

Bestimmung von
polyzyklischen aromatischen
Kohlenwasserstoffen (PAK)
in Bodenproben



Bestimmung von
polyzyklischen aromatischen
Kohlenwasserstoffen (PAK)
in Bodenproben

Die Erarbeitung des Merkblattes wurde von der Arbeitsgruppe unter Federführung der Landesanstalt für Ökologie, Landschaftsentwicklung und Forstplanung (LÖLF) durchgeführt:

Mitglieder der Arbeitsgruppe:

Frau Dr. Hein	Landesanstalt für Ökologie, Landschaftsentwicklung und Forstplanung (LÖLF), Abt. 3 Düsseldorf
Frau Mathieu	
Frau Sopczak	
Herr Reupert	Landesamt für Wasser und Abfall NRW (LWA) Düsseldorf
Frau Dr. Hädicke	Staatliches Amt für Wasser- und Abfallwirtschaft (StAWA) Herten
Herr Dr. Offenbacher	Landwirtschaftliche Untersuchungs- und Forschungsanstalt (LUFA) Bonn
Herr Dr. Müller	Chemisches Untersuchungsamt der Stadt Bochum (CUA) Bochum
Frau Pauly	Chemisches Untersuchungsamt der Stadt Leverkusen (CUA) Leverkusen
Frau Hechler	Labor Dr. Weßling GmbH Altenberge
Herr Dr. Wellmann	Labor Dr. Weßling GmbH Bochum
Frau Ehrich-Rahn	Deutsche Montan Technologie (DMT) Essen
Herr Dr. Liphard	
Frau Benitez	Hygiene-Institut des Ruhrgebiets Gelsenkirchen
Herr Dr. Viereck-Götte	
Frau Prof. Dr. Kögel-Knabner	Ruhr-Universität Bochum, Lehrstuhl für Geoökologie

IMPRESSUM

Herausgegeben vom

Landesumweltamt Nordrhein-Westfalen

Wallneyer Str. 6 • 45133 Essen • Telefon (02 01) 79 95 - 0

Gedruckt auf 100 % Altpapier ohne Chlorbleiche

Inhaltsverzeichnis

1	Zweck und Anwendungsbereich
2	Prinzip
3	Probengefäße, Probentransport und Probenlagerung
4	Probenaufbereitung
5	Extraktion
5.1	Aufarbeitung für die HPLC-Analyse
5.2	Aufarbeitung für die GC-Analyse
6	Reinigung der Extrakte
7	Meßverfahren
7.1	Hochleistungsflüssigkeitschromatographie (HPLC)
7.1.1	Geräte
7.1.2	Chromatographische Trennung, Detektion und Kalibrierung
7.1.3	Identifizierung
7.1.4	Störungen
7.2	Gaschromatographie (GC)
7.2.1	Geräte
7.2.2	Chromatographische Trennung, Detektion und Kalibrierung
7.2.3	Identifizierung
7.2.4	Störungen
8	Analytische Qualitätssicherung (AQS)
8.1	Interne analytische Qualitätssicherung
8.1.1	Vorbereitungsphase - Ermittlung der Verfahrenskennndaten
8.1.2	Routinephase - Führen von Kontrollkarten
8.1.3	Auswertung und Dokumentation
8.1.3.1	Auswertung und Dokumentation der AQS-Maßnahmen
8.2	Externe Qualitätssicherung
9	Angabe der Ergebnisse
10	Literatur

Vorbemerkung

Die Stoffgruppe der polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffe (PAK) ist aufgrund ihrer weiten Verbreitung, sowie der Persistenz und Toxizität einer Reihe der zu dieser Gruppe gehörenden Einzelsubstanzen von großer Bedeutung für Kulturböden. Diffuse anthropogene Quellen wie Kfz-Verkehr, Hausbrand u.a. stellen heute die Hauptemissionsquellen für die PAK dar. In der Vergangenheit hat vor allem die industrielle Produktion von Koks und Gas und die vielfältige Verwendung von Reststoffen aus dieser Produktion erheblich zur Belastung der Umwelt mit PAK beigetragen.

In NRW sind bisher zahlreiche Untersuchungen zur Beurteilung der Belastungssituation mit PAK durchgeführt worden. Hierbei ergaben sich z.T. erhebliche Bewertungsprobleme, die auf unterschiedliche Untersuchungsumfänge und auf die Anwendung unterschiedlicher Untersuchungsmethoden zurückzuführen sind.

Vor diesem Hintergrund wurde im Auftrag des Ministeriums für Umwelt, Raumordnung und Landwirtschaft NRW die jetzt vorliegende Methode von einer Arbeitsgruppe, in der kommunale, staatliche und private Untersuchungsstellen vertreten waren, erarbeitet. Sie soll für zukünftige Untersuchungen im Rahmen der Aufgaben des Bodenschutzes und der Gefährdungsabschätzung von Altlasten in NRW angewendet werden.

