

5 Literatur

- [1] SOMMER, C.: Gaschromatographische Bestimmung von Nitromoschusverbindungen in Kosmetika und Waschmitteln, Dtsch. Lebensm. Rdsch. 89, 108 – 111 (1993)
- [2] YAMAGISHI, T.; T. MIYAZAKI; S. HORII; K. AKIYAMA: Synthetic Musk Residues in Biota and Water from Tama River and Tokyo Bay (Japan). Arch. Environ. Contam. Toxicol. 12, 83 – 89 (1983)
- [3] RIMKUS, G.; M. WOLF: Rückstände in Fischen und Aquakulturen. 2. Mitt.: Nachweis von Moschus Xylol und Moschus Keton in Fischen, Dtsch. Lebensm. Rdsch. 89, 171 – 177 (1993)
- [4] RIMKUS, G.; M. WOLF: Nachweis von Nitromoschusverbindungen in Frauenmilch und Humanfett, Dtsch. Lebensm. Rdsch. 89, 103 – 107 (1993)
- [5] GEYER, H. J.; G. RIMKUS; M. WOLF; A. ATTAR, C. STEINBERG, A. KETTRUP: Synthetische Nitromoschus-Duftstoffe und Bromocyclen – Neue Umweltchemikalien in Fischen und Muscheln bzw. Muttermilch und Humanfett, UWSF – Z. Umweltchem. Ökotox. 6 (1), 9 – 17 (1994)
- [6] ESCHKE, H.-D.; J. TRAUD; H.-J. DIBOWSKI: Analytik und Befunde künstlicher Nitromoschussubstanzen in Oberflächen- und Abwässern sowie Fischen aus dem Einzugsgebiet der Ruhr (in Vorbereitung)
- [7 a] SPECHT, W.; M. TILLKES: Gas-chromatographische Bestimmung von Rückständen an Pflanzenbehandlungsmitteln nach Clean-up über Gel-Chromatographie und Mini-Kieselgel-Säulen-Chromatographie. 3. Mitteilung: Methode zur Aufarbeitung von Lebensmitteln und Futtermitteln pflanzlicher und tierischer Herkunft für die Multirückstandsbestimmung lipoid- und wasserhaltiger Pflanzenbehandlungsmittel. Fresenius Z. Anal. Chem. 301, 300 – 307 (1980)
- [7 b] SPECHT, W.; M. TILLKES: Gas-chromatographische Bestimmung von Rückständen an Pflanzenbehandlungsmitteln nach Clean-up über Gel-Chromatographie und Mini-Kieselgel-Säulen-Chromatographie. 5. Mitteilung: Methode zur Aufarbeitung von Lebensmitteln und Futtermitteln pflanzlicher und tierischer Herkunft für die Multirückstandsbestimmung lipoid- und wasserhaltiger Pflanzenbehandlungsmittel (Erweiterte Tabellen der Chromatographie-Bedingungen der 3. Mitteilung). Fresenius Z. Anal. Chem. 322, 443 – 445 (1985)
- [8] GEYER, H. J.; J. SCHEUNERT; F. KORTE: Relationship between the lipid content of fish and their bioconcentration potential of 1,2,4-trichlorobenzene, Chemosphere 14, 545 – 555 (1985)
- [9] OHLHOFF, G.: Riechstoffe und Geruchssinn: Die molekulare Welt der Düfte, Springer-Verlag Berlin, Heidelberg, New York (1990)

Eingegangen: 16. Mai 1994
Akzeptiert: 02. August 1994

Bestimmung von Mineralölkohlenwasserstoffen im Boden

– Bodenstandards und Ringanalysen

Hildegard Fischer, Hans-Jürgen Kretzschmar, Gabriele Christoph, Volker Neyen

BAM, Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung, Unter den Eichen 87, D-12205 Berlin

Korrespondenzautor: Dr. H.-J. Kretzschmar

Zusammenfassung

Die IR- und GC-Methode zur Bestimmung von Mineralölkohlenwasserstoffen im Boden wurden in Ringversuchen hinsichtlich ihrer Reproduzierbarkeit und Richtigkeit überprüft. Als Bodenstandards dienten homogenisierte, natürliche und mit Mineralöl aufgestockte, relativ einfach zusammengesetzte Böden. Die relative Wiederhol- und Vergleichbarkeit nach der IR-Methode lagen bei etwa 5 bzw. 23 %, dagegen wurde bei der GC-Analyse ein wesentlich höherer Fehlerstrebereich gefunden, insbesondere bei Verwendung der split/splitless-Injektionstechnik.

Stabilitätsuntersuchungen an den Böden im Zeitraum eines Jahres ergaben bei Raumtemperatur MKW-Abbauraten von etwa 25 %, bei tieferen Temperaturen war infrarotspektroskopisch kein Abbau nachweisbar. Danach wären die Böden als Kontrollstandards für das MKW-Analysenverfahren geeignet.

Abstract

Determination of Mineral Oil Hydrocarbons in Soils – Soil Standards and Collaborative Trials

The infra-red (IR) and the gas chromatographic (GC) methods for the determination of mineral oil hydrocarbons in soils were exami-

ned in collaborative trials with regard to their accuracy and reproducibility. Natural, homogenized soils and soils spiked with mineral oil were used as standards. The soil matrix was composed relatively simply. The repeatability and reproducibility values obtained were about 5 % and 23 %, respectively. In contrast, the GC method revealed a considerably higher error range, especially by using the split/splitless technique.

