

# Entwicklung und Validierung eines parametergruppenübergreifend einheitlichen Extraktionsverfahrens für chlorierte und nicht chlorierte schwerflüchtige Kohlenwasserstoffe

Aufgabe des Projektes war die Entwicklung eines einheitlichen Extraktionsverfahrens für die Bestimmung von chlorierten und nicht chlorierten schwerflüchtigen Kohlenwasserstoffen aus einem Extrakt. Dabei stand die Erhöhung der Qualität der Feststoffanalytik bei gleichzeitig gesenktem Arbeitsaufwand im Labor im Vordergrund. Mit dem Ziel einer leichten Normierbarkeit und einer zügigen Verbreitung des Verfahrens wurde auf die Verwendung herstellerspezifischer Gerätschaften, wie Edge<sup>1</sup>, ASE<sup>2</sup> oder Mikrowelle<sup>3</sup>, verzichtet.

Nach Sichtung der einschlägigen Normung wurden im Rahmen des LFP-Vorhabens L 1.20 zwei Verfahrensvarianten, das Schütteln und die Ultraschallbehandlung als Extraktionsmethoden ausgewählt, da diese den in den Normen genannten Verfahren am nächsten kommen. Die Optimierungsuntersuchungen bezüglich der Extraktionsausbeute wurden an einem schwach belasteten Bodenmaterial durchgeführt, wobei nur die EPA PAK<sup>4</sup>, BaP<sup>5</sup>, PCB<sup>6</sup> und CKW<sup>7</sup> bestimmt wurden.

Als Extraktionsmittel ist ein Gemisch aus Aceton und Cyclohexan eingesetzt worden, wobei 50 mL Aceton und 50 mL Cyclohexan bei einer Probeneinwaage von 50 g bei Betrachtung der Medianwerte der untersuchten Analyten ausreichend sind. Die ausgewählte Extraktionszeit betrug 60 Minuten. Die anschließende Entfernung von Aceton erfolgte, wie in der einschlägigen Normung beschrieben, durch zweimaliges Ausschütteln mit jeweils 100 mL Wasser. Nach einer Trocknung über Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> konnten die so erhaltenen Extrakte direkt analysiert werden. Für beide Extraktionsvarianten sind Arbeitsanweisungen formuliert worden, die auf weitere Probenmatrices, einen hoch kontaminierten Boden (selbst dotiert) und einen Straßenaufbruch angewandt wurden. Als Ergebnis des Vorhabens konnten Anweisungen für zwei annähernd gleichwertige Extraktionsverfahren erstellt werden. Beide Verfahren sind als höchst handhabbar zu bezeichnen und können mit normaler Laborausstattung reproduziert werden.

Für beide Extraktionsverfahren wurden anschließend im Rahmen des LFP-Vorhabens L 1.21/1.22 die Probenmaterialien (schwach belasteter Boden, hoch kontaminierter Boden und Straßenaufbruch) 10-fach extrahiert und die vorgegebenen Analyten bestimmt.

Die Ergebnisse lassen sich wie folgt zusammenfassen:

- Für den Nachweis aller Analyten MKW<sup>8</sup>, CKW, BaP, EPA PAK, PCB, EOX<sup>9</sup> und Lipophile Stoffe ist eine Extraktmenge von mindestens 25 mL notwendig.

---

<sup>1</sup> Edge – automatisiertes Extraktionssystem der Firma CEM, <https://cem.com/de/edge>

<sup>2</sup> Accelerated solvent extraction, z.B. Dionex™ ASE™ 350;