Die Abstimmung eines vereinheitlichten Verfahrens zur Bestimmung von polychlorierten Biphenylen (PCB) in Böden ist in Vorbereitung.

1 Zweck und Anwendungsbereich

Die Methode dient zur qualitativen und quantitativen Bestimmung von polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffen (PAK) in Bodenproben. Hierbei ist der primäre Anwendungsbereich die Untersuchung von Kulturböden im Rahmen der Aufgaben des Bodenschutzes und bei der Gefährdungsabschätzung von Altlasten. Das Verfahren ist grundsätzlich auch geeignet für die Untersuchung von Feststoffen und Abfällen. Die Anwendbarkeit des Verfahrens für die Untersuchung von Abfällen ist von der Gesamtmatrix abhängig und muß daher im Einzelfall überprüft werden.

Der untere Anwendungsbereich der Methode liegt bei 0,05 mg/kg mT pro PAK-Einzelkomponente. Die analytischen Bestimmungsgrenzen variieren in Abhängigkeit von der Art der Matrix und der Konzentration der Begleitkomponenten. Die Methode ist geeignet, sowohl niedrig belastete Bodenproben (z. B. Ermittlung von Hintergrundwerten) als auch höher belastete Proben (z. B. Erkundung von Altstandorten) zu untersuchen.

In die Erarbeitung dieser Methode sind die Überlegungen aus den Normungsarbeiten in DIN/ISO sowie die praktischen Erfahrungen mit Bodenuntersuchungen aus verschiedenen staatlichen und privaten Untersuchungslabors eingeflossen.

Wichtige Kriterien bei der Auswahl der Methode waren:

- Effizienz des Extraktionsverfahrens und Reproduzierbarkeit
- Praktikabilität und Wirtschaftlichkeit
- Arbeitsschutz und Umweltverträglichkeit.

Die jetzt vorliegende Methode wird fortgeschrieben, wenn neuere Entwicklungen auf dem Gebiet der Extraktionsverfahren oder der Analysetechnik dies erfordern.

Zum Themenbereich Probenahmestrategie und Probenahmetechnik existieren eine Reihe von Empfehlungen und Vorschriften [1-5], die hier nicht näher beschrieben werden. Im Rahmen der Entwicklung eines Konzeptes zur Erstellung von Bodenbelastungskarten in NRW wird eine umfassende Darstellung und Bewertung von Probenahmestrategien für die unterschiedlichen Fragestellungen erfolgen.

2 Prinzip

Die polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffe (PAK) im Boden werden nach Extraktion mit einem organischen Lösemittel mittels Hochleistungsflüssigkeitschromatographie (HPLC) bzw. Gaschromatographie (GC) aufgetrennt, identifiziert und quantifiziert.

3 Probengefäße, Probentransport und Probenlagerung

Die Proben werden unter Lichtausschluß in geschlossenen Glasgefäßen transportiert; eine Erwärmung der Proben über 25°C ist auszuschließen. Details bzgl. der Probenmenge und Gefäßgrößen sind mit dem untersuchenden Labor abzustimmen. Falls die Probenaufbereitung nicht innerhalb von 48 Stunden nach der Probenahme erfolgen kann, muß die Probe gekühlt (4°C) zwischengelagert werden. Eine mehrmonatige Lagerung ist nur bei getrockneten Proben unter Lichtausschluß zulässig.

4 Probenaufbereitung

Das im Rahmen der Probenentnahme homogenisierte Material wird emissionsarm (i.d.R. an der Luft) getrocknet. Nach Zerstoßen vorhandener Bodenaggregate mittels Handmörser o.ä. wird das Probenmaterial oder eine repräsentative Teilprobe auf < 2 mm abgesiebt, der Siebrückstand gewogen und getrennt aufbewahrt. Die Bestimmung der PAK erfolgt an einer repräsentativen homogenisierten Teilmenge der Fraktion < 2 mm. Besonderheiten in der Probenzusammensetzung sowie der Anteil des Siebrückstandes werden dokumentiert. Die Bestimmung des Trockenrückstandes (gem. DIN 38414 Teil 2) wird an einer repräsentativen Teilprobe der luftgetrockneten Fraktion < 2 mm durchgeführt, um das Ergebnis auf die Trockenmasse (m_T) beziehen zu können.

Der Anteil der Fraktion > 2 mm kann bei einigen Böden erheblich sein und stark PAK belastetes Material (z.B. Schlacken, steinkohlenteerhaltige Reststoffe wie Straßenaufbruch) enthalten. Dies tritt häufig z.B. bei Stadtböden oder angeschütteten Böden auf. Bei derartigen Proben ist die Fraktion < 10 mm nach Vorzerkleinerung und Homogenisierung zu untersuchen. Der Siebrückstand wird gewogen und getrennt aufbewahrt. Besonderheiten in der Probenzusammensetzung sowie der Anteil des Siebrückstandes werden dokumentiert. Bezüglich der Bestimmung der Trockenmasse und der Angabe des Ergebnisses ist wie oben beschrieben zu verfahren.