The degradation of mineral oil hydrocarbons in soils under different temperatures was investigated by IR throughout one year. The degradation rate at room temperature was about 25 %; at lower temperatures no degradation was detected. Thus, the spiked soils may be used as calibration standards for the mineral oil analysis.

1 Einleitung und Problemstellung

Die Belastung des Bodens und Grundwassers mit Mineralölkohlenwasserstoffen (MKW) stellt heute nach der Zahl der Schadensfälle, z.B. durch Industrieabfälle, undichte Heizöltanks, Transportunfälle oder illegale Deponien von gebrauchten Schmier- oder Motorölen ein ernstes Problem dar. Als

verbindlich anerkanntes Verfahren zur MKW-Bestimmung gilt die Infrarotspektrometrie (IR) nach DIN 38409-H18 für Wasser und Abwasser. Böden und Abfallstoffe können nach einer Soxhlet-Extraktion mit 1.1.2-Trichlortrifluorethan (CFE) in gleicher Weise analysiert werden; allerdings liegt für diesen Geltungsbereich noch keine genormte Analysenmethode vor. Kürzlich wurde nach einem holländischen Verfahren ein iso-Entwurf [1] der Öffentlichkeit zur Stellungnahme vorgelegt.

Für die Quantifizierung von MKW als Summenparameter werden die charakteristische Absorption der aromatischen CH-Gruppe bei $3\,030\text{ cm}^{-1}$, der CH₂-Gruppe bei $2\,925\text{ cm}^{-1}$ und der CH₃-Gruppe bei $2\,958\text{ cm}^{-1}$ herangezogen [2, 3]. Das Intensitätsverhältnis dieser Absorptionsbanden hängt in starkem Maße von der Zusammensetzung des Mineralölproduktes ab, so daß zur Kalibrierung des Analysenverfahrens die Verwendung eines geeigneten Referenzkohlenwasserstoffs zu empfehlen ist.

Die infrarotspektroskopische MKW-Analyse ist in jüngster Zeit Gegenstand kritischer Diskussion. Das Summenverfahren liefert nicht immer richtige Werte. Problematisch bleiben die im Eichfaktor zu berücksichtigenden aromatischen und verzweigten aliphatischen Kohlenwasserstoffe, z.B. in Teerölen oder Vergaserkraftstoffen, deren niedrige Extinktionskoeffizienten größere Meßfehler verursachen können. Grundsätzlich wird der MKW-Meßwert dem wahren Wert um so näher kommen, je mehr der Kalibrierstandard der Zusammensetzung des Analyten entspricht. Dies ist aber in der täglichen Prüfpraxis nur in den seltensten Fällen zu erwarten. Systematische Meßfehler können auch bei stark wechselnder Matrix mit nicht vorhersehbarer Beeinflussung der Meßergebnisse auftreten oder durch Adsorptionsverluste und Kontamination im Spurenbereich hervorgerufen werden. Um störende Matrixeffekte bei der IR-Messung weitgehend auszuschließen, ist die Probenvorbereitung mit größter Sorgfalt durchzuführen.

Diese verfahrenstechnischen Schwierigkeiten sind nur durch einen angemessenen Aufwand an statistischer Qualitätssicherung (QS), Richtigkeits- und Plausibilitätskontrolle sowie durch eine regelmäßige Überprüfung der personellen Qualifikation und der gerätetechnischen Voraussetzungen zu lösen. Ringanalysen sind dazu ein wichtiges Kontrollinstrument. Sie erlauben Analyseergebnisse mit anderen Laboratorien zu vergleichen und dabei systematische Fehler zu erkennen und zu korrigieren. Die Ringanalysenproben können in den Laboratorien als Kontrollstandards eingesetzt werden. Unzureichend abgesicherte oder z.T. falsche Meßergebnisse als Folge ungenügender Qualitätssicherung können zu signifikanten Fehlinterpretationen bei der Bewertung von Gefährdungspotentialen und der Festlegung von Sanierungsmaßnahmen führen.

2 Stand der ISO-Normung

Im Arbeitskreis „Soil quality-chemical methods and soil characteristics“ im ISO/TC 190 wird derzeit ein Standard zur MKW-Bestimmung im Boden erarbeitet, der vorrangig die gaschromatographische Methode (GC) vorsieht, die unter

Vergleichsbedingungen eine geringere Streuung der Meßwerte erwarten läßt und die außer dem MKW-Gehalt zusätzliche Informationen über den Siedeverlauf, die KW-Verteilung und die MKW-Provinienz liefert, die bei der Untersuchung von Schadensfällen von Bedeutung sind. Das IR-Verfahren wird als Screening-Test empfohlen.

Am Extraktionsmittel CFE wird trotz des beabsichtigten weltweiten FCKW-Ausstiegs weiterhin festgehalten und in einer Präambel auf die besonderen Umweltaspekte hingewiesen. Als alternatives Verfahren könnte die Super Fluid Extraktion (SFE) mit überkritischem Kohlendioxid mit Modifiern Eingang in die Normung finden.

Zur Sicherstellung der Richtigkeit der MKW-Analyse wird ein BCR-Mineralölstandard empfohlen, der allerdings keine störenden Einflüsse der Bodenmatrix berücksichtigt. Ein MKW-Referenzboden zur Kontrolle des Gesamtverfahrens steht bis heute noch nicht zur Verfügung.

