

## **Texte 32/02**

UMWELTFORSCHUNGSPLAN DES BUNDESMINISTERIUMS FÜR UMWELT,  
NATURSCHUTZ UND REAKTORSICHERHEIT  
Forschungsbericht 299 71 224  
UBA-FB 000303

### **Evaluierung von Verfahren für die Untersuchung von Böden nach § 8 Bundes-Bodenschutzgesetz (BBodSchG)**

**Dr. Heike Traub, Dr. Matthias Koch , Dr.-Ing. Detlef Lück , Dr. Tin Win,  
Dr. Petra Lehnik-Habrink, Dipl.-Chem. Karin Schultze**

Bundesanstalt für Materialforschung und –prüfung (BAM), Berlin

**Dr. Ulrich Saring, Dipl.-Geoökologe Richardo Plagemann**

Sakosta Euro Consult GmbH, München

## **Zusammenfassung**

### **Evaluierung von Verfahren für die Untersuchung von Böden nach § 8 Bundes-Bodenschutzgesetz (BBodSchG)**

Das Bundes-Bodenschutzgesetz legt die Bedingungen für einen effektiven Bodenschutz und für die Sanierung von Altlasten fest. In der Bundes-Bodenschutz- und Altlastenverordnung (BBodSchV) sind die Grenzwerte und die Verfahren zur Bestimmung umweltgefährlicher Stoffe in Böden festgeschrieben.

Ziel dieses Projektes war es ausgewählter Verfahren durch Vergleichsuntersuchungen und Ringversuche zu evaluieren. Neue Verfahren zur Bestimmung anorganischer und organischer Schadstoffe sollten entwickelt und mit den bestehenden Standardverfahren verglichen werden.

Trotz des weit verbreiteten Einsatzes der ICP-OES gibt es bis heute keine nationale bzw. internationale Norm für die Bestimmung von Schwermetallen in Bodenextrakten mit dieser Methode. Unter besonderer Berücksichtigung von Königswasserextrakten von Bodenproben wurde der Einfluss spektraler und nichtspektraler Störungen auf die Richtigkeit der Ergebnisse systematisch untersucht. Außerdem wurden Konzentrationsäquivalente ermittelt. Basierend auf diesen Resultaten wurde ein Norm-Entwurf bei der entsprechenden ISO TC 190 – Arbeitsgruppe eingereicht.

Um Verfahren zur Bestimmung von Chrom(VI) im Boden zu untersuchen, wurden bereits vorhandene Verfahren miteinander verglichen. Dazu wurden Bodenproben mit phosphatgepufferter Aluminiumsulfat-Lösung (DIN 19734), mit Wasser nach DIN 38414 - S4 und mit 0,1 mol/l  $K_2HPO_4$ -Lösung bei pH 11,4 und Raumtemperatur extrahiert. Ferner wurden Proben mit  $Na_2CO_3$  / NaOH - Lösung (pH 13,5) unter Erhitzen auf 90 - 95 °C extrahiert (EPA-Methode 3060A). Mit Hilfe dieser Methode kann das gesamte Chrom(VI) bestimmt werden, während die anderen Methoden nur das lösliche Cr(VI) erfassen. Die Extraktion mit  $K_2HPO_4$ -Lösung unter Erhitzen führt zu den gleichen Ergebnissen wie die EPA-Methode, wobei die Extrakte jedoch im Hinblick auf die photometrischen Bestimmung einfacher zu handhaben sind.

Um die überarbeitete Vorschrift zur Bestimmung von Cyaniden in Bodenproben ISO DIS 11262 (12 / 1998) zu validieren, wurde ein Ringversuch durchgeführt. Der dabei erhaltene hohe Vergleichsvariationskoeffizient für leicht freisetzbare Cyanid deutet auf Mängel bei der Methode hin. Durch umfangreiche Untersuchungen konnte gezeigt werden, dass die Pufferkonzentration und das Puffervolumen erhöht werden müssen, um die Pufferkapazität von kalkhaltigen Böden zu kompensieren und den für die Bestimmung von leicht freisetzbarem Cyanid vorgeschriebenen pH-Wert von 4 zu erreichen.

Die Gewinnung eines Bodensättigungsextraktes ist eine Methode um die Mobilität von anorganischen Schadstoffen im Boden im Hinblick auf eine Kontamination des Grundwassers zu ermitteln. Im Rahmen des Projektes wurde ein Säulenelutionsverfahren zur Bestimmung von Spurenelementen entwickelt. Beim für die Untersuchungen verwendeten Boden sind die im Säuleneluat ermittelten Elementkonzentrationen mit denen im Bodensättigungsextrakt vergleichbar, während die Analyse andere Extrakte, wie z.B. der Ammoniumnitratextrakte (DIN 19730) oder der Eluate mit Wasser (DIN 38414 – S4), zu anderen Ergebnissen führt. Um zu untersuchen, inwieweit dies auch für andere Bodenmaterialien zutrifft, sind weitere Versuche notwendig.