5 Extraktion

5.1 Aufarbeitung für die HPLC-Analyse

Es werden ca. 5 g der wie in Kap. 4 beschrieben aufbereiteten Bodenprobe in ein 20 ml Septum-Glas auf 0,01 g genau eingewogen und, falls erforderlich, mit Natriumsulfat bis zur sandigen Konsistenz verrieben. Anschließend werden mindestens 10 ml des Extraktionsmittels Tetrahydrofuran (THF) oder Acetonitril (ACN) hinzugegeben. Das verschlossene Glas wird kräftig geschüttelt, so daß der Bodensatz komplett aufgeschlämmt wird. Da die Extraktionswirkung im wesentlichen von einer guten Durchmischung der festen mit der flüssigen Phase abhängig ist, muß bei stark lösemittelresorbierenden Proben die Einwaage verringert oder der Lösemittelanteil vergrößert werden. Die Extraktion erfolgt 1 Stunde bei 40°C im Ultraschallbad. Zur Beschleunigung der Sedimentation kann eine Zentrifugation erforderlich sein.

Um Peakverbreiterungen bei der HPLC-Trennung zu vermeiden, muß der THF-Extrakt mit Methanol verdünnt werden. Bei ACN-Extrakten ist eine Verdünnung mit Methanol nicht erforderlich; sie können direkt injiziert werden. Im Extrakt werden die PAK mittels Hochleistungsflüssigkeitschromatographie / Fluoreszenzdetektion (HPLC-FLD, s. Kap. 7.1) - ggf. nach einer weiteren Reinigung (s. Kap. 6) - bestimmt.

5.2 Aufarbeitung für die GC-Analyse

Es werden ca. 15 g der wie in Kap. 4 beschriebenen aufbereiteten Bodenprobe in eine Extraktionshülse auf 0,01 g genau eingewogen und mit 50 - 100 ml Toluol in einer Soxhlet-Apparatur (NV = 30 ml) extrahiert*. Die Extraktion erstreckt sich über ca. 80 Extraktionszyklen von je 4 Minuten. Nach dem Abkühlen des Extraktes wird mit Toluol auf ein definiertes Volumen aufgefüllt.

Im Extrakt werden die PAK mittels Gaschromatographie / Massenselektiver Detektor (GC-MSD, s. Kap. 7.2) - ggf. nach einer weiteren Reinigung (s. Kap. 6) - bestimmt.

6 Reinigung der Extrakte

In Abhängigkeit von der Probenmatrix und dem angewandten Extraktions- und Meßverfahren kann eine Reinigung des Probenextraktes erforderlich sein.

Für die PAK-Bestimmung mittels HPLC kann zur chromatographischen Reinigung des THF- bzw. ACN-Extraktes Benzolsulfonsäure modifiziertes Silikagel (z.B. Einmal-Trennsäulen mit 0,5 g Sorbens) verwendet werden. Hierzu wird der Extrakt (z.B. 1 ml) auf das mit Methanol konditionierte Sorbens gegeben und die PAK mit Methanol (z.B. 5 ml) eluiert. Das Eluat wird ggf. auf ein definiertes Volumen aufgefüllt.

Erfolgt die Bestimmung der PAK mittels GC kann nach der Extraktion der Probe mit Toluol eine Extraktreinigung an polaren Adsorbentien (z.B. Silikagel gem. E DIN 38407 Teil 8 oder Aluminiumoxid) erforderlich sein. Hierzu wird z.B. eine Glassäule mit einem Durchmesser von 1,5 cm mit 1 g Florisil (60 - 100 mesh; 3h bei 300°C ausgeheizt) gefüllt und mit Glaswolle verschlossen. Die Säule wird mit 20 ml Toluol vorgespült. Der zu reinigende Extrakt (i.d.R. 50 ml) wird auf die Säule gegeben und mit 5 ml Toluol nachgespült. Das Eluat wird ggf. am Rotationsverdampfer (30°C, 20 mbar) auf ein definiertes Volumen eingengt.

**Weitere Untersuchungen deuten darauf hin, daß auch Toluol ein geeignetes Lösungsmittel für die Ultraschall-Extraktion sein kann. Nach erfolgreicher Prüfung dieses Extraktionsverfahrens in der Praxis konnte das Kapitel 5.2 entsprechend ergänzt werden.*

7 Meßverfahren

In diesem Kapitel sind die wichtigsten apparativen Voraussetzungen sowie exemplarische Angaben zu Meßbedingungen für die HPLC-FLD- bzw. GC-MSD-Bestimmung von PAK dargestellt.

