die Extraktion vorgenommen wird. Im Probenbegleitschreiben war auf mögliche Schüttungseffekte im Einzelglas deshalb nochmals explizit hingewiesen worden. Von einer sachgerechten Teilprobenahme in den Laboratorien muss daher an dieser Stelle ausgegangen werden.

Der Trockenrückstand der Probe sollte nach DIN EN 12880 S 2a von den Teilnehmern bestimmt werden. Er wurde zur Berechnung des Endergebnisses zwar benötigt, hatte in den vorliegenden Fällen hohen Trocknungsgrades jedoch nur untergeordnete Relevanz. Er beträgt für Probe 2 nach PROLAB-Auswertung $95,8 \pm 0,5$ % (abs.). Der Glühverlust beträgt nach eigener Untersuchung 3,8 %.

Tabelle 2: Endkennndaten der Probe 2 (Bodenprobe 1)

Parameter	Anzahl Labore	Mittelwerte [mg/kg TM]	SRrel. [%]	Abweichung gegenüber SRrel. Extrakt [%]
NAPH	34	0,204	63,1	+50,2
ACN	35	0,187	52,2	+14,3
ACY	24	0,188	44,3	+2,3
F	35	0,192	42,8	+27,0
PHE	36	2,497	28,2	+11,8
ANT	36	0,501	44,3	+27,3
FL	36	5,262	30,6	+20,4
PY	36	4,396	28,2	+10,3
BaA	36	2,341	35,9	+19,4
CHR	36	2,465	33,2	+10,6
BbF	34	2,552	36,4	+16,8
BkF	34	1,426	36,9	+10,8
<i>Sum BbF+BkF</i>	36	4,153	35,3	+12,2
BaP	36	2,484	32,2	+13,0
IP	35	1,869	34,3	+13,2
DBA	36	0,394	46,2	+8,4
BghiP	35	1,799	32,4	+12,5
Summe PAK	36	28,041	29,1	+14,8

In dieser mittelhoch-belasteten Bodenprobe liegen die Streuungen mit zumeist 30-40% deutlich über denen des Extraktes und machen damit einmal mehr prinzipielle Schwierigkeiten der PAK-Analytik deutlich. Es erscheint naheliegend, dass die unterschiedlichen probenvorbereitenden Schritte für dieses heterogen Bild verantwortlich gemacht werden können (Kap. 3.2.3.). Besonders auffällig ist in diesem Zusammenhang die Gruppe der leichtflüchtigen PAK. Hier kommt vermutlich zusätzlich, ähn-

lich wie beim Extrakt (Probe 1), der ungünstige Konzentrationseffekt zum Tragen. Naphthalin, das hier, anders als im Extrakt, nur mit geringem Gehalt enthalten war, ist mit SRrel = 63 % besonders kritisch zu bewerten. Dieser Parameter wird vielleicht auch von denjenigen Teilnehmer, die ihren Messextrakt zusätzlich aufkonzentrierten, nicht befriedigend beherrscht.

Probe 3

Bei Probe 3 handelt es sich um eine luftgetrocknete und auf 1 mm gesiebte komposthaltige Probe aus einem Boden-Recyclingbetrieb. Diese wurde analog zur Probe 2 homogenisiert und geteilt.

Ihr Trockenrückstand beträgt nach PROLAB-Auswertung 97,4% \pm 0,6 % (abs.). Der Glühverlust beträgt nach eigener Untersuchung 11,9%.

Die Probe ist eher gering belastet. Die Gehalte liegen im Bereich urbaner Hintergrundkonzentrationen. Es sollte hierbei getestet werden, ob besondere Schwierigkeiten bei niedrigen Gehalten und bei Vorliegen einer organischen Matrix (Stichwort Blumenerde) zu verzeichnen sind.

Tabelle 3: Endkenndaten Probe 3 (Bodenprobe 2)

Parameter	Anzahl Labore	Mittelwerte [mg/kg TM]	SRrel. [%]	Abweichung gegenüber SRrel. Probe 2 [%]
NAPH*	32	0,060	43,9	-19,2
ACN*	31	0,044	52,6	0,4
ACY*	23	0,050	51,7	7,4
F*	34	0,048	41,8	-1,0
PHE	37	0,346	38,3	10,1
ANT*	37	0,081	43,7	-0,6
FL	37	0,746	28,6	-2,0
PY	37	0,618	32,3	4,1
BaA	37	0,385	33,5	-2,4
CHR	37	0,472	32,9	-0,3
BbF	35	0,511	29,1	-7,3
BkF	35	0,246	31,8	-5,1
<i>Sum BbF+BkF</i>	37	0,791	29,5	-5,8
BaP	37	0,430	30,5	-1,7
IP	36	0,332	33,5	-0,8
DBA*	37	0,086	46,3	0,1
BghiP	37	0,322	34,5	2,1
Summe PAK	37	4,826	27,4	-1,7

*: Unterlegung: nicht bewertete Parameter, da untere Toleranzgrenze < als vorgegebene Bestimmungsgrenze

Auch in dieser Probe ist die durchschnittliche Streuung als unbefriedigend hoch zu bezeichnen und liegt stets signifikant über den Werten des Extraktes, so dass auch hier die probenvorbereitenden Schritte problematisiert werden müssen. Im Vergleich mit der höher belasteten Bodenprobe 2 war allerdings häufiger eine etwas geringere Streuung zu verzeichnen. Für die Gruppe der leichterflüchtigen PAK sowie den mit niedrigerem Gehalt vertretenden Einzelstoffe ANT und DBA war die Streuung besonders hoch.

3.2. Die verwendeten Untersuchungsverfahren

3.2.1. Die Methoden nach BBodSchV

In der folgenden Tabelle sind die Norm- und Regelwerkmethoden aufgeführt, mit deren Hilfe den Empfehlungen nach BBodSchV nachgekommen werden kann. Eine Anlehnung an eine dieser Methoden, insbesondere Methode 1, wurden für diesen Ringversuch ausdrücklich empfohlen.