Die Evaluierung der Verfahren zur Bodenuntersuchung lt. BBodSchV umfasste vier Schadstoffgruppen aus dem Bereich organischer Umweltkontaminanten. Dazu gehörten die Polycyclischen aromatischen Kohlenwasserstoffe (PAK), die Polychlorierten Biphenyle (PCB), die Organochlorpestizide (OCP) sowie Pentachlorphenol (PCP).

Die existierenden Analysenverfahren wurden für jeden Parameter (PAK, PCB, OCP und PCP) anhand von drei trockenen Böden miteinander verglichen. Zusätzlich wurden Versuche mit feuchtem Bodenmaterial durchgeführt. Die Teilschritte der Verfahren (Extraktion, clean-up, analytische Bestimmung) wurden eingehend untersucht. Für die Evaluierung der Verfahren wurden zudem auch sekundäre Verfahrensmerkmale, wie z.B. Arbeits- und Zeitaufwand sowie Handhabbarkeit der Verfahren in Betracht gezogen.

Der Vergleich von vier PAK-Verfahren lt. BBodSchV (Merkblatt Nr.1 – LUA, DIN ISO 13877, VDLUFA, Handbuch-Altlasten Bd.7) zeigte zunächst, dass die Wiederholstandardabweichungen der einzelnen Verfahren einander sehr ähnlich sind. Diese lagen bei ca. 2 – 6 %. Ein Vergleich der Verfahren bezüglich der PAK-Gehalte machte deutlich, dass die Wahl des Referenzverfahrens die Auswertung wesentlich beeinflusst. Eine Aussage über signifikante Verfahrensunterschiede wird dadurch erschwert, dass innerhalb der einzelnen Verfahren Alternativmöglichkeiten zulässig sind. Es zeigte sich jedoch die Tendenz, dass Heißextraktionen (besonders ASE) zu

geringfügig höheren PAK-Wiederfindungen führen als Kaltextraktionen (z.B. Schütteln). Hinsichtlich der sekundären Verfahrenseinschätzung kommt man zu dem Schluss, dass die Verfahren lt. VDLUFA und Handbuch-Altlasten sehr zeitintensiv sind. Bei diesen beiden Verfahren sind interne Standards zwingend erforderlich, da ansonsten mit systematischen Fehlern von ca. 10 % zu rechnen ist. Die Messmethoden GC-MS und HPLC-F/DAD sind für die PAK-Bestimmung in Böden geeignet. Der Mehraufwand bei der GC-MS-Methode durch die empfohlene Verwendung interner Standards zahlt sich durch die höhere Trennleistung dieser Methode aus.

Im Rahmen der PCB-Bestimmung wurden drei Verfahren lt. BBodSchV (E DIN ISO 10382, DIN 38414-20, VDLUFA-Methodenbuch Bd. VII) miteinander verglichen. Bis auf die Ergebnisse aus einer Versuchsreihe zeigten diese drei PCB-Verfahren vergleichbare Ergebnisse. Es hat sich weiterhin gezeigt, dass die ASE-Extraktion (gemäß BAM-Hausverfahren) bei allen untersuchten Böden zur höchsten PCB-Wiederfindung führt. Sowohl GC-ECD als auch GC-MS sind geeignet, um PCB-haltige Böden zu analysieren. Es wird empfohlen, mit einem internen Standard zu arbeiten, welcher der Bodenprobe vor Beginn der Extraktion zugesetzt wird. Bezüglich des Arbeits- und Zeitbedarfs der verglichenen Extraktionsverfahren ist die Schüttelmethode gemäß VDLUFA die aufwendigste.

Für die OCP-Bestimmung in Böden waren zwei Verfahren Gegenstand der Evaluierung (E DIN ISO 10382, VDLUFA). Aus den Ergebnissen der Untersuchungen kann geschlussfolgert werden, dass beide Verfahren Unzulänglichkeiten aufweisen und einer Überarbeitung bedürften. Das VDLUFA-Verfahren ist hinsichtlich einer 16-stündigen Extraktion wesentlich zeitaufwendiger als das ISO-Verfahren. Des Weiteren treten beim VDLUFA-Verfahren Probleme bei der Probenaufbereitung durch restliches Aceton auf. Positiv zu bewerten ist beim VDLUFA-Verfahren jedoch die Zugabe des internen Standards vor Beginn der Extraktion im Gegensatz zum ISO-Verfahren. Für die analytische Bestimmung von OCP kann sowohl auf GC-ECD als auch auf GC-MS zurückgegriffen werden. Beide Messmethoden führen zu vergleichbaren Ergebnissen.