3 Material und Methoden

3.1 Referenzböden für MKW-Ringanalysen

Der Boden ist im Gegensatz zu Wasser oder Luft eine sehr komplexe Matrix mit sehr unterschiedlicher Zusammensetzung, deren analytische Bearbeitung mit erheblichen Schwierigkeiten verbunden ist. Fragen der Probenahme sowie der Probenkonservierung und -vorbehandlung seien in diesem Zusammenhang besonders erwähnt.

Das Sorptionsverhalten von MKW im Boden wird maßgeblich vom organischem Kohlenstoffanteil (C org) beeinflusst. Erfahrungsgemäß können bei der Extraktion längerer Kohlenwasserstoffe mit CFE Minderbefunde auftreten, so daß noch heute in vielen umweltanalytischen Laboratorien auf das seit langem bewährte Lösemittel Tetrachlorkohlenstoff zurückgegriffen wird, obwohl es wegen seiner Toxizität nicht mehr verwendet werden soll.

Zur Überprüfung der MKW-Analytik wurde zunächst von einfachen Bodenmatrices, z.B. Sandboden oder Boden mit geringem C org-Anteil, ausgegangen.

Referenzboden RB 1: 1 kg Sandboden der Korngröße 0,1 – 1,0 mm wurden in einer Lösung von 990 mg Heizöl (Siedebereich: 160 – 360 °C) in 1 000 ml CFE suspendiert. Durch langsames Abdestillieren des Lösemittels am Rotationsverdampfer sollte eine gleichmäßige Belegung des Bodens erfolgen. Die Drehbewegung des Destillationskolbens wurde so langsam eingestellt, daß eine Zerstörung der Bodenpartikel und damit eine Veränderung in der Korngrößenverteilung ausgeschlossen werden konnte. Zur Entfernung letzter Lösemittelreste wurde der Sandboden 24 h im Raumklima 23/50 gelagert.

Nach MKW-Untersuchungen an verschiedenen Proben des Referenzbodens wurden Meßwerte mit einer relativen Wiederholstandardabweichung (VI) von etwa 2,5 % gefunden, was auf eine homogene Verteilung im Boden schließen ließ.

Da während des Abdampfens des Lösemittels auch leichterflüchtige MKW-Anteile verdunsten, kann die dem Boden zu-

dotierte MKW-Menge nicht als Sollwert für den Referenzboden zugrunde gelegt werden. Nach eigenen Untersuchungen liegt der MKW-Verlust je nach Trocknungszeit zwischen 10 und 40 %.

Referenzboden RB 2: Ein von einem mit Dieselmotorkraftstoff kontaminierten Standort in Berlin aus einer Tiefe von 3–4 m entnommener Boden, der luftgetrocknet und auf < 2 mm Korngröße gesiebt wurde. Die Homogenisierung und Probenaufteilung für die Ringanalyse erfolgte über einen automatischen Probenteiler.

Referenzböden RB 3, RB 4 und RB 5: Ein vom o.g. Standort entnommener Background-Boden (MKW-Anteil < 2 mg/kg) wurde mit Mitteldestillat (160–365 °C) aufgestockt. Dazu wurde der getrocknete, auf < 2 mm gesiebte und über einen automatischen Probenteiler homogenisierte Boden jeweils mit verschiedenen MKW-Lösungen in CFE wie oben behandelt, gelagert und nochmals homogenisiert. Die MKW-Meßwerte an den aufgestockten Bodenproben lagen im Wiederholstreibereich von etwa 2 %. Die Bodendaten sind in **Tabelle 1** zusammengestellt.

Tabelle 1: Kenndaten der Referenzböden

Kennwort	Referenzböden				
	RB 1	RB 2	RB 3	RB 4	RB 5
Korngröße (mm)	0,1–1	< 2	< 2	< 2	< 2
org. C (%)	0,05	0,34	0,56	0,56	0,56
Schluffanteil	0,025	3,5	3,1	3,1	3,1
Wasser (%)	0,01	0,2	0,2	0,2	0,2
pH-Wert	8,1	7,5	7,9	7,9	7,9
MKW-Dotierung (mg/kg)	990	–	700	600	800

3.2 Methoden

Die MKW-Analyse erfolgte nach ISO/TR 11 046 infrarotspektroskopisch sowie mittels Kapillargaschromatographie. Dazu wurden die Bodenproben mit CFE, in Einzelfällen von den Ringversuchs- (RV) teilnehmern auch mit Tetrachlorkohlenstoff, erschöpfend extrahiert und der MKW-Extrakt durch Reinigung über eine Florisil- oder AIOX-Säule von störenden Begleitstoffen befreit. Die so erhaltenen Extraktlösungen wurden **infrarotspektroskopisch** im Bereich von 2 800–3 125 cm⁻¹ gemessen und der MKW-Gehalt anhand der Extinktionskoeffizienten der relevanten Absorptionsbanden nach einer empirischen Berechnungsformel ermittelt oder durch Vergleichsmessung mit einem externen Mitteldestillat-Standard bestimmt.

Nach dem **GC-Verfahren** wurde der Bodenextrakt an einer unpolaren Kapillarsäule chromatographisch aufgetrennt und der MKW-Gehalt durch Integration der Peakflächen von C10 bis C40 als Summenwert gemessen. Die Berechnung erfolgte über die Kalibrierkurve eines externen BCR-Mineralölstandards. Die Trennleistung der GC-Säule wurde anhand der Basislinientrennung der n-Alkane überprüft. Ebenso sollte eine diskriminierungsfreie Probenaufgabe durch den Response-Vergleich des C20- und C40-Peaks sichergestellt sein.