7.1 Hochleistungsflüssigkeitschromatographie (HPLC)

7.1.1 Geräte

Hochleistungsflüssigkeitschromatograph mit Datenauswertesystem, bestehend aus

- einer Entgasungseinrichtung, z.B. Entgasung mit Helium oder Vakuumentgaser
- einem pulsationsarmen analytischen Pumpensystem, geeignet für die binäre Gradientenelution
- einem Säulenthermostat, geeignet zur Thermostatisierung der Trennsäule bei Raumtemperatur
- einem Fluoreszenzdetektor mit Monochromator auf der Anregungs- und Emissionsseite, Bandbreite ca. ± 10 nm, geeignet für die Programmierung der Wellenlängen und der Abschwächung für mindestens 6 Wellenlängenpaarungen.

7.1.2 Chromatographische Trennung, Detektion und Kalibrierung

Die Trennung der PAK durch binäre Gradientenelution wird unter Verwendung von Acetonitril oder Methanol und Wasser optimiert. Um die Qualität der Trennung zu gewährleisten, sollte die Trennsäule im verwendeten Gerät eine theoretische Bodenzahl von mindestens 15000 im K' -Bereich von 2 - 5 aufweisen. Weiterhin muß der Faktor der Peakasymmetrie im gleichen Gerät zwischen 0,8 und 1,2 liegen. Die chromatographische Auflösung sollte bei den Substanzen Acenaphthen / Fluoren und Dibenz[a,h]anthracen / Benzo[ghi]-perylene mindestens 1,3, bei den übrigen PAK mindestens 1,5 betragen. Die chromatographische Auflösung zweier Signale, zwischen denen die Detektionswellenlänge umgeschaltet wird, muß mindestens 3,5 betragen. Der Nachweis der PAK erfolgt durch Fluoreszenzdetektion mit Wellenlängenprogrammierung.

Um vergleichbare Peakintensitäten zu erzielen, sollte ggf. bei der Umschaltung der Wellenlängen gleichzeitig auch die Abschwächung geändert werden.

Die Kalibrierung soll unter Anwendung externer Standards nach DIN 38402 Teil 51 im Arbeitsbereich (z.B. 10 - 100 pg/µl) mit mindestens fünf Konzentrationsniveaus erfolgen.

Tab. 1 zeigt beispielhafte Meßbedingungen für eine HPLC-Messung mit Fluoreszenzdetektion. Die genauen Arbeitsbedingungen müssen jeweils in Anlehnung an Herstellerangaben ermittelt werden.

Tab. 1: Beispiel einer PAK-Bestimmung mittels HPLC-FLD

Injektionsvolumen	5 µl			
Trennsäule	PAK-Spezialsäule (250 x 3 mm)			
Gradient von A nach B A: Wasser B: Acetonitril	Zeit (min)	B (V%)	B (V%)	Profil
	0 - 5	50	50	isokratisch
	5 - 35	50	100	linear
	35 - 45	100	100	isokratisch
	45 - 60	50	50	Equilibrierung
Fluß	0.5 ml/min			
Temperatur	25 ± 0.1 °C			
Druck	120 bar, bei Anfangsbedingungen			
Detektion	Cutt-Off-Filter : 335 nm Bandbreite : Anregung ± 12.5 nm Emission ± 25.0 nm			
Substanzen	Anregung (nm)	Emission (nm)	Abschwächung	
Naphthalin	275	350	±	
Acenaphthen	275	350	±	
Fluoren	275	350	±	
Phenanthren	275	350	±	
Anthracen	260	420	±	
Fluoranthren	270	440	±	
Pyren	270	440	±	
Benzo[a]anthracen	260	420	+	
Chrysen	260	420	+	
6-Methylchrysen (ISTD)	260	420	+	
Benzo[b]fluoranthren	290	430	+	
Benzo[k]fluoranthren	290	430	+	
Benzo[a]pyren	290	430	+	
Dibenz[ah]anthracen	290	430	+	
Benzo[ghi]perylen	290	430	+	
Indeno[1,2,3-cd]pyren	250	500	-	

Acenaphthylen (ACY) ist mit dem Fluoreszenzdetektor nicht bestimmbar. Kann auf die Bestimmung nicht verzichtet werden, ist zusätzlich der Einsatz eines UV-Diodenarray-Detektors (DAD) erforderlich.

7.1.3 Identifizierung

Die Anwesenheit einer einzelnen Verbindung in der Probe gilt als nachgewiesen, wenn die Retentionszeit der Substanz in dem Chromatogramm der Probe mit der unter gleichen Bedingungen gemessenen Retentionszeit der Referenzsubstanz in dem Chromatogramm einer Bezugslösung übereinstimmt (Toleranz $\pm 1\%$, höchstens jedoch 10 s). Ein positiver Befund kann durch Vergleich des Anregungs- und Emissionsspektrums einer nach der Retentionszeit zugeordneten Substanz in der Probe mit den unter gleichen Bedingungen erhaltenen Spektren der Referenzsubstanz abgesichert werden. Bei höheren Massenkonzentrationen der Einzelsubstanzen ist eine Identifizierung auch über das Absorptionsspektrum durch zusätzliche Verwendung eines Diodenarray-Detektors möglich. Die Verwendung eines zweiten Detektors darf jedoch zu keiner störenden Bandenverbreiterung bei der Fluoreszenzdetektion führen. Eine weitere Absicherungsmöglichkeit stellt die Anwendung eines unabhängigen Verfahrens - z.B. Gaschromatographie - dar.