Bei der PCP-Bestimmung in Boden zeigten sowohl Laborvergleichsuntersuchungen als auch Ringversuchsergebnisse, dass die Anwendung des Normentwurfes E DIN ISO 14154 zu systematischen Minderbefunden führt. Für eine hohe Extraktionsausbeute scheint ein alkalisch/wässriges-System besser geeignet zu sein, als das in E DIN ISO 14154 genannte Hexan/Aceton-Gemisch. Auch unpolare organische Lösungsmittel (z.B. Hexan, Petrolether) führen nicht zu einer vollständigen PCP-Extraktion aus Böden.

Im Rahmen der Entwicklung eines Bodenelutionsverfahrens wurden ausgehend von der Vornorm DIN V 19736 PAK-Untersuchungen an zwei verschiedenen Böden durchgeführt. Im Ergebnis dieser Untersuchungen wurde festgestellt, dass die 16 EPA-PAK ein sehr unterschiedliches Elutionsverhalten aufweisen. Für die niedermolekularen PAK (Naphthalin, Acenaphthylen, Acenaphthen, Fluoren, Phenanthren, Anthracen) konnten nicht in jedem Fall Gleichgewichtsverhältnisse erzielt werden. Diese sind jedoch eine wesentliche Voraussetzung für die Vereinfachung der Säulenelutionsversuche hinsichtlich der Berechnung von Eluatkonzentrationen. Für die höhermolekularen PAK ab Fluoranthen können Gleichgewichtsverhältnisse relativ leicht erhalten werden. Diese werden durch eine lange Kontaktzeit Boden/Wasser erreicht, welche durch lange Säulen und geringe Flussraten realisiert werden können. Entsprechend der abnehmenden Löslichkeit der PAK mit zunehmender molarer Masse tragen die höhermolekularen PAK-Komponenten ab Benzo[b]fluoranthen nur noch unwesentlich zum PAK<sub>15</sub>-Wert gemäß BBodSchV bei.

Mobile Messtechniken (z.B. mobile RFA, GC-MS, Ionenmobilitätsspektrometrie) gewinnen zunehmend an Bedeutung. Um Vor-Ort-Analytikverfahren für die Bestimmung von Schwermetallen in unterschiedlichen Böden bzw. für BTEX und leichtflüchtige Halogenkohlenwasserstoffe (LHKW) in Bodenluft zu evaluieren, wurde ein Feldringversuch durchgeführt. Die Ergebnisse zeigen das Potential, aber auch die Grenzen der Vor-Ort-Verfahren im Vergleich zu den Laborverfahren auf.

Forderungen nach ausreichender Qualitätssicherung in Routinelaboratorien sind bereits im Anhang 1 der BBodSchV detailliert aufgeführt. Dennoch bereitet die konkrete Umsetzung dieser Maßnahmen in der Praxis zur Zeit noch erhebliche Probleme. Insbesondere die Ermittlung der Messunsicherheit auf der Basis des GUM-Konzeptes ist schwierig zu handhaben. Deshalb wird ein in der Praxis gangbarer Weg auf der Grundlage der Anwendung von zertifizierten Referenzmaterialien (ZRM), der Dotierung oder von Ringversuchsergebnissen vorgeschlagen. Zusätzlich wird ein Konzept vorgeschlagen, wie die Gleichwertigkeit von Analysenverfahren statistisch geprüft werden könnte. Als eine Möglichkeit der Qualitätskontrolle wird die Verwendung von ZRM in Routinelaboratorien in Verbindung mit laborinternen Referenzmaterialien vorgeschlagen. Die Anzahl der zertifizierten Boden-Referenzmaterialien weltweit, vor allem solche für die extrahierbaren Gehalte zertifiziert sind, ist sehr gering. Deshalb wird ein Programm zur ZRM-Herstellung für Bodenuntersuchungen auf der Grundlage der Grenzwerte des Anhang 2 der BBodSchV angeregt.

Die Ergebnisse des Vorhabens unterstützen die (Weiter-)Entwicklung internationaler und nationaler Normen und stellen einen möglichen Beitrag zu einer zukünftigen Novellierung der Bundes-Bodenschutz- und Altlastenverordnung (BBodSchV) dar.