3.3 Stabilitätsuntersuchung der Referenzböden

Die Referenzböden RB 4 und RB 5 wurden zur Prüfung ihres Stabilitätsverhaltens nach folgenden definierten Bedingungen gelagert:

- im Raumklima 23/50 unter Lichtausschluß
- bei 4 °C im Kühlschrank
- bei – 25 °C und
- bei – 40 °C.

Zur infrarotspektroskopischen Untersuchung der Abbauraten der MKW im Boden wurden jeweils Proben in der für eine Doppelbestimmung ausreichenden Menge in separaten braunen Glasflaschen mit Schraubverschluß unter den genannten Bedingungen gelagert. Damit sollte verhindert werden, daß durch das Öffnen der Glasgefäße und Entnahme von Bodenproben Abbauprozesse gestört und Meßergebnisse ggf. beeinflußt werden.

Die IR-Messung an den im Raumklima 23/50 gelagerten Proben erfolgte monatlich in einem Zeitraum von etwa einem Jahr. Bei + 4 °C gehaltene Proben wurden vierteljährlich, bei – 25 °C gelagerte Proben halbjährig und bei – 40 °C aufbewahrte Proben wurden nach einem Jahr untersucht.

Die Stabilitätsprüfungen bei + 4 °C, – 25 °C und – 40 °C werden zur Zeit noch fortgeführt.

4 Ergebnisse und Diskussion

4.1 Abbauverhalten der MKW im Referenzboden

Für den Abbau von organischen Stoffen im Boden sind im wesentlichen hydrolytische, mikrobielle und photochemische Prozesse verantwortlich. Ein hydrolytischer Abbau des MKW-Referenzbodens konnte ausgeschlossen werden, da der Boden lufttrocken war und MKW hydrolytisch nicht angegriffen werden. Der Einfluß von Licht während der Lagerung war ebenfalls unterbunden. Ein Abbau von MKW konnte somit im wesentlichen nur mikrobiell erfolgen. Durch die Aufstockung des Nullbodens mit einer Lösung von Mitteldestillat in CFE sind die Mikroorganismen zum größten Teil abgetötet worden. Eine Neubelebung kann durch Regenerierung versporter Bakterien oder durch Neubesiedlung erfolgen, da die Proben nicht unter sterilen Bedingungen gehalten wurden.

An den bei + 4 °C, – 25 °C und – 40 °C gelagerten Böden ließ sich über einen Zeitraum von einem Jahr infrarotspektroskopisch kein Abbau der MKW nachweisen. Dagegen wurden im Raumklima 23/50 Abbauraten von etwa 25 % gefunden (→ **Tabelle 2**). Nach einer stärkeren Abnahme der MKW-Konzentration in den ersten Monaten erfolgte gegen Ende der Lagerungszeit ein langsamerer Abbau.

Tabelle 2: MKW-Abbau im Boden

Zeit (Monate)	MKW-Gehalt in mg/kg		MKW-Abbauraten (%)	
	RB 4	RB 5	RB 4	RB 5
0	462	588	–	–
2	432	507	6,5	13,8
7	360	459	22,1	21,9
13	346	451	25,1	23,3

Insgesamt ist festzustellen, daß sich die MKW-Böden über einen längeren Zeitraum relativ stabil verhalten, insbesondere bei tieferen Temperaturen, und daß sie damit geeignet sind, als Kontrollmaterialien zur Kalibrierung und Überwachung des MKW-Meßverfahrens eingesetzt zu werden.

Weitere Untersuchungen an komplexer zusammengesetzten Böden haben seit kurzem begonnen. Erste Ergebnisse eines mit Mitteldestillat aufgestockten Schlammes zeigten trotz des wesentlich höheren organischen Kohlenstoff-Anteils ein analoges Verhalten zu den Bodenproben.

4.2 MKW-Ringanalysen

Bei Paralleluntersuchungen an mit MKW belasteten Bodenproben wurden von verschiedenen privaten Prüflaboratorien sehr unterschiedliche, z.T. um mehrere Zehnerpotenzen differierende Analysenwerte ermittelt. Als eine mögliche Ursache hierfür ist die Tatsache zu sehen, daß die eingesetzten Analysenmethoden nicht auf ihre Vergleichbarkeit hin überprüft worden sind. Die gesetzesbezogene Analytik erfordert aber in besonderem Maße das Arbeiten mit gerichtsfesten Methoden-Konventionen, um eine Vergleichbarkeit der Meßergebnisse zwischen amtlichen Prüfinstituten und anderen privaten Laboratorien sicherzustellen. Aus diesem Anlaß konstituierte sich 1989 im Rahmen eines vom Senator für Stadtentwicklung und Umweltschutz geförderten Forschungsvorhabens ein Arbeitskreis „Umweltanalyse organischer Stoffe“ unter Federführung der BAM, dem z.Z. etwa 30 private Laboratorien und staatliche Institute angehören.

Ziel des AK ist, durch die regelmäßige Veranstaltung von Ringanalysen (RA) sowie durch einen intensiven Informations- und Erfahrungsaustausch die Richtigkeit und Vergleichbarkeit der nach standardisierten Analyseverfahren gewonnenen Meßdaten sicherzustellen und die Fachkompetenz und Funktionstüchtigkeit der ausführenden umweltanalytischen Laboratorien gegenüber dem Auftraggeber nachzuweisen. Im Rahmen der Akkreditierung und Überwachung der Prüflaboratorien ist eine jährliche Teilnahme an Ringanalysen und die Dokumentation der Ergebnisse gegenüber der Akkreditierstelle zwingend vorgeschrieben. Der AK steht in seiner Zielsetzung in enger Kooperation mit der Geschäftsstelle des Deutschen Akkreditierungssystems Prüfwesen (DAP).