Tabelle 4: Methodenübersicht (BBodSchV)

	Methode	Extraktionsmittel	Extraktionsmethode	clean up	Messmethode
1	LUA-NRW-Merkblatt Nr.1, 1994	Toluol	Soxhlet	fakultativ: Kieselgel, Florisil oder AIOx	GC/MS
2	LUA-NRW-Merkblatt Nr.1, 1994	THF oder Acetonitril	Ultraschall	fakultativ: Kieselgel mit Benzosulfonsäure modifiziert	HPLC/UV/F
3	DIN ISO 13877 2000 (Variante für niedrige Gehalte)	Aceton/Petrolether (2+1)*	Schütteln	AIOx (11% H ₂ O)	HPLC/UV/F
4	DIN ISO 13877 2000 (Variante für höhere Gehalte)	Toluol**	Soxhlet	k.A.	HPLC/UV/F
5	LfU Hessen-Handbuch Altlasten, 1998 oder VDLUFA Methodenbuch VII, 1998	Wasser/Aceton/Petrolether/NaCl	Schütteln	fakultativ: Kieselgel (5 % H ₂ O)	HPLC/UV/F GC/MS

* In E DIN ISO 13877 1998 ist das Aceton/PE-Verhältnis nicht eindeutig festgelegt

** In E DIN ISO 13877 1998 wird auch Hexan, Cyclohexan oder Acetonitril als Variante benannt

Von den 37 Teilnehmern wendeten 11 im Prinzip die Methode 1 an, bei weiteren 11 Teilnehmern war die Vorgehensweise stärker an Methode 2 orientiert. Die Methoden unter Zeile 5 wurden in diesem Ringversuch nicht angewendet.

Insgesamt wurden häufig Varianten und Mischungen der o.g. Normmethoden angewendet. Insbesondere für das cleanup, für die in den Normen nicht eindeutig geregelte Dauer der Extraktion und für das Einwaage/Extraktionsvolumen-Verhältnis liegt eine große Bandbreite vor.

Die einzelnen Methoden sind mit ihren wichtigsten Merkmalen in der nachfolgenden Tabelle 5 aufgelistet.

3.2.2. Vergleich der Messverfahren

Tabelle 5: Übersicht der Verfahren

Lab. Nr.	Messverfahren/ Detektor	Extrakt. Art	Lösungs- mittel	Dauer [h]	Verhältnis: V/E [ml/g]	Auf- konz.?	clean-up	Kalibrier- typ	int.Std. (d-PAK); Anzahl; Zugabe
1	HPLC/F/UV	Sox	Tol	16	E = 10g V: k.A	j	Aminopropyl- Octadecyl	ex	6
2	GC/MS	Sox	Tol	4	13	j	AlOx	in	5 ; vor cleanup
3	GC/FID	Sox	CH	3	12	j	SiOH	ex	k.A.
4	GC/MS	Sox	Tol	6	0,4-1	j	nein	in	5; nach Extr.
5	GC/MS	Sox	Tol	8	5	j	SiOH	in	9; vor cleanup
6	GC/MS	US/MW	CH/Ac 4:1	0,25	k.A.	n	k.A.	ex/in	2; v. Extr.
7	HPLC/F/UV	Sch	ACN	0,5	2	n	n	ex	6
8a	HPLC/F/DAD	ASE	Tol	0,5	12-7	j	SiOH	ex	6-Me-CHRY
8b	HPLC/F	US	THF	1	3-2	n	n	ex	6-Me-CHRY
9	HPLC/F/DAD	US	ACN	1	1	n	Chroma- bond SA	ex	5
10	GC/MS	Sox	Tol	4	16	j	SiOH	ex/in	6; n. Extr.
11	GC/MS	Sox	Tol	80 Cycl.	25	j	Florisil/SiOH	in	2; vor Extr.
13	GC/MS	Sox	Hx/Ac 2:1	6	E = 20g V: k.A	k.A.	SiOH	ex/in	1; vor Extr.
14	GC/MS	Sox	Tol	8	5	j	SiOH	in	9; nach Extr.
15	HPLC/F/DAD	US	Hx/Ac 1:1	1	17-10	j	n	ex	5
16	HPLC/F (GC/MS f. ACY)	Sch	Ac/PE	16	70	j	GPC/SiOH	ex	k.A.
17	HPLC/DAD/F	US	THF	1	1,25	n	Na-Sulfat	ex	5
18	HPLC/F/DAD	US	CH/ eth. KOH	2	2	j	n	ex	6
19	HPLC/F/DAD	US+Sch	THF	1,5	E = 10g V: k.A	n	n	ex	1
20	GC/MS	US	Ac	0,5	2-5	n	n	in	5; vor Extr.
21	HPLC/F n TVO alt; restl. GC/MS	Sox	n-Hx	10	5	n	n	ex	1
22	HPLC/F/DAD	ASE	Meth.	k.A.	6	n	k.A.	ex	k.A.
23	HPLC/F Extrakt : GC/MS	ASE	Meth.	0,64	4	n	n	ex/in	4; vor Mess.
24	HPLC/F/DAD	Sch	Ac/CH	1	10	j	n	ex	5
25	GC/MS	Sox	Tol	10	20-10	n	n	in	5 ; vor Extr.
26	GC/MS	Sox	Tol	4	5	k.A.	C18	in	4; vor Extr.
27	HPLC/F	ASE	ACN	0,2	8-10	n	n	ex	5
28	HPLC/F	k.A.	THF	1	2	n	n	ex	k.A.
29	HPLC/F/DAD	US	THF	1	2-1	n	n	ex	7
30	HPLC/UV/F	US	ACN	k.A.	2	n	n	ex	7
31	HPLC/F/DAD	US	ACN	1	2	n	n	ex	10
32	GC/MS	Sox	Tol	15	17	j	SiOH	ex/in	3; vor Extr.
33	GC/MS	ASE	Hx/Ac CH/Tol	0,2	1	j	bas. AlOx	in	4; vor Mess.
34	GC/MS	Sch	Ac/Hp	2	E = 5g V: k.A	j	n	ex	4
35	GC/MS	US	Pnt/DCM (1:1)	0,5	2	n	SiOH	in	ja, vor der Extr.
36	HPLC/F/DAD	US	THF	1	2	n	Chromabond	ex	7
37	GC/MS	MW	Tol	0,25	5	j	SiOH	ex/in	5, vor Extr.
38	GC/MS	Sox	Tol	6	67-20	j	k.A.	ex	7

