

LABO

**Bund/Länder-Arbeitsgemeinschaft
Bodenschutz**

**Bewertung von Mineralöl-
kohlenwasserstoffen (MKW)
bezüglich des Wirkungspfad des Boden-
Mensch bei einer potentiellen Belastung
über Boden, Bodenluft und Innenraumluft**

Eine LABO-Hilfestellung für den Vollzug

beschlossen auf der 52. LABO-Sitzung am 13. September 2017 in Öhningen

Ständiger Ausschuss „Altlasten“ (ALA)

Der Gesprächskreis Schadstoffbewertung des Altlastenausschusses der LABO hat mit folgenden Mitarbeiter/innen diese LABO-Hilfestellung erarbeitet:

Herr Dr. M. Biersack	Bayerisches Landesamt für Umwelt
Frau C. Hillmert	Landesanstalt für Umwelt, Messungen und Naturschutz, Baden-Württemberg
Herr Dr. S. Feisthauer / Herr Dr. Brodsky * (* Betreuer des LFP-Projektes B3.14)	Hessisches Landesamt für Naturschutz, Umwelt und Geologie
Herr Dr. G. Schmiedel	Landesamt für Umwelt Rheinland-Pfalz
Frau Dr. A. Hädicke	Landesamt für Natur, Umwelt und Verbraucherschutz Nordrhein-Westfalen
Frau G. Klemm	Sächsisches Landesamt für Umwelt, Landwirtschaft und Geologie
Frau M. Salzmann	Staatliches Gewerbeaufsichtsamt Hildesheim, Zentrale Unterstützungsstelle Luftreinhaltung, Lärm und Gefahrstoffe
Herr Prof. Dr. J. Utermann	Umweltbundesamt, Dessau (jetzt MULNV, NRW)
Frau A. Nebelsiek	Behörde für Umwelt und Energie der Freien und Hansestadt Hamburg
Herr Dr. A. Zeddel (Obmann)	Landesamt für Landwirtschaft, Umwelt und ländliche Räume Schleswig-Holstein

Die Anlage zur LABO-Hilfestellung wurde auf Grundlage des LFP-Projektes B3.14 erstellt, mit den Autoren:

Frau U. Dorgerloh	Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung (BAM), Berlin
Frau I. Nehls	
Herr R. Becker	

Redaktion: Dr. A. Zeddel

Herausgegeben von der Bund/Länder-Arbeitsgemeinschaft Bodenschutz (LABO)

Ministerium für Energiewende, Landwirtschaft, Umwelt und Ländliche Räume
des Landes Schleswig-Holstein
Mercatorstraße 3, 24106 Kiel

© Kiel, 28.7.2017

Nachdruck und Vervielfältigung, auch auszugsweise, ist nur mit der Genehmigung des Herausgebers gestattet.

Inhaltsverzeichnis

1. Vorgehen bei der Bewertung von MKW für den Wirkungspfad Boden-Mensch
2. Analytische Bestimmung der 5 Fraktionen der flüchtigen MKW
3. Verweise

**Anlage: Analytik von inhalativ wirksamen MKW-Fractionen:
Vorgehensweise gemäß LFP B 3.14 auf Grundlage DIN EN ISO 16558-1**

(Hinweis: Die Anlage hat eine in sich verständliche Form, sodass sie auch allein an ausführende Labors weitergegeben werden kann)

Tabellenverzeichnis

- Tabelle 1 Nutzungsabhängige Prüfwertvorschläge der inhalativ wirksamen MKW-Fractionen im Boden für den Wirkungspfad Boden-Mensch (in mg/kg Trockenmasse) getrennt nach Aliphaten (AL) und Aromaten (AR) [1] mit Hinweisen auf nicht bewertete, bzw. nur gemäß ihrer Einzelsubstanzen bewertbare andere Fraktionen

1. Vorgehen bei der Bewertung von MKW für den Wirkungspfad Boden-Mensch

Kontaminationen mit Kohlenwasserstoffen treten bei altlastverdächtigen Flächen häufig auf. Die Kontaminationen stammen z.B. aus dem Umgang mit Treibstoffen (Tankanlagen, Flugplätze) und der Wartung von Fahrzeugen und anderen Maschinen (Motoren- und Getriebeöle, Schmierstoffe) und der nicht sachgerechten Entsorgung der Gemische.

Obwohl der Parameter MKW seit vielen Jahren analytisch erfasst wird, werden in der BBodSchV keine Prüfwerte für den Wirkungspfad Boden-Mensch aufgeführt. Die Länder haben daher schon im Jahr 1999 den Bedarf für solche Prüfwerte erklärt.

Die Bewertung dieser Kontaminationen ist erschwert durch die komplexe und variable Zusammensetzung dieser Stoffgemische. Benzine und Mineralöle - zusammengefasst unter dem Begriff „Mineralölkohlenwasserstoffe“, MKW - können Hunderte von einzelnen Verbindungen enthalten. Besonders problematisch ist dabei, dass diese Mischung aliphatische und aromatische Komponenten enthält, die teils sehr unterschiedlichen Eigenschaften und Toxizitäten der Einzelstoffe aufweisen.

Im Auftrag des UBA wurde im Jahr 2005 die Studie ‚Bewertung von Mineralölkohlenwasserstoffen und Erarbeitung einer Begründung für einen Prüfwert gemäß BBodSchV für den Direktpfad Boden-Mensch‘ erarbeitet [1].