[https://www.thermofisher.com/order/catalog/product/083114?gclid=Cj0KCQjw852XBhC6ARIsAJsFPN3QiJ5dXZCHWHa2ud2o74mtCNT0qcYsipA\\_u0ptlkjSppW7qe5Sw3QaAkX0EALw\\_wcB&cid=E.22CMD.DL102.05722.01&ef\\_id=Cj0KCQjw852XBhC6ARIsAJsFPN3QiJ5dXZCHWHa2ud2o74mtCNT0qcYsipA\\_u0ptlkjSppW7qe5Sw3QaAkX0EALw\\_wcB:G:s&s\\_kwid=AL!3652!3!298254391420!e!!g!!accelerated solvent extractor](https://www.thermofisher.com/order/catalog/product/083114?gclid=Cj0KCQjw852XBhC6ARIsAJsFPN3QiJ5dXZCHWHa2ud2o74mtCNT0qcYsipA_u0ptlkjSppW7qe5Sw3QaAkX0EALw_wcB&cid=E.22CMD.DL102.05722.01&ef_id=Cj0KCQjw852XBhC6ARIsAJsFPN3QiJ5dXZCHWHa2ud2o74mtCNT0qcYsipA_u0ptlkjSppW7qe5Sw3QaAkX0EALw_wcB:G:s&s_kwid=AL!3652!3!298254391420!e!!g!!accelerated%20solvent%20extractor)

<sup>3</sup> z.B. <https://cem.de/> oder <https://www.anton-paar.com>

<sup>4</sup> Auflistung von 16 Einzelverbindungen der amerikanischen Bundesumweltbehörde (US Environmental Protection Agency (EPA)) Polyzyklische Aromatische Kohlenwasserstoffe

<sup>5</sup> Benzo(a)pyren

<sup>6</sup> Polychlorierte Biphenyle

<sup>7</sup> Chlorierte Kohlenwasserstoffe

<sup>8</sup> Mineralölkohlenwasserstoffe

<sup>9</sup> Extrahierbare organisch gebundene Halogene

Tab. 1: Notwendige Extraktmenge für die analytische Bestimmung der einzelnen Analyten

<i>Parameter</i>	<i>Extraktmenge für die Analytik</i>
<i>EPA-PAK und BaP</i>	1 mL
<i>PCB/CKW</i>	5 -10 mL
<i>EOX</i>	2 mL
<i>Lipophile Stoffe</i>	10 mL
<i>MKW</i>	2 mL
<b>Summe</b>	<b>25 mL</b>

Nach der Phasentrennung lag die erhaltene Extraktmenge zwischen 34 und 40 mL je Extraktion (Medianwerte des Zwischenberichtes) unabhängig von der Probenmatrix und dem Extraktionsverfahren. Beide Verfahren lieferten die notwendige Extraktmenge.

### **Analytgehalte**

Die Extrakte nach dem Schütteln insbesondere der Böden unterschieden sich bereits optisch von den Extrakten nach der Ultraschallbehandlung. Die Extrakte vom Schüttler waren dunkler gefärbt. Es zeigte sich zudem eine Abhängigkeit von der Leistungsfähigkeit des Ultraschallbades. Die Extrakte aus einem neuwertigen Ultraschallbad waren geringfügig dunkler als die aus einem Ultraschallbad, das bereits lange im Einsatz ist. Wenn ein Ultraschallbad eingesetzt wird, ist dessen Leistungsfähigkeit in Vorabuntersuchungen zu bestätigen.

Für die Böden waren alle Analytgehalte nach dem Schütteln signifikant größer als nach der Ultraschallbehandlung. Besonders deutlich war der Unterschied bei den MKW und den Lipophilen Stoffen.

Die Unterschiede zeigten sich nicht beim Straßenaufbruch. Die Analytgehalte für BaP und Summe EPA PAK waren identisch.

Aufgrund der gravierenden Unterschiede der Analytgehalte in den verschiedenen Extrakten der Böden und zu vernachlässigenden Unterschieden beim technischen und personellen Aufwand wurde das Schütteln als Extraktionsmethode favorisiert.

Eine Arbeitsanweisung ausschließlich für die Schüttelextraktion wurde formuliert und neben vielfältigen weiteren Informationen in der Abfallanalytik tätigen Laboren zur Durchführung eines Laborvergleichs übermittelt. Als Probenmaterial standen die drei bisher untersuchten Probenmatrices (schwach belasteter Boden, hoch kontaminierter Boden, Straßenaufbruch) zur Verfügung.