Die 18 **HPLC**-Teilnehmer verwendeten zum größten Teil eine Kopplung aus Fluoreszenz- und Diodearray-Detektor, in drei Fällen wurde die Fluoreszenzmessung mit einfacher UV-Methode gekoppelt. In vier Fällen wurde nur die Fluoreszenz-Methode angewendet. Deshalb konnten drei dieser Teilnehmer ACY nicht bestimmen; ein Labor wendet hierfür speziell eine GC/MS-Messung an. Als Laufmittelgradient wurden in der Regel wässrige Systeme mit Acetonitril verwendet. In einzelnen Fällen wurde zusätzlich oder stattdessen Methanol angewandt. Als chromatographische Trennsäule

dienten ausschließlich RP18 oder ähnliche modifizierte Phasen. Die Säulen wurden meist geringfügig thermostatisiert. Die Ergebnisse wurden stets durch externe Kalibration ermittelt. Bei einem Teilnehmer, der die Normmethoden 2 und 3 (Tab. 4) als Vergleich anwendete, setzte zusätzlich 6-Methylchrysen als Kontrollstandard zu.

16 der Teilnehmer verwendeten **GC/MS**-Systeme, vermutlich wie marktüblich überwiegend mit Quadrupol-Selektion. Die Detektion zur Auswertung erfolgte in der Regel über Massenfragmentogramme (z.B. SIM-Technik). Angaben zur Absicherung wurden von fast allen Teilnehmern nicht näher beschrieben.

Die verwendeten chromatographischen Systeme sind oft sehr ähnlich. Als Trennsäulen wurden meistens unpolare Filmbelegungen wie z.B. 5% Phe-Me-Siloxan gewählt. Die Extraktaufgabe erfolgte bei den meisten Teilnehmern splitless und bei hoher Temperatur. Einige verwendeten zusätzlich Kaltaufgabesysteme, in wenigen Fällen wurde eine split-Methode bevorzugt. Die Trennung der PAK erfolgte bei allen Anwendern über eine langsame Ofenrampe bis meist über 300°C.

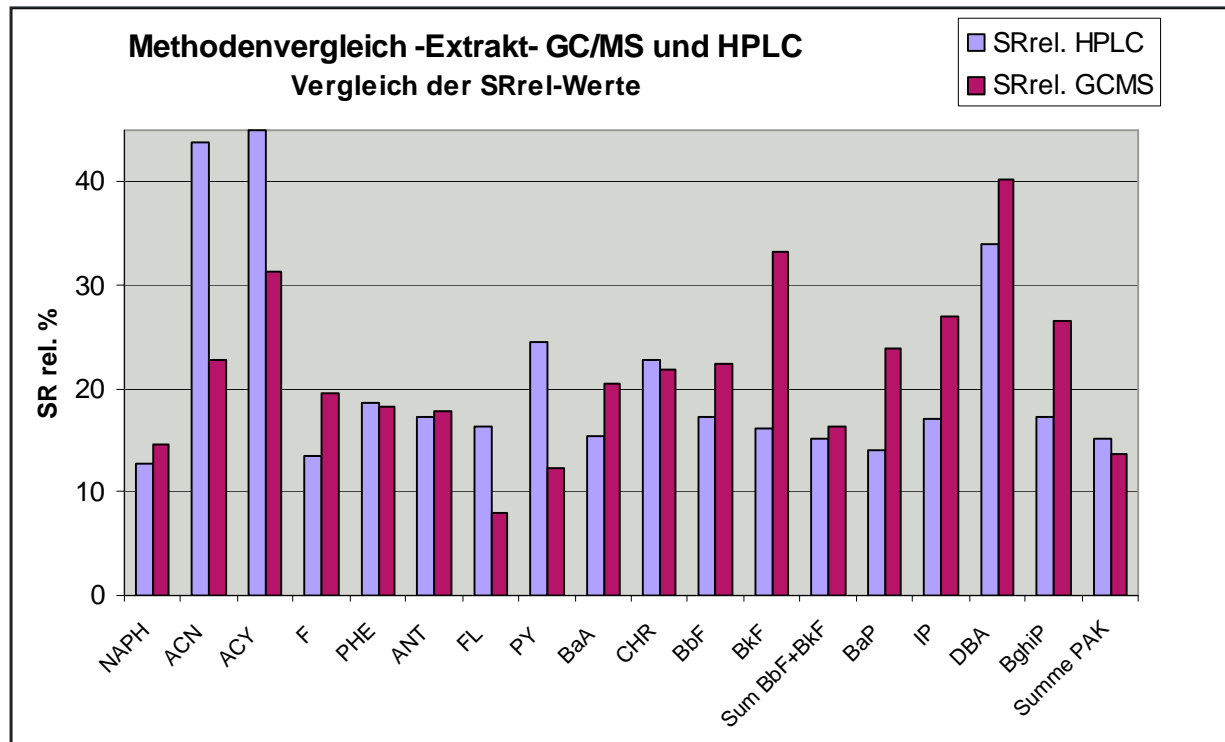
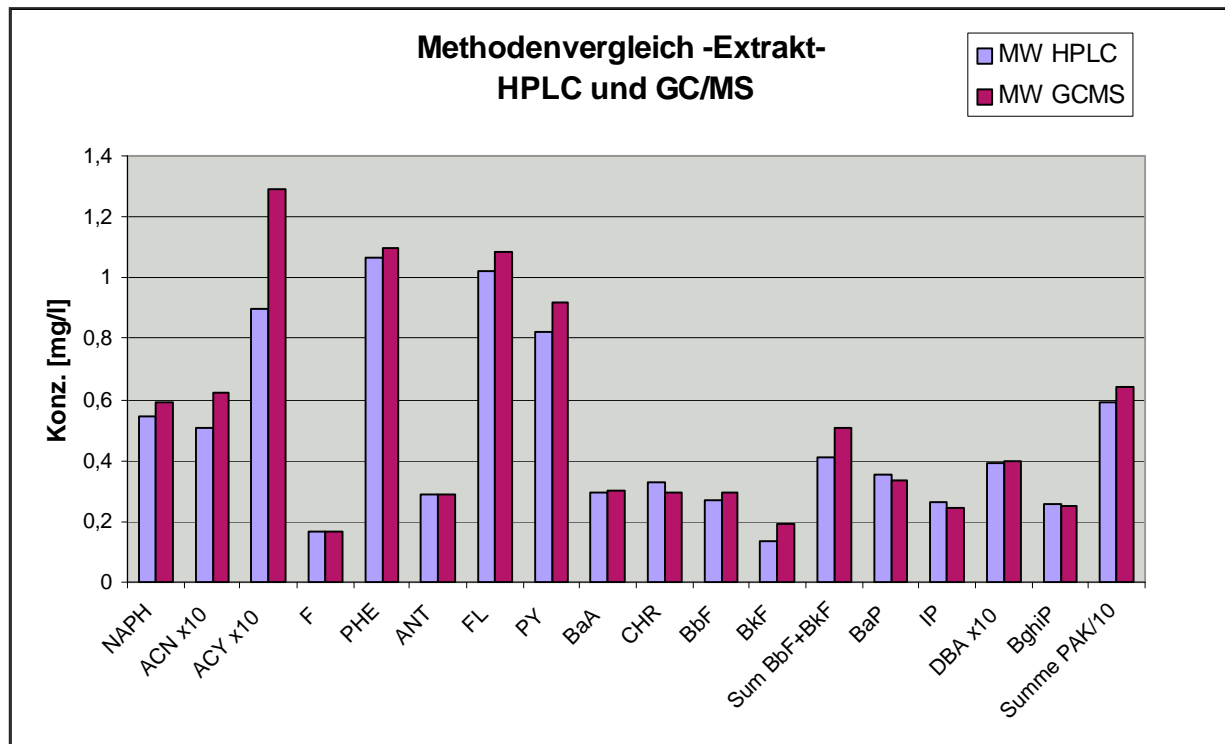
Zur Kalibration wurden in fast allen Fällen deuterierte PAK in unterschiedlicher Anzahl zugesetzt.