7.1.4 Störungen

Substanzen, die fluoreszieren oder die Fluoreszenz unterdrücken und ähnliche chromatographische Eigenschaften wie die zu bestimmenden PAK haben, stören die Bestimmung. Diese Störungen treten besonders im Elutionsbereich von Naphthalin bis Phenanthren und je nach Selektivität des Phasensystems auch bei den Substanzen Benzo[a]anthracen, Chrysen, Dibenz[ah]anthracen und Indeno[1,2,3-cd]pyren auf. In den Chromatogrammen von Proben sind diese PAK meist nicht vollständig von den Begleitstoffen getrennt. Besonders in diesen Chromatogrammabschnitten ist die Richtigkeit der Peakintegration zu prüfen und ggf. zu korrigieren. Bei den üblichen Phasensystemen wird Benzo[b]fluoranthren häufig von Perylen überlagert. Der Einfluß dieser Überlagerung auf das quantitative

Ergebnis für Benzo[b]fluoranthen ist bei entsprechender Wahl der Wellenlängenkombination vernachlässigbar (s. Tab. 1).

Gelöster Sauerstoff im Eluenten führt bei der Messung einiger PAK zur Fluoreszenzminderung; wechselnde Sauerstoffkonzentrationen beeinträchtigen die Reproduzierbarkeit der Messung. Durch Entgasung des Eluenten, z.B. mit Helium oder durch Verwendung eines Vakuumentgasers, ist der Sauerstoffgehalt möglichst niedrig und weitgehend konstant zu halten.

7.2 Gaschromatographie (GC)

7.2.1 Geräte

Kapillargaschromatograph (ggf. mit Autosampler) mit

- einem massenselektiven Detektor (Quadrupol oder Ion-Trap)
- einem Datenauswertesystem

7.2.2 Chromatographische Trennung, Detektion und Kalibrierung

Zur Trennung der 16 PAK nach EPA sind Kapillartrennsäulen mit ausreichender Trennleistung notwendig. Durch Festlegung eines geeigneten Temperaturprogramms sollte die PAK-Trennung unter den Gesichtspunkten ausreichender Auflösung und kurzer Gesamtlaufzeit der Chromatographie optimiert werden. In Tab. 2 sind beispielhaft Meßbedingungen dargestellt.

Die Meßbedingungen sind im Einzelfall so zu optimieren, daß möglichst für alle der zu untersuchenden PAK eine Basislinientrennung erreicht wird. Bei den kritischen Substanzpaaren Benzo[b]- und Benzo[k]fluoranthen bzw. Indeno[1,2,3-cd]-pyren und Dibenz[ah]anthracen sollte eine Auflösung von mindestens 0,8 erreicht werden.

Tab. 2: Beispiel einer PAK-Bestimmung mittels GC-MSD

Injektionstechnik	Kaltaufgabesystem mit split/splitless Betrieb
Injektionsvolumen	1 μ l Toluolextrakt der Probe, 0.5 s split (entfernen des Lösungsmittels), 1 min splitless, danach split
Trennsäule	SE 54 (94 % Methyl, 5 % Phenyl, 1 % Vinyl) 50 m; 0.25 mm ID; 0.25 μ m dF
Trägergas	Helium 5.0; Säulenvordruck 200 kPa; Split 12 ml / min; Septumpurge 3 ml / min
Temperaturprogramm	Kaltaufgabesystem (Injektor): 50°C, 12°C/s, 320°C, 10 min GC-Ofen: 80°C, 10°C/min, 320°C, 10 min Transferline zum MSD: 320°C
Detektion	Ion-Trap-Detektor Massenbereich pro scan: 100 – 300 amu, 1s/scan Ionisierungsart: Elektronenstoß 70 eV Quantifizierung: Intensität der Molekularmasse; in Ausnahmefällen auch intensive Masse eines Fragmentions, dann 50 – 300 amu
Substanzen	m/z
Naphthalin	128
Acenaphthylen	152
Acenaphten	154
Fluoren	165
Phenanthren	178
Anthracen	178
Fluoranthen	202
Pyren	202
Benzo[a]anthracen	228
Chrysen	228
Benzo[b]fluoranthen	252
Benzo[k]fluoranthen	252
Benzo[a]pyren	252
Indeno[1,2,3-cd]pyren	276
Dibenz[ah]anthracen	278
Benzo[ghi]perylen	276

Die Injektion des Probenextraktes kann on-column oder split/splitless ggf. in Kombination über ein Kaltaufgabesystem erfolgen. Vorzuziehen ist die direkte Aufgabe auf die Säule bzw. über ein Kaltaufgabesystem, da bei diesen Techniken die Gefahr der Diskriminierung von PAK nicht gegeben ist (s. Kap. 7.2.4).