An den Ringversuchen nahmen bis zu 22 private Umweltlaboratorien, überwiegend aus dem Land Berlin, teil. An den von der BAM verteilten Bodenproben RB 1, RB 2 und RB 3 sollten jeweils 4 MKW-Einzelwerte bestimmt werden. Diese wurden im nachhinein statistisch nach dem Grubbs-Test [4] auf mögliche Ausreißer überprüft und ggf. bereinigt. Die von den RA-Teilnehmern zusätzlich angeforderten Angaben zu Extraktionsbedingungen, Clean-up, IR-Meßmethodik und Kalibrierung ermöglichten, systematische Meßfehler zu interpretieren und ggf. Hinweise zur Verbesserung der Analysemethoden zu geben. Die statistische Auswertung erfolgte nach dem Cochran- und Dixon-Test gemäß ISO 5725.

Die grafische Auswertung der RA an der Bodenprobe RB 1 (→ Abb. 1) zeigt einen MKW-Mittelwert von 510 mg/kg (etwa 50 % der MKW-Dotierung), der als Sollwert (x_{soll}) für die Bewertung der Ergebnisse der einzelnen Laborato-

rien zugrunde gelegt wurde. Für die relative Wiederhol- (VI) und Vergleichsstandardabweichung (VR) wurden Werte von 3,1 bzw. 19,2 % gefunden. Die in der Abb. 1 gestrichelten Linien entsprechen der zulässigen Toleranz von $x_{\text{soll}} \pm 1$ SR und dem Bereich mit einer zweifachen Sollstandardabweichung (2 SR). Als Sollwerte für die Wiederholbarkeit und Vergleichbarkeit wurden nach eigenen Erfahrungen aus Ringversuchen und aus Literaturdaten 10 bzw. 20 % festgelegt. Nach diesen Anforderungen lagen von 13 Laboratorien 9 im zulässigen Bereich von $x_{\text{soll}} \pm 1$ SR. Hinsichtlich der Wiederholbarkeit erfüllten alle Laboratorien die Anforderung von ± 1 SI.

Die Festlegung der Toleranz von $x_{\text{soll}} \pm 1$ SR wurde gewählt, da es sich bei der Bodenprobe um eine sehr einfach zu analysierende Matrix handelt, mit einer engen Korngrößenverteilung und mit sehr geringen Anteilen von Schluff und organischem Kohlenstoff. Dies bestätigten auch die gefundenen Werte für die Wiederholbarkeit und Vergleichbarkeit gegenüber den Sollwerten.

Der Referenzboden RB 2 entstammt einer in etwa 4 m Tiefe gelegenen Ölnsel aus einem 1930 mit Dieselkraftstoff verunreinigten Boden. Es kann davon ausgegangen werden, daß die MKW bereits stark abgebaut und chemisch verändert vorliegen.

An der RA nahmen 22 Laboratorien teil, deren statistische Auswertung Abb. 2 zeigt. Folgende Verfahrenskennwerte wurden gefunden:

$$\bar{x} = 77,6 \text{ mg/kg} \quad \text{VI} = 7,7 \% \quad \text{VR} = 25,6 \%$$

Das Labor 13 wurde nach dem Cochran-Test als outlier ausgewiesen. Als Sollwerte wurden der gefundene Mittelwert mit einer zulässigen Toleranz von $x_{\text{soll}} \pm 2$ SR und ein Wiederholstreubereich von ± 2 SI festgelegt unter Zugrundelegung von VI soll = 10 % und VR soll = 20 %.

Gemessen an diesen Anforderungen ließ sich folgendes Ergebnis zusammenfassen:

1. Hinsichtlich des Wiederholstreubereiches lag nur das Labor 13 außerhalb der Toleranz von ± 2 SI, 18 Laboratorien lagen bei $< \pm 1$ SI und die 3 übrigen bei $< \pm 2$ SI.
2. Hinsichtlich der Vergleichbarkeit erfüllten die Laboratorien 4, 6 und 16 die Anforderung von $x_{\text{soll}} \pm 2$ SR nicht. Innerhalb der Toleranz von $x_{\text{soll}} \pm 1$ SR lagen 14 Laboratorien (64 %) und innerhalb von $x_{\text{soll}} \pm 2$ SR 19 Laboratorien (89 %).

Häufigste Fehlerquellen bei den Ausreißern waren Kontaminationen und eine fehlerhafte Kalibrierung.

An der RA des Referenzbodens RB 3, der durch Aufstockung eines aus dem o.g. Standort entnommenen Nullbodens mit Mitteldestillat hergestellt wurde, nahmen 18 Laboratorien teil. Nach der statistischen Auswertung wurde ein Mittelwert von 512 mg/kg mit einer relativen Wiederholbarkeit VI von 4,2 % und einer Vergleichbarkeit VR von 22,0 % gefunden (→ Abb. 3). Als Sollwerte für VI und VR wurden wiederum 10 bzw. 20 % festgelegt. Beim Cochran-Test zur Überprüfung von Ausreißern hinsichtlich der Wiederholbarkeit wurde das Labor 16 als straggler ausgewiesen, erfüllte aber die Anforderung von $< \pm 2$ SI. Alle übrigen Laborato-