9 Teilnehmer setzten die internen Standards bereits zu Extraktion zu und haben damit die Möglichkeit einer Wiederfindungskontrolle über das Gesamtverfahren. 6 Labors gaben an, die deuterierten Standards vor clean-up oder erst zur Messung zuzusetzen. Die anderen Labore machten keine weiteren Angaben.

Gesondert erwähnt werden muss das GC/FID-Verfahren eines Teilnehmers. Der FID wird in den einschlägigen Normen mehrheitlich abgelehnt. Lediglich im VDLUFA-Handbuch findet dieser Detektor noch gleichwertig Erwähnung. Zu bedenken ist allerdings, dass hier eher auf die Untersuchung wenig belasteter Ackerböden abgezielt wird. Der Teilnehmer müsste bei den vielfach belasteten Altlasten zumindest zur Peakcharakterisierung mehrere Säulen einsetzen.

Zum **Vergleich von HPLC und GC/MS** wurden für 19 GC- und 18 HPLC-Teilnehmer für den im Prinzip messfertigen Extrakt (Probe 1) getrennte statistische Auswertungen durchgeführt. Die Gegenüberstellung der Mittelwerte und der Vergleichsvariationskoeffizienten kann den folgenden Abbildungen entnommen werden.

Abb. 1 und 2



Tab. 6: Getrennte Auswertung der beiden Messverfahren HPLC u. GC/MS für den Extrakt

Parameter	Mittelwerte - HPLC - [mg/kg TM]	SRrel. [%]	Mittelwerte - GC/MS - [mg/kg TM]	SRrel. [%]
NAPH	0,55	12,7	0,59	14,7
ACN	0,051	43,9	0,062	22,8
ACY	0,090	45,0	0,13	31,4
F	0,17	13,4	0,17	19,5
PHE	1,06	18,7	1,10	18,2
ANT	0,29	17,2	0,29	17,9
FL	1,02	16,3	1,09	8,0
PY	0,82	24,5	0,92	12,3
BaA	0,30	15,4	0,30	20,6
CHR	0,33	22,7	0,30	21,9
BbF	0,27	17,3	0,30	22,5
BkF	0,14	16,2	0,19	33,3
<i>Sum BbF+BkF</i>	0,41	15,2	0,51	16,4
BaP	0,36	14,0	0,33	23,9
IP	0,26	17,0	0,25	27,0
DBA	0,039	33,9	0,40	40,3
BghiP	0,26	17,2	0,25	26,6
Summe PAK	5,89	15,2	6,41	13,7

Die Betrachtung der beiden Gruppierungen zeigt, dass meist etwas höhere Gehalte bei den GC/MS-Anwendern quantifiziert wurde. So beträgt der Unterschied für die Summe ca. 8%. Dies ist allerdings, angesichts der Standardabweichungen ein eher wenig signifikanter Effekt.

Dagegen weisen die relativen Vergleichsstandardabweichungen eine oft gut erkennbare bessere Vergleichbarkeit zwischen den Ergebnissen der schwererflüchtigen PAK von HPLC-Anwendern auf. In der Gruppe der kleineren PAK liegt dagegen ein eher umgekehrter Effekt vor. In Anbetracht der Tatsache, dass nach unserer Methodenabfrage 11 HPLC-Teilnehmer den von uns gelieferten Extrakt umgelöst haben, die GC-Absolventen den Extrakt dagegen mehrheitlich direkt weiterverarbeiten konnten, erscheint dieses Resultat nicht besonders überraschend und deckt sich im Prinzip mit den Beobachtungen im Ringversuch 1998. Zusätzlich könnten möglicherweise gerade diese PAK durch alkylierte PAK gestört sein, ein oft diskutiertes Selektivitätsproblem bei der Fluoreszenzdetektion. Bei höheren PAK kommen solche Probleme eher bei der GC/MS zum Tragen. Bekanntestes Beispiel ist die oft auf unpolaren Säulen vorliegende schlechte Auflösung von BbF und BkF. In realen Extrakten liegt oftmals zusätzlich ein gehöriger Anteil des „nicht-EPA“-PAK BjF dazwischen bzw. zu nah am BkF. Hierzu passt die auffällige und fasst doppelt so große „GC/MS“-Standardabweichung für BkF gegenüber derjenigen der HPLC-Anwender. Ähnliches könnte für BaA, gestört durch Triphenylen bzw. bei weiteren PAK im Retentionszeitbereich von DBA und BghiP diskutiert werden. In alle Fällen ist der unmittelbare Nachweis einer solchen Störung aufgrund der jeweils großen Spektrenähnlichkeit kaum möglich.