Die Detektion der PAK mittels Quadrupol-MSD wird im Regelfall unter Anwendung der SIM-Technik (Single Ion Monitoring) durchgeführt. Bei Anwendung der Ion-Trap erfolgt die Detektion im "full-scan".

Die Kalibrierung soll unter Anwendung externer oder interner Standards nach DIN 38402 Teil 51 im Arbeitsbereich mit mindestens fünf unterschiedlichen Konzentrationsniveaus erfolgen.

Eine stufenweise Bereichsausweitung zu höheren Konzentrationen ist zulässig. Hierzu wird das Gerät mit dem Standard der niedrigsten Konzentration und einem weiteren Standard, der einer 10- bis 50-fachen Konzentration der oberen Grenze der Kalibrierkurve entspricht, justiert. Wird daraufhin ein der oberen Bereichsgrenze entsprechender Standard im Bereich $\pm 5 \%$ wiedergefunden, so ist eine Bereichsausweitung bis zu dem Konzentrationsniveau des Justierstandards zulässig.

Für die Kalibrierung mit internen Standardsubstanzen sind perdeuterierte PAK vorzusehen, wobei mindestens vier Verbindungen (z.B. Naphthalin-d8, Phenanthren-d12, Chrysen-d12, Perylen-d12) einzusetzen sind. Dabei sollten die Einzelkonzentrationen 10µg/5g Boden betragen. Die Kalibrierung wird über das gesamte Verfahren durchgeführt, indem die internen Standards der Bodenprobe in der Soxhlet-Extraktionshülse zugegeben werden.

7.2.3 Identifizierung

Eine Substanz gilt als nachgewiesen, wenn in dem entsprechenden Retentionszeitfenster das für diese Verbindung vorher ausgewählte Massenfragment (s. Tab. 2) erscheint.

In wenigen Fällen (s. Kap. 7.2.4) kann eine zusätzliche Absicherung durch Aufnahme des gesamten Massenspektrums notwendig werden; hierzu ist beim Quadrupol-MSD ein neuer Probenlauf im Scan-Modus erforderlich.

7.2.4 Störungen

Bei schwierigen Probenmatrices (z.B. mineralöhlhaltige Böden) können Peaküberlagerungen der PAK durch koeluiierende Störsubstanzen auftreten. Im Elutionsbereich Naphthalin bis Chrysen treten im allgemeinen keine chromatographischen Probleme auf. Ab Benzo[b]fluoranthen können Störsubstanzen mit ähnlichen chromatographischen Eigenschaften wie PAK den Untergrund beeinflussen und Massenfragmente um $m/z = 252$ abspalten. Fehlinterpretationen bei der Quantifizierung des entsprechenden PAK-Fragments sind daher nicht auszuschließen. In jedem Fall ist eine

Abtrennung der Störmatrix sinnvoll, sofern dies analytisch möglich ist. Zeigt auch ein clean-up keine Verbesserung, ist eine Auswertung einzelner PAK nicht bzw. nur unter Anwendung anderer analytischer Verfahren möglich.

Bei Anwendung der SIM-Technik sind Störungen durch Peaküberlagerungen unter Umständen im Chromatogramm nicht zu erkennen, wobei es zu möglichen falsch-positiven Befunden kommen kann.

Anwender eines Quadrupol-MSD sollten bei zu erwartenden Störungen durch Peaküberlagerungen das Chromatogramm zusätzlich im Scan-Modus aufnehmen. Von den Überlagerungsbereichen sind Massenspektren aufzunehmen. Bei schlechter Übereinstimmung mit den Spektren der gesuchten PAK ist ggf. nur eine qualitative Auswertung möglich.

Bei stark gefärbten Probenextrakten können bei Anwendung der splitless-Injektionstechnik, insbesondere bei den höhermolekularen PAK, Zersetzungen auftreten, die zu einer Diskriminierung im Injektor führen. Die Bestimmungsgrenze wird hierdurch nachteilig beeinflusst. Für eine regelmäßige Kontrolle sind nach 5 - 10 Analysenproben als Proben zu quantifizierende Standardlösungen einzusetzen. Bei Sollwertabweichungen von über 30% ist das Insert des Injektors zu reinigen und ggf. zu deaktivieren, und im Bedarfsfall neu zu kalibrieren.

Der Einsatz von deuterierten PAK als interne Standards ist in jedem Fall zu empfehlen.

8 Analytische Qualitätssicherung (AQS)

Als Grundlage für die Beschreibung der AQS-Maßnahmen wurden das LWA-Merkblatt Nr. 11 [6] und die Rahmenempfehlung der Länderarbeitsgemeinschaft Wasser (LAWA) [7] verwendet.

Die interne Qualitätssicherung gliedert sich in Vorbereitungsphase, Routinephase, Auswertung und Dokumentation. Als externe Qualitätssicherung sind Vergleichsuntersuchungen und Ringversuche vorgesehen. Jedes Labor hat regelmäßig die Qualität der von ihm ermittelten Analysenwerte abzusichern.