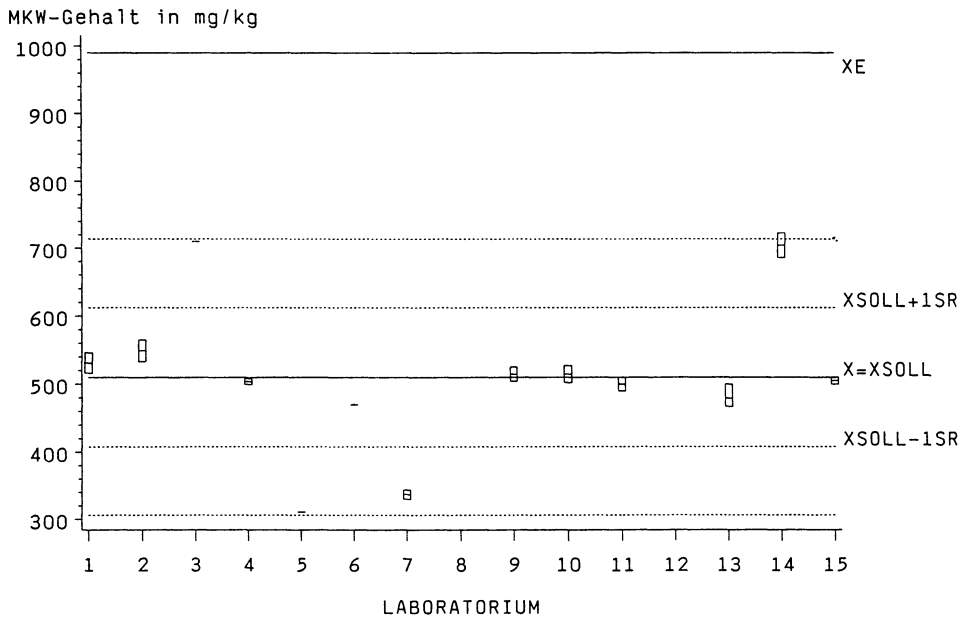


Abb. 1: IR – Ringanalyse von Mineralölkohlenwasserstoffen im Referenzboden RB 1
MKW – Gehalt in mg/kg

Gesamtmittel	\bar{x} = 510	x_{soll} = 510	x_E = 990
Wiederholstd.abw.	SI = 16	SI_{soll} = 51	
Wiederholvar.koef.	VI = 3,08 %	VI_{soll} = 10,00 %	
Vergleichstd.abw.	SR = 98	SR_{soll} = 102	
Vergleichsvar.koef.	VR = 19,22 %	VR_{soll} = 20,00 %	

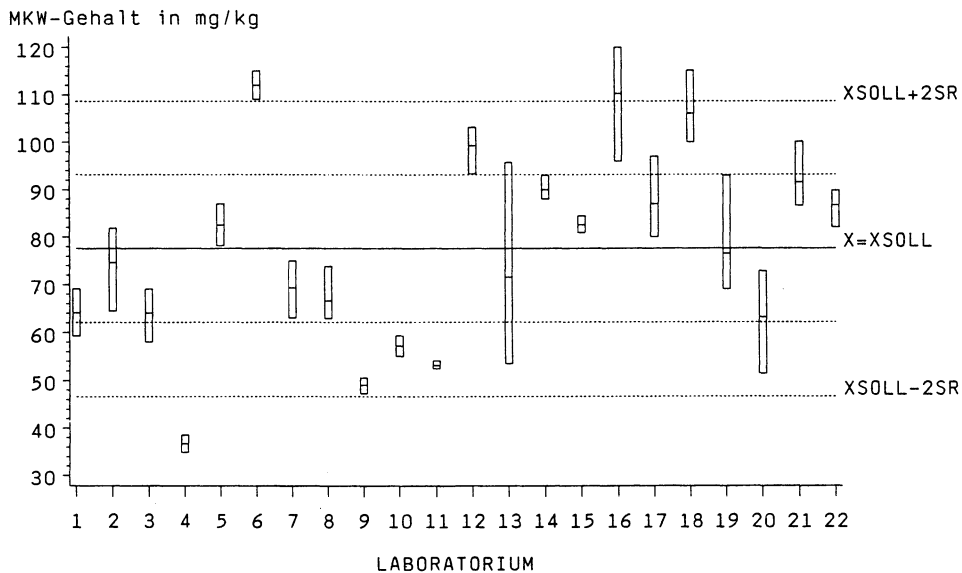


Abb. 2: IR – Ringanalyse von Mineralölkohlenwasserstoffen im Referenzboden RB 2

MKW – Gehalt in mg/kg		
Gesamtmittel	\bar{x} = 77,6	x_{soll} = 77,6
Wiederholstd.abw.	SI = 5,9	SI_{soll} = 7,8
Wiederholvar.koef.	VI = 7,67 %	VI_{soll} = 10,00 %
Vergleichstd.abw.	SR = 19,8	SR_{soll} = 15,5
Vergleichsvar.koef.	VR = 25,58 %	VR_{soll} = 20,00 %