Die prinzipielle Präzisionsdifferenz könnten zum Anderen jedoch auch auf die Extraktvorbereitung bei den GC/MS-Anwendern zurückzuführen sein, die diesem meistens in einem zusätzlichen Verfahrensschritt deuterierte Standards zuaddierten.

3.2.3. Die probenvorbereitenden Schritte

Die Proben 2 und 3 waren gut vorgetrocknet und rieselfähig und konnten daher im Prinzip ohne weitere Vorbehandlung extrahiert werden.

Die typischen Einwaagen lagen zumeist im Bereich 5-10 g. In einigen Fällen wurden 2-3 g, maximal 25 g eingewogen. Heterogener war die Menge des zugesetzten Lösungsmittels, so dass das Verhältnis V/E stark schwankte und zwischen 0,4 und 70 lag.

19 Teilnehmer behandelten zur **Extraktion** die Bodenproben thermisch, 14 davon durch mehrstündige Soxhlet-Extraktionen (Schwankung zwischen 4 und 16 h), 5 Teilnehmer verwendeten eine ASE-Apparatur mit in jedem Fall gutem Erfolg.

13 Teilnehmer wendeten mehrheitlich Ultraschallverfahren an, 5 weitere benutzten Schüttelvarianten. In zwei Fällen kam ein Mikrowellenverfahren zum Einsatz. Die Extraktionszeiten waren zumeist erheblich kürzer.

Wiederum besonderes Augenmerk wurde in diesem Ringversuch auf die Rolle der verwendeten **Extraktionsmittel** gelegt. Im vorliegenden Ringversuch haben 14 der Teilnehmer mit Toluol extrahiert. 6 Teilnehmer verwendeten THF, in 5 Fällen wurde Acetonitril verwendet.

Ein einzelner Teilnehmer verwendete ausschließlich Aceton; 6 Labore benutzten acetonhaltige Mischungen mit Hexan, Cyclohexan oder Heptan, allerdings in unterschiedlichen Mischungsverhältnissen. 2 Teilnehmer verwendeten ausschließlich die o. g. Kohlenwasserstoffe. Ein weiteres Labor schloss die Proben zusätzlich mit KOH auf. Zu erwähnen sind zwei Methanol-Anwender, die dieses in der ASE anwendeten. Ein (nicht-erfolgreicher) Teilnehmer benutzte ein Pentan-Dichlormethan-Gemisch.

Ein unmittelbarer **Vergleich der unterschiedlichen Extraktionsverfahren** ist gleichzeitig gekoppelt an einen Vergleich der in Tab. 4 aufgeführten „Norm“-Verfahren. Bis auf wenige Ausnahmen ist die Anwendung von Toluol stets an eine Soxhlet-Extraktion und an die Bestimmung mit GC/MS gekoppelt gewesen. THF oder Acetonitril war ausschließlich an die Verwendung Ultraschall- oder Schüttelbehandlungen gebunden, wobei mit HPLC-Verfahren gemessen wurde. Hier sind also in den wichtigsten Merkmalen die Verfahren 1 und 2 (LUA Merkblatt Nr.1) verwendet worden. Aus diesem Grund wurde eine methodenspezifische Auswertung dieser beiden Kollektive durchgeführt.

Das dritte Kollektiv enthielt die wenigen Anwender von Aceton und Aceton/Alkan-Mischungen, die insbesondere durch die unterschiedlichen Mischungsverhältnisse erheblich weniger Konformität zur Norm aufwiesen, jedoch in erster Linie an die DIN ISO 13877 (Methode 3, Tabelle 4) angelehnt waren.

Tab. 7: Methodenspezifischer Vergleich der Einzelwerte für Probe 2 (Bodenprobe 1)

Parameter	MW- Meth.1: „GC/MS- Toluol“ [mg/kg TM]	SRrel. [%]	MW- Meth. 2: „HPLC- ACN/THF“ [mg/kg TM]	SRrel. [%]	MW- Meth. 3: „Aceton- haltig“ [mg/kg TM]	SRrel. [%]
NAPH	0,24	56,3	0,27	80,8	0,18	67,5
ACN	0,22	29,0	0,17	62,3	0,17	59,0
ACY	0,23	28,6	n.a.		0,21	42,7
F	0,24	29,6	0,19	43,5	0,19	33,1
PHE	2,87	29,7	2,53	20,0	2,37	20,6
ANT	0,58	22,3	0,55	50,8	0,50	30,1
FL	6,00	24,1	5,27	8,9	5,09	22,7
PY	4,99	21,5	4,28	18,4	4,22	30,4
BaA	2,76	25,3	2,14	14,0	2,41	38,1
CHR	2,82	24,4	2,29	31,0	2,62	31,3
BbF	3,26	26,4	2,34	27,1	2,55	31,4
BkF	1,63	22,5	1,18	24,4	1,69	50,0
<i>Sum BbF+BkF</i>	5,25	20,9	3,51	20,1	4,43	38,9
BaP	2,96	18,2	2,32	29,2	2,41	33,3
IP	2,08	11,3	1,83	33,6	1,93	44,2
DBA	0,54	22,4	0,32	26,9	0,41	56,4
BghiP	2,06	26,4	1,76	35,9	1,69	39,3
Summe PAK	34,0	17,4	27,2	22,0	28,8	31,9

Tab. 8: Methodenspezifischer Vergleich der Einzelwerte für Probe 3 (Bodenprobe 2)