8.1 Interne analytische Qualitätssicherung

8.1.1 Vorbereitungsphase - Ermittlung der Verfahrenskenndaten

In der Vorbereitungsphase werden die verantwortlichen Personen benannt, die Qualitätsziele festgelegt, das Untersuchungsverfahren beschrieben und nach ausreichender Erprobungsphase auf Grundlage der DIN 38402 Teil 51 die Verfahrenskenndaten ermittelt.

Die Ermittlung der Verfahrenskenndaten erfolgt an matrixfreien Standardlösungen. Sie muß mindestens einmal jährlich, darüberhinaus bei Einsatz neuer Analysenverfahren oder Verfahrensschritten, gravierenden Änderungen des Meßplatzes oder Einsatz von neuem Personal, erfolgen.

8.1.2 Routinephase - Führen von Kontrollkarten

Für das Anlegen von Kontrollkarten, das Erkennen von Außer-Kontrolle-Situationen und deren Ursachen sollten die Angaben im LWA-Merkblatt Nr.11 [7] beachtet werden.

Anhand regelmäßiger Blindwertmessungen ist der einwandfreie Zustand der Glasgeräte und Chemikalien zu überprüfen. Eine Blindwertmessung über das Gesamtverfahren ist grundsätzlich bei Verwendung neuer Chargen an Chemikalien durchzuführen. Werden in einer Blindwertprobe PAK nachgewiesen, ist die Kontaminationsquelle durch systematische Untersuchungen und Blindwertmessungen der einzelnen Chemikalien zu ermitteln und zu beseitigen.

Es sollte mindestens ein synthetischer PAK-Standard (Bezugslösung) nach jeder vierten bis achten Probe gemessen werden, der alle PAK-Einzelverbindungen innerhalb des Kalibrierbereichs nach DIN 38402 Teil 51 enthält. Die Konzentrationswerte der Bezugslösung werden für eine Meßsequenz gemittelt und für mindestens fünf PAK-Einzelsubstanzen (z.B. Naphthalin, Fluoranthen, Chrysen, Benzo[a]pyren, Indeno[1,2,3-cd]pyren) Mittelwertkontrollkarten geführt. Dabei sollte eine maximale Abweichung der gemittelten Konzentration vom Sollwert der nach DIN 38402 Teil 51 ermittelten Kalibrierfunktion von $\pm 5\%$ als Warngrenze und von $\pm 10\%$ als Kontrollgrenze dienen. Ist die Abweichung größer, so muß eine neue Kalibrierfunktion aufgenommen werden. Darüberhinaus sollte bei

allen PAK die maximale Abweichung von der Sollkonzentration $\pm 5\%$ nicht überschreiten.

Bei der Bestimmung der PAK mittels HPLC-FLD kann 6-Methylchrysen als interner Standard (10 $\mu\text{g}/5\text{g}$ Boden) zur Ermittlung der Abweichung über das Gesamtverfahren vor der Extraktion zugegeben werden. Beträgt die Gesamtabweichung vom Sollwert mehr als $\pm 10\%$ ist der Extraktions- bzw. clean-up-Schritt zu überprüfen.

Für die Bestimmung mittels GC-MSD sind den Bodenproben mindestens fünf perdeuterierte PAK als interne Standards vor der Extraktion zuzusetzen (s. Kap. 7.2.2)

Die Ergebnisse der Überprüfung des Gesamtverfahrens werden für die o.g. PAK-Einzelsubstanzen in Kontrollkarten eingetragen.

Als zusätzliche Kontrollmaßnahme kann ein Boden, von dem eine größere Menge luftgetrocknet und < 2 mm gesiebt wurde, untersucht werden; die Ergebnisse der o.g. PAK werden in Kontrollkarten dokumentiert.

Bei Außer-Kontrolle-Situationen ist erst eine Fehlersuche zu betreiben, bevor weitere Ergebnisse ermittelt werden.

8.1.3 Auswertung und Dokumentation

Die Auswertung und Dokumentation der Meßergebnisse und Maßnahmen der Qualitätssicherung inklusive Verfahrenskenndaten sind von der Untersuchungsstelle für die Dauer von mindestens 5 Jahren aufzubewahren. Darüberhinaus sind die zugehörigen Chromatogramme und Meßprotokolle mit den Meßwerten aufzubewahren. Sämtliche Dokumente sind vom Bearbeiter mit Angabe des Datums zu unterzeichnen.

8.1.3.1 Auswertung und Dokumentation der AQS-Maßnahmen

Die AQS-Maßnahmen sind regelmäßig auszuwerten, zu überprüfen, zu dokumentieren und mit den Analysedaten aufzubewahren. Für die Dokumentation der Blindwerte ist die Aufbewahrung der Chromatogramme ausreichend.

8.2 Externe Qualitätssicherung

Eine wichtige Maßnahme der externen Qualitätssicherung sind regelmäßige Vergleichsuntersuchungen mit anderen Laboratorien. Darüberhinaus empfiehlt sich die Teilnahme an Ringversuchen mit einem größeren Teilnehmerkreis.