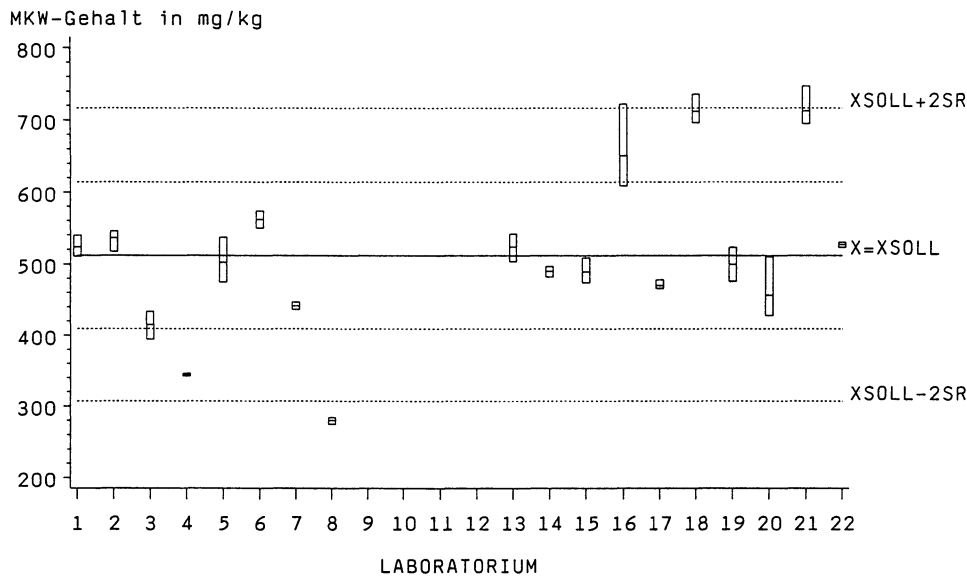


Abb. 3: IR – Ringanalyse von Mineralölkohlenwasserstoffen im Referenzboden RB 3

MKW – Gehalt in mg/kg			
Gesamtmittel	$\bar{x} = 512,0$	$x_{soll} = 512,0$	
Wiederholstd.abw.	SI = 21,4	$SI_{soll} = 51,2$	
Wiederholvar.koeff.	VI = 4,19 %	$VI_{soll} = 10,00 \%$	
Vergleichstd.abw.	SR = 112,6	$SR_{soll} = 102,4$	
Vergleichsvar.koeff.	VR = 22,00 %	$VR_{soll} = 20,00 \%$	

torien lagen innerhalb der Anforderung von $< \pm 1$ SI. Hinsichtlich der Vergleichbarkeit erfüllte nur das Labor 8 die Anforderung von $x_{soll} \pm 2$ SR nicht und lag mit seinen Werten zu niedrig. Damit lagen von insgesamt 18 Laboratorien 13 (72 %) innerhalb von $x_{soll} \pm 1$ SR und 17 (94 %) innerhalb von $x_{soll} \pm 2$ SR.

Die an den Referenzböden RB 2 und RB 3 ermittelten Verfahrenskennwerte für die Wiederholbarkeit und Vergleichbarkeit lagen etwas höher als am Sandboden RB 1, was auf die komplexere Bodenmatrix zurückzuführen ist. Insgesamt kann das Ergebnis der Ringanalysen als durchaus zufriedenstellend gewertet werden und steht in guter Übereinstimmung mit den Ergebnissen aus anderen Arbeitskreisen.

4.3 GC-Ringanalyse

Das GC-Summenverfahren wurde an dem mit Mitteldestillat aufgestockten Referenzboden RB 3 angewandt, und wie die Ergebnisse zeigten (\rightarrow Abb. 4), wurde es nicht beherrscht. Teilgenommen hatten 14 Laboratorien, die nur zum Teil über die in der ISO-Norm geforderte diskriminierungsfreie Probenaufgabe (On-Column oder PTV) verfügten. Sie arbeiteten mit der konventionellen split/splitless-Technik, die erfahrungsgemäß im hochsiedenden Bereich zu einer signifikanten Diskriminierung führt. Die Ergebnisse zeigten bei Laboratorien mit konventioneller Technik eine höhere Fehlerhäufigkeit.

Von 7 Teilnehmern, die über eine Kaltaufgabe verfügten, lagen 2 mit zu hohen Werten außerhalb der Toleranz von

$x_{soll} \pm 2$ SR und von ebenfalls 7 Laboratorien mit split/splitless-Technik lagen 4 außerhalb; 2 Laboratorien mit manueller Probenaufgabe lagen zu hoch oder zu niedrig. Damit erfüllten von 14 Laboratorien 5 mit Kaltaufgabetechnik und 3 mit konventioneller Ausrüstung, d.h. insgesamt nur 57 % die Anforderungen.

Die Schwierigkeit des Verfahrens liegt in der externen Kalibrierung mit einem Mineralölstandard, dessen KW-Verteilung nicht in jedem Fall mit der der Bodenprobe übereinstimmt. Die Probenaufgabe stellt bei dem Verfahren aber die größte Fehlerquelle dar. Die Quantifizierung mit einem internen Standard würde mit Sicherheit derartige Meßfehler vermeiden. Leider ist diese Methode in der ISO/DIS 11 046 nicht vorgeschrieben. Da der CFE-Extrakt gleichermaßen für die IR- und GC-Messung verwendet wird, kann kein interner Standard verwendet werden, ohne die IR-Messung nachteilig zu beeinflussen. Die Zugabe eines Standards während der Extraktion würde eine im IR-Bereich von 2 800 – 3 125 cm transparente Substanz erfordern.