Parameter	MW- Meth.1: „GC/MS- Toluol“ [mg/kg TM]	SRrel. [%]	MW- Meth. 2: „HPLC- ACN/THF“ [mg/kg TM]	SRrel. [%]	MW- Meth. 3: „Aceton- haltig“ [mg/kg TM]	SRrel. [%]
NAPH	0,087	59,1	0,056	39,5	0,032	64,2
ACN	0,048	27,5	0,031	71,2	0,028	62,4
ACY	0,059	42,6	n.a.		0,035	17,2
F	0,060	33,5	0,037	28,7	0,045	62,2
PHE	0,40	23,2	0,30	41,4	0,31	50,8
ANT	0,11	44,4	0,06	41,8	0,08	42,2
FL	0,83	32,6	0,68	29,1	0,68	41,7
PY	0,69	22,5	0,56	19,4	0,53	47,2
BaA	0,46	25,7	0,33	12,6	0,36	41,4
CHR	0,53	20,8	0,38	23,8	0,43	26,7
BbF	0,65	27,8	0,43	10,2	0,45	43,4
BkF	0,30	29,7	0,19	10,2	0,32	74,1
<i>Sum BbF+BkF</i>	0,97	23,3	0,62	9,8	0,78	28,8
BaP	0,47	19,4	0,38	17,6	0,36	29,3
IP	0,38	34,1	0,32	16,6	0,32	45,4
DBA	0,088	26,5	0,067	30,8	0,084	46,2
BghiP	0,36	30,7	0,29	21,5	0,32	47,2
Summe PAK	5,65	24,7	4,10	16,9	4,41	37,1