Insgesamt 10 Labore nahmen am Laborvergleich teil. Leider konnten nicht alle Teilnehmer zu allen geforderten Analyten Ergebnisse berichten. Ausreißer wurden vor der Berechnung der Vergleichsstandardabweichung, die als entscheidendes Beurteilungskriterium herangezogen wurde, eliminiert. Die relative Vergleichsstandardabweichung sollte unter 20 % (vgl. Leistungsbeschreibung zum Vorhaben L 1.22) liegen.

Die berechneten relativen Vergleichsstandardabweichungen liegen für alle Analyten unabhängig von der Probenmatrix im Bereich von 9 bis 26 %. Im Durchschnitt wurde eine relative Vergleichsstandardabweichung von 16 % erreicht. Diese relative Vergleichsstandardabweichung liegt unter 20 % und erfüllt damit die Anforderungen des Leistungsverzeichnisses. Zudem liegt sie unterhalb bzw. in der Größenordnung der relativen Vergleichsstandardabweichung typischer vergleichbarer Bodenringversuchsdaten. Beim LÜRV-Boden-Ringversuch 202310 wurden für die PCB's komponentenabhängig Vergleichs-

<sup>10</sup> [https://www.lanuv.nrw.de/fileadmin/lanuv/analytik/ringversuche/Ergebnisbericht\\_Boden\\_2023.pdf](https://www.lanuv.nrw.de/fileadmin/lanuv/analytik/ringversuche/Ergebnisbericht_Boden_2023.pdf)

standardabweichungen zwischen 17,2 und 28,5 % erreicht. Für PAKs (BaP und Summe EPA PAK) wurden 2023 beim Bodenringversuch der BAM11 Werte von 13,4 bis 17,7 % für BaP und 9,6 bis 15,4 % für die Summe EPA PAK für 3 verschiedene Probenniveaus berichtet. Für MKW lag die rel. Vergleichsstandardabweichung in diesem Ringversuch (BAM, Boden, 2023) für die 3 Probenniveaus zwischen 13,7 und 20,8 %.

Damit deutet sich sogar eine Verbesserung der typischen relativen Vergleichsstandardabweichungen durch die Anwendung eines einheitlichen Extraktionsverfahrens bei Feststoffmatrices an. In Vergleich zu typischen Ringversuchen wurden im Laborvergleich keine Probenmatrices, die zuvor bis auf eine Analyseneinheit < 250 µm zerkleinert und homogenisiert wurden, eingesetzt. Vor diesem Hintergrund ist das Ergebnis als sehr gut zu bewerten.

Die Herstellung nur eines Extraktes für den Nachweis der ausgewählten Analyten des Vorhabens aus Feststoffen führt zudem zu einer signifikanten Einsparung an Arbeitszeit und Lösemitteln (Kosteneinsparung Laborabhängig bis 75% möglich).

Die Anwendung der ausgewählten Extraktionsmethode für den Nachweis chlorierter und nicht chlorierter schwerflüchtiger Kohlenwasserstoffe aus verschiedenen kontaminierten Böden und Straßenaufbruch kann damit empfohlen werden. Das Projekt konnte erfolgreich abgeschlossen werden.

Link zum Download des Forschungsberichtes:

<http://www.laenderfinanzierungsprogramm.de/projektberichte/laga/#laga-L-1-20-21>

**Förderhinweis:**

*Die Projekte L 1.20 und L 1.21/22 der LAGA wurden aus Mitteln des Länderfinanzierungsprogramms (LFP) „Wasser, Boden und Abfall“ finanziert.*



Bund/Länder-Arbeitsgemeinschaft Abfall

---

<sup>11</sup> [https://rrr.bam.de/RRR/Content/DE/Downloads/bam-rv-altlasten-29-bericht.pdf?\\_\\_blob=publicationFile](https://rrr.bam.de/RRR/Content/DE/Downloads/bam-rv-altlasten-29-bericht.pdf?__blob=publicationFile)