9 Angabe der Ergebnisse

Bei der Ergebnisangabe werden die 16 PAK nach EPA [8] (s. Tab. 3) einzeln aufgeführt. Die Konzentration wird in mg/kg bezogen auf Trockenmasse (m_T) mit zwei signifikanten Stellen angegeben.

Darüberhinaus wird die Summe der 6 PAK nach Trinkwasserverordnung (TVO) [9] sowie die Summe der 16 EPA-PAK angegeben. Untersuchungsergebnisse unter der jeweiligen analytischen Bestimmungsgrenze bleiben bei den Summenbildungen unberücksichtigt.

Neben der Angabe von Konzentration und Einheit sind Angaben über das durchgeführte Analysenverfahren sowie ggf. auftretende Störungen erforderlich.

Tab. 3: Parameterumfang der PAK-Untersuchung

PAK nach EPA	PAK nach TVO
Naphthalin (NAP)	Fluoranthen (FLT)
Acenaphthylen (ACY)*	Benzo[b]fluoranthen (BBF)
Acenaphthen (ACE)	Benzo[k]fluoranthen (BKF)
Fluoren (FLU)	Benzo[a]pyren (BAP)
Phenanthren (PHT)	Benzo[ghi]perylene (BPE)
Anthracen (ANC)	Indeno[1,2,3-cd]pyren (INP)
Fluoranthen (FLT)	
Pyren (PYR)	
Benzo[a]anthracen (BAA)	
Chrysen (CHR)	
Benzo[b]fluoranthen (BBF)	
Benzo[k]fluoranthen (BKF)	
Benzo[a]pyren (BAP)	
Dibenzo[ah]anthracen (DBA)	
Benzo[ghi]perylene (BPE)	
Indeno[1,2,3-cd]pyren (INP)	

*.ACY ist nur selten in Bodenproben nachweisbar und daher ist diese Untersuchung i.d.R. verzichtbar.

10 Literatur

- [1] ISO/CD 10381, Stand 1/93

- [2] Mindestuntersuchungsprogramm Kulturboden
Hrsg.: Landesanstalt für Ökologie, Landschaftsentwicklung und
Forstplanung NW, Recklinghausen 1988

- [3] Methodenbuch, Band I:
Die Untersuchung von Böden, VDLUFA Darmstadt 1991

- [4] Probenahme bei Altlasten
LWA-Materialien 1/91, Hrsg.: Landesamt für Wasser und Abfall
NW, Düsseldorf 1991

- [5] Klärschlammverordnung (AbfKlärV), Teil I
Bundesgesetzblatt 15.4.1992, S. 912 - 934

- [6] LWA-Merkblatt Nr. 11 Analytische Qualitätssicherung (AQS) in
der Wasseranalytik in NRW, Hrsg. Landesamt für Wasser und Ab-
fall NW, Düsseldorf 1992

- [7] AQS - Analytische Qualitätssicherung, Rahmenempfehlung der
Länderarbeitsgemeinschaft Wasser (LAWA) für Wasser-, Abwasser-
und Schlammuntersuchungen, Hrsg. LAWA
Erich Schmidt Verlag, Berlin 1989

- [8] Environmental Protection Agency, Part VIII, Vol. 49, No. 209,
Methode 610, 1984

- [9] Trinkwasser-Verordnung
Bundesgesetzblatt Nr. 66, 12.12.1990, S. 2616 - 2629

Information über die neue Technische Umweltverwaltung in Nordrhein-Westfalen

Die Technische Umweltverwaltung in Nordrhein-Westfalen wurde neu organisiert und das

Landesumweltamt Nordrhein-Westfalen

gegründet. Im Landesumweltamt Nordrhein-Westfalen (LUA NRW), das seit dem 1. April 1994 arbeitet, sind die Vorläuferinstitutionen *Landesamt für Wasser und Abfall*, *Landesanstalt für Immissionsschutz*, *Bodenschutzzentrum*, *Bodenschutzabteilung der Landesanstalt für Ökologie* und das *Fachinformationszentrum für gefährliche und umweltrelevante Stoffe* zusammengeführt worden.

Ein ausführliches Verzeichnis aller lieferbaren Schriften des *Landesumweltamtes NRW* und seiner *Vorläufer-Institutionen* ist erhältlich unter der gemeinsamen Postanschrift

Landesumweltamt NRW, Postfach 10 23 63, 45023 Essen
(Hausanschrift: Wallneyer Straße 6, 45133 Essen)

oder direkt beim Schriftenvertrieb des Landesumweltamtes NRW, Dienststelle Düsseldorf

Telefon (02 11) 15 90 - 114 • Telefax (02 11) 15 90 176

Seit 1. April 1994 sind bisher folgende Merkblätter des neugegründeten Landesumweltamtes NRW erschienen:

- 1 Bestimmung von polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffen (PAK)
in Bodenproben

15,00 DM