Abb. 3 und 4

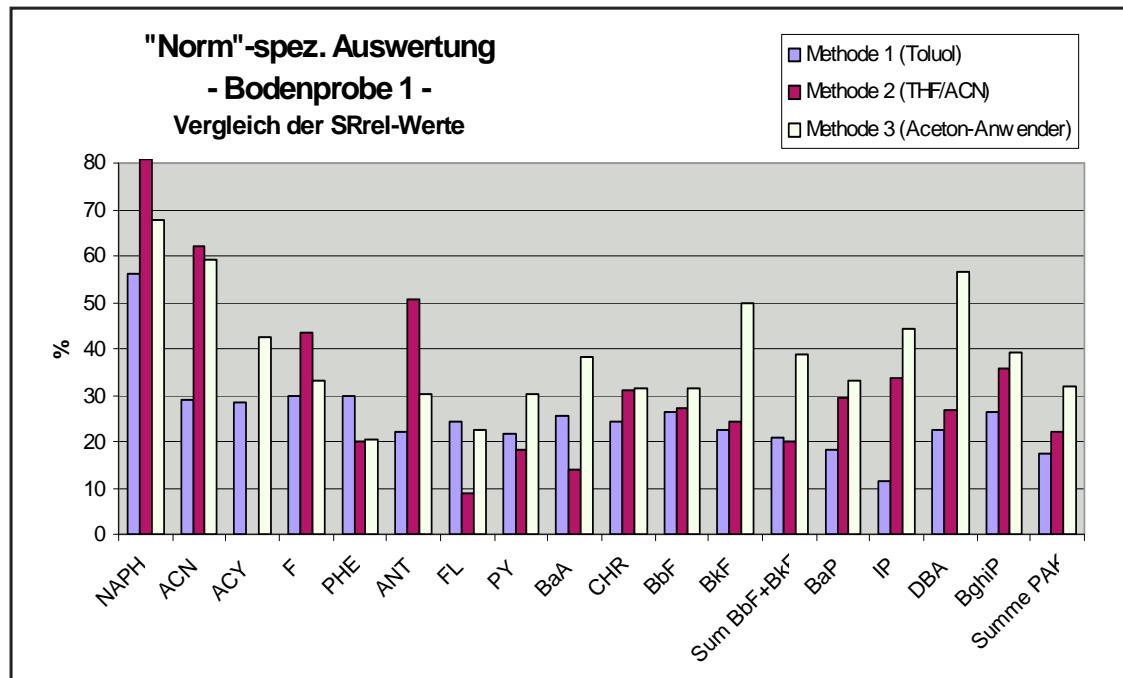
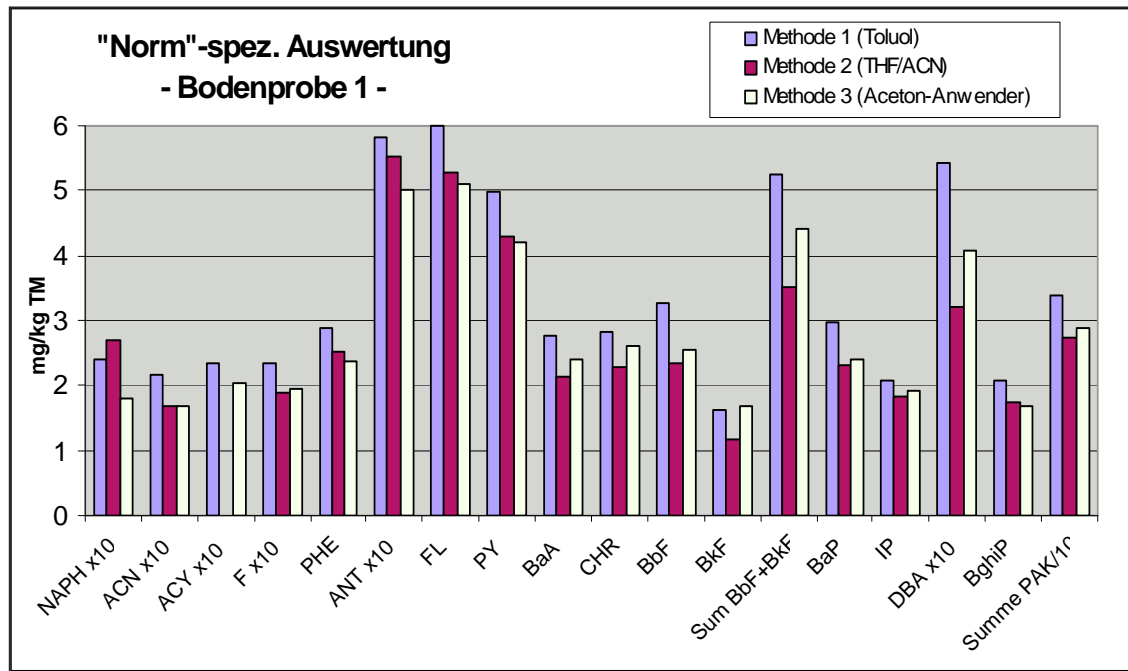
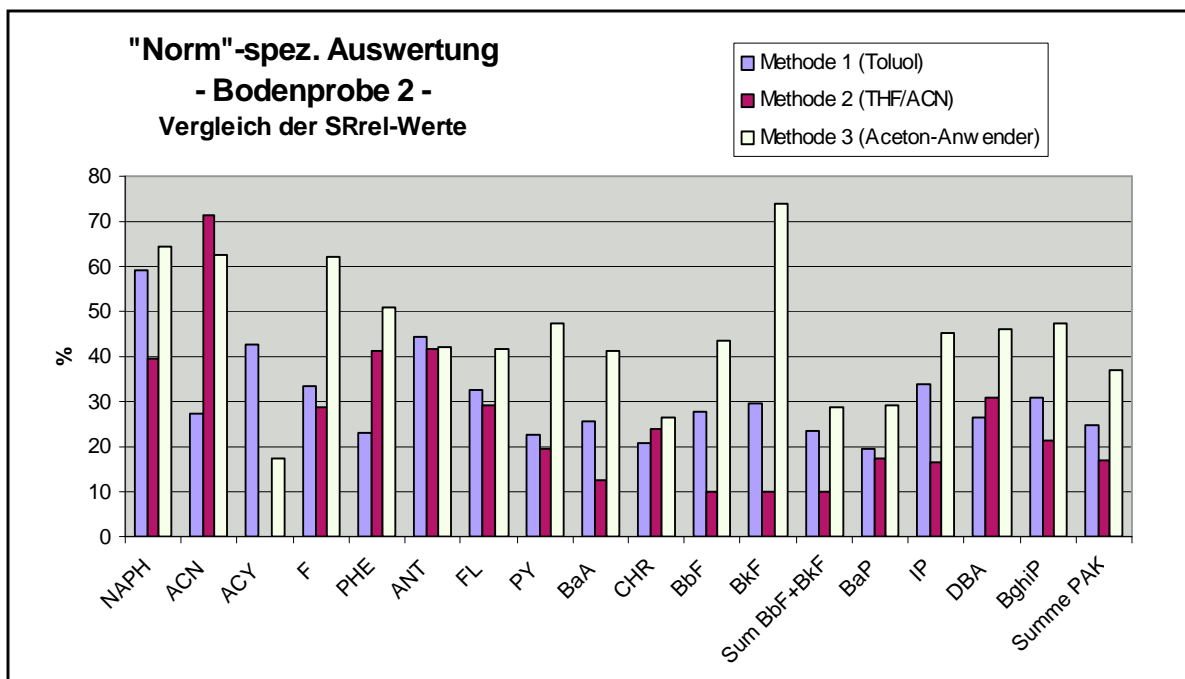
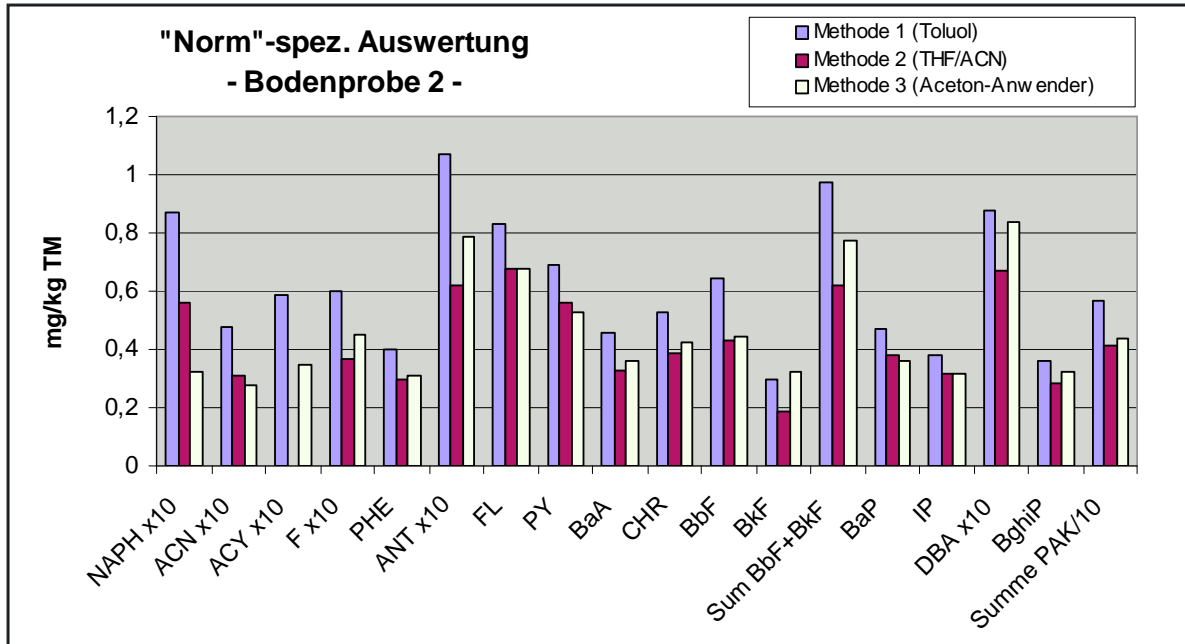


Abb. 5 und 6



Anhand der „Norm“-spezifischen Auswertung (Abbildungen 3 und 6) ist gut zu erkennen, dass in beiden Fällen ein durchschnittlich, signifikant höherer Gehalt mit der Methode 1 (Toluol, GC/MS) gefunden wurde. Bei der Bodenprobe 1 liegt beispielsweise die Summe nach EPA für die HPLC-THF- (Methode 2) oder Acetonitril-Anwender etwa 20 % niedriger. Für die Bodenprobe 2 beträgt diese Differenz sogar 27 %.