Die Auswertung der RA ergab folgende statistischen Werte:

$$\bar{x} = 527 \text{ mg/kg} \quad VI = 6,4 \% \quad VR = 35,1 \%$$

Positiv zu erwähnen war nur die gute Übereinstimmung der nach dem IR und GC-Verfahren gefundenen MKW-Mittelwerte von 512 bzw. 527 mg/kg. In Anbetracht der Schwierigkeiten sollte das GC-Verfahren nur zur Prüfung der Identität der MKW, d.h. zur Untersuchung seiner KW-Verteilung und Provenience eingesetzt werden. Jedes Labor sollte sich eingehend prüfen, ob es bei Einsatz dieses Ver-

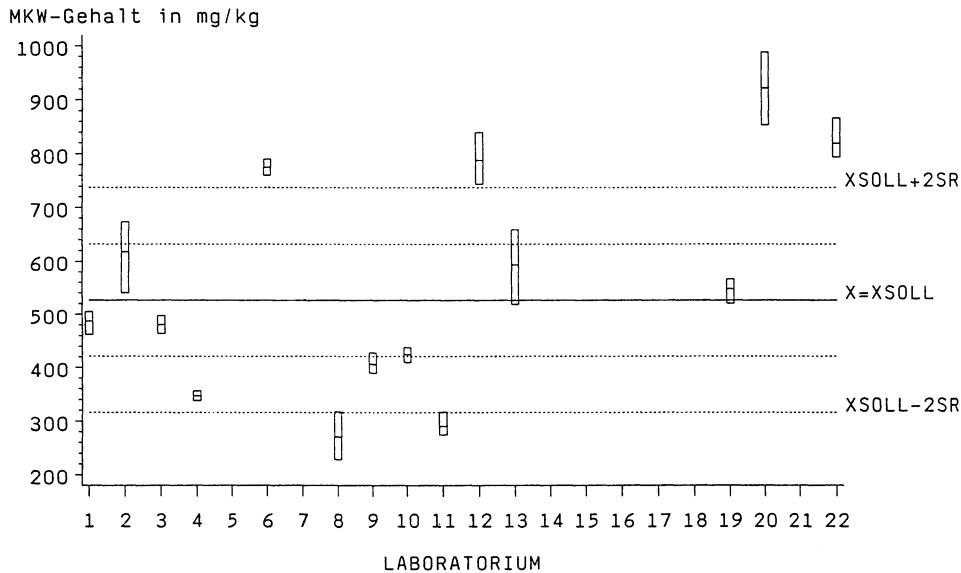


Abb. 4: GC – Ringanalyse von Mineralölkohlenwasserstoffen im Referenzboden RB 3

MKW – Gehalt in mg/kg

Gesamtmittel	$\bar{x} = 526,5$	$x_{\text{soll}} = 526,5$
Wiederholstd. abw.	SI = 33,5	$SI_{\text{soll}} = 52,6$
Wiederholvar.koef.	VI = 6,36 %	$VI_{\text{soll}} = 10,00 \%$
Vergleichstd.abw.	SR = 184,8	$SR_{\text{soll}} = 105,3$
Vergleichsvar.koef.	VR = 35,10 %	$VR_{\text{soll}} = 20,00 \%$

fahrens über die nötige instrumentelle Ausrüstung und Fachkompetenz verfügt. Die split/splitless-Technik ist in keinem Fall zu verwenden. Falls ein Auftraggeber die MKW-Bestimmung nach der GC-Methode verlangt, sollte das Ergebnis mittels IR abgesichert werden.

5 Schlußfolgerungen und Ausblick

Die MKW-Bestimmung in Bodenproben stellt heute in analytischen Laboratorien einen wesentlichen Teil der täglichen Prüfpraxis dar. Der große Probendurchsatz erlaubt in der Regel nur Einzelbestimmungen. Mehrfachbestimmungen sind aus Zeitgründen die Ausnahme. Infolge der ungenügenden Absicherung der Meßwerte können systematische Fehler auftreten, die auch bei Plausibilitätskontrollen nicht immer erkannt werden.

Trotz der noch bestehenden Lücken im Qualitätssicherungssystem ist ein gewachsenes Qualitätsbewußtsein in den analytischen Laboratorien festzustellen. Im Rahmen der vielfältigen Qualitätssicherungsmaßnahmen sind die Teilnahme an Ringversuchen und ein regelmäßiger Probentausch unter den Laboratorien ein ebenso wesentliches Kontrollinstrument wie die Überprüfung der Richtigkeit von Analyseergebnissen durch Kalibrierung des Meßverfahrens mit einem Bodenstandard. Ziel muß letztendlich sein, Routineproben mit der gleichen Sorgfalt zu behandeln und statistisch abzusichern wie Ringversuchsproben.

Danksagung

Die vorliegende Arbeit wurde vom Senator für Stadtentwicklung und Umweltschutz Berlin gefördert, wofür an dieser Stelle gedankt werden soll.

Herrn Dipl.-Math. T. FRITZ danken wir für die statistische Auswertung der Meßergebnisse.

6 Literatur

- [1] ISO/DIS 11 046 (1992): Soil quality – Determination of mineral oil content – Method by infrared screening und gas chromatographic method
- [2] H. HELLMANN: IR-spektroskopische Analyse der Alkane von Böden, Gewässerschwebstoffen und Sedimenten. Z. Wasser – Abwasser – Forschung 24, 226 – 232 (1991)
- [3] H. KÄGLER: Neue Mineralölanalyse. Dr. Alfred-Hüthig-Verlag, Heidelberg 1969
- [4] Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung (DEV), Allgemeine Angaben (Gruppe A), Ringversuche, Auswertung (A 42), Mai 1984

Eingegangen: 30. August 1993
Akzeptiert: 13. September 1993