Der Unterschied erstreckt sich in dieser Größenordnung fast ausnahmslos über alle Einzelstoffe, auch unabhängig von der Konzentration, und ist damit erheblich größer als die Differenz GC/MS-HPLC für

die Extraktprobe (Kap. 3.2.2). Der Unterschied ist daher primär in unterschiedlichen Extraktionsausbeuten zu suchen. Für die Gruppe der Acetonanwender (Methode 3) wurden zwar für die schwereren

PAK etwas höhere Werte gefunden als mit THF oder Acetonitril, aber auch hier lagen die Mittelwerte in keinem Fall über denen der Toluolanwender.

Für den Vergleich der relativen Vergleichsstandardabweichungen SR_{rel.} korrelierten die Werte in etwa mit denen aus der Betrachtung der beiden Messverfahren (Abb. 2). Im Durchschnitt zeigte sich das Verfahren 2 als das präzisere, jedoch schwerpunktmäßig für die schwereren PAK. Hier wiegen möglicherweise Effekte der höheren Selektivität und Messempfindlichkeit des Fluoreszenzverfahrens stärker als die schwächere Extraktionswiederfindung bei Anwendung niedrigerer Temperaturen und weniger affinen Lösungsmitteln als Toluol. Im Vergleich zu beiden Methoden erscheinen dagegen die Ergebnisstreuungen der Acetonanwender noch erheblich ungünstiger. Hier ist allerdings wie in Kap. 3.2.2. darauf zu verweisen, dass die Labore dieses Kollektives in weit geringerem Maße an der Normvorschrift DIN ISO 13877 orientiert waren (z. B. unterschiedliche Anteile Aceton zu Kohlenwasserstoff-Lösemitteln).

Zusammenfassend kann daher festgestellt werden, dass die Ursachen der gefundenen, methodischen Unterschiede insgesamt komplex und multivariabel zu sein scheinen. In die Betrachtungen sind darüber hinaus die **extraktvorbereitenden Schritte** mit einzubeziehen. Ob und welches Aufkonzentrierungsverfahren verwendet wurde, spielt möglicherweise eine ebenso große Rolle bei der Streuung und Höhe der Ergebnisse wie der Einsatz unterschiedlich effizienter clean-up-Methoden. Hinzu kommen höchstwahrscheinlich parameterspezifische Unterschiede im Zusammenhang mit diesen Aspekten.

Diesbezügliche Effekte konnten im Rahmen dieses Ringversuches allerdings nicht nachgewiesen werden. Aufgrund der Heterogenität der Angaben zu diesen methodischen Aspekten war keine signifikant-unterscheidbare Teilnehmergruppierung aus dem Gesamtkollektiv entnehmbar.

4. Zusammenfassung

In diesem Ringversuch wurden die 16 Einzelstoffe der PAK nach EPA in zwei Bodenproben sowie einem Extrakt untersucht. Eine der Bodenproben entstammte einem mittelhoch-belasteten, realen Schadensfall, während die andere Probe (Kompostprobe) eher Gehalte im Bereich urbaner Hintergrundwerte aufwies.

Den Teilnehmern stand es prinzipiell offen, das Extraktionsmittel sowie das -verfahren und die entsprechende Messmethodik zu wählen, allerdings war explizit empfohlen worden, sich an die Methoden der BBodSchV anzulehnen.

Die Mehrheit aller Teilnehmer orientierte sich dabei in den wesentlichen methodischen Schritten an den Vorgaben des LUA NRW-Merkblattes Nr.1 und führte zu etwa gleicher Anzahl entweder die Soxhlet-Toluol-GC/MS-Variante oder die Ultraschall/Schüttel-Acetonitril/THF-HPLC/F-Version durch. Die DIN ISO 13877 in ihrer Variante für eher niedrige Konzentrationen wurde sehr oft nur stark angenähert durchgeführt, in dem diverse Aceton/Kohlenwasserstoff-Gemische zu Extraktion verwendet wurden.

Trotz Verbesserung gegenüber 1998 zeigt auch dieser Ringversuch prinzipielle und methodische bedingte Schwierigkeiten mit dieser anspruchsvollen Stoffgruppe. So muss - wie die Untersuchung des Extraktes zeigte - mit einer grundsätzlichen Schwankung, allein für die Messung, von 20% gerechnet werden. Bei der Untersuchung der beiden Bodenproben zeigte sich mehrheitlich eine Streuung von 30 - 40%.

Die naturgemäß in geringeren Gehalten vorliegenden PAK machten deutlich größere Schwierigkeiten. Aufgrund der Bewertungskriterien konnten daher in Probe 3 sechs Einzelstoffe nicht bewertet werden.

Der deutlichste methodische Unterschied konnte bei den Bodenuntersuchungen für das Teilnehmerkollektiv „Toluol-Soxhlet-GC/MS“ herausgearbeitet werden. Hier lagen durchweg oft 20-30 % höhere Ergebnisse vor als bei den Teilnehmern von „Acetonitril/THF-Ultraschall-HPLC“ oder im Vergleich zu einer Gruppe von Teilnehmern, die Aceton oder Acetonmischungen verwendeten.

Auffällig war zusätzlich die zumindest für größere PAK gefundene höhere Präzision bei den HPLC-Anwendern. Möglicherweise spielen hier Selektivitäts- und Empfindlichkeitsprobleme bei den üblichen GC/MS-Verfahren die entscheidende Rolle.

Insgesamt erscheint der ohnehin schwierige Untersuchungsparameter PAK in Boden, gerade wegen der probenvorbereitenden Schritte, deutlich operationell-bedingte Resultate zu liefern. Von daher wären weitere Präzisierungen und eine stärkere Einschränkung der Optionen in novellierten Fassungen der BBodSchV von Vorteil.

Der hier vorliegende Ringversuch „**PAK in Böden**“ wurde nach Methoden der robusten Statistik ausgewertet. 31 der 37 teilnehmenden Labore haben den Ringversuch gemäß der vorgegebenen Kriterien bestanden.

Folgende Labore haben den Ringversuch erfolgreich durchgeführt:

Labor-Nr.: 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 13, 14, 15, 16, 17, 18, 19, 20, 21, 22, 23, 24, 26, 27, 28, 29, 30, 31, 33, 34, 36, 38

Erfolgsquote 83,8 %