Da eine Bewertung von Hunderten von Einzelsubstanzen wegen der fehlenden toxikologischen Daten und wegen des enormen analytischen Aufwandes nicht leistbar ist, werden die MKW gemäß dieser Studie in aliphatische und aromatische (einkernige Aromaten, Naphthalin und alkylsubstituierte Naphthaline) Kohlenwasserstoffe unterteilt. Die aliphatischen und aromatischen Teilmengen werden weiter in Fraktionen unterteilt, von denen angenommen werden kann, dass die Einzelverbindungen dieser Fraktionen eine ähnliche toxische Wirkung aufweisen. Für jede Fraktion wird die Gesamtwirkung auf die Wirkung einer typischen und ausreichend untersuchten Einzelsubstanz oder Stoffgruppe bezogen.

Das Forschungsvorhaben hat ergeben, dass aufgrund der damaligen humantoxikologischen Datelage ausschließlich für flüchtige und damit inhalativ wirksame Inhaltsstoffe der MKW Prüfwerte abgeleitet werden konnten.

Eine Bewertung der bisher häufig bestimmten MKW-Summe ‚C₁₀-C₄₀‘ bezüglich des Wirkungspfades Boden-Mensch ist damit nicht möglich!

Es wurden daher für den Wirkungspfad Boden-Bodenluft-Innenraumluft vom Forschungsnehmer **ausschließlich Prüfwerte für inhalativ wirksame Fraktionen** ausgewiesen.

Dabei erfolgte eine Unterteilung der toxikologisch relevanten MKW in **4 aliphatische (AL) und 3 aromatische (AR) Fraktionen**, denen die in Tabelle 1 aufgeführten Prüfwerte zugeordnet wurden.

Tabelle 1 Nutzungsabhängige Prüfwertvorschläge der inhalativ wirksamen MKW-Fractionen im Boden für den Wirkungspfad Boden-Mensch (in mg/kg Trockenmasse) getrennt nach Aliphaten (AL) und Aromaten (AR) [1] mit Hinweisen auf nicht bewertete, bzw. nur gemäß ihrer Einzelsubstanzen bewertbare andere Fraktionen

MKW-Fraktion	Siedebereich (ca.) °C	Wohngebiete mg/kg TM	Industrie und Gewerbegebiete mg/kg TM
AL 0	> 36 – 69	Keine Prüfwerte abgeleitet [1]	
AL1	> 69 – 128	20	200
AL2	> 128 – 175	30	300
AL3	> 175 – 216	150	1500
AL4	> 216 – 287	700	7000
„C10-C40“	> 175 – 525	Keine Prüfwerte ableitbar [1]	
AR 0	> 69 – 151	Prüfwerte für BTEX-Verbindungen nach [2]	
AR1	> 151 – 175	100	500
AR2	> 175 – 216	20	80
AR3	> 216 – 271	70	350

Soweit Flächen anderer Nutzung an Wohngebäude angrenzen, sind sie bezüglich einer möglichen Innenraumbelastung als 'Wohngebiete' zu untersuchen und zu bewerten.

Die inhalativ wirksamen MKW wurden auf Grund einer gemeinsamen analytischen Bestimmbarkeit nochmals in **flüchtige MKW (AL1, AL2, AL3, AR1 und AR2, in Tabelle 1 fett unterlegt)** und schwerer flüchtige MKW (AL4 und AR 3) unterteilt.

Eine höhere praktische Relevanz wird vom Altlastenausschuss der LABO dabei besonders den 5 Fraktionen der flüchtigen MKW zugemessen.

Bisher sind als leichtflüchtige aromatische Einzelstoffe die **„BTEX“-Aromaten** untersucht und bewertet worden – sie sind bei MKW-Schäden typische Begleitkomponenten. Die Bewertung der BTEX-Einzelsubstanzen erfolgt gemäß dem Informationsblatt der LABO (siehe [2], Tabelle 2: Orientierende Hinweise für flüchtige Stoffe – Untersuchungen des Bodenfeststoffes). Auch **Naphthalin** konnte bisher schon als Einzelsubstanz bewertet werden (siehe [3]), wird nun jedoch zusätzlich als Teil der aromatischen Fraktion AR2 bewertet und liefert für die Fraktion AR2 und AR3 die toxikologischen Basisdaten.

Erste Ergebnisse an MKW-kontaminierten Standorten zeigen, dass ein ausschließlicher Bezug auf BTEX-Aromaten und Naphthalin zu einer Unterschätzung der Gefährdung führen kann, d.h., dass auf Grundlage der Analytik der BTEX-Aromaten und Naphthalin eine Prüfwertunterschreitung dieser Substanzen vorlag, die Prüfwertevorschläge der o.g. Fraktionen hingegen überschritten wurden.

Eine Analytik und Bewertung der relevanten Einzelstoffe erübrigt sich nicht!

Die besondere toxikologische Relevanz der BTEX als Einzelkomponenten erfordert eine separate Betrachtung.

Ebenso ist eine gesonderte Bewertung des Parameters Naphthalin angezeigt, da bei Naphthalin entgegen der übrigen Einzelstoffe der Fraktionen AR2 und AR3 der Verdacht auf eine kanzerogene Wirkung besteht.

Zur Berücksichtigung der möglichen kanzerogenen Wirkung des Naphthalins sollten daher zusätzlich neben der Bewertung der Fraktionen AR2 und AR3 die Prüfwertvorschläge für Naphthalin als Einzelsubstanz herangezogen werden (10 mg/kg für Wohngebiete und 100 mg/kg für Industrie- und Gewerbegrundstücke, siehe [3]).

Prüfwertvorschläge für flüchtige Verbindungen sind insbesondere zur Auslösung der in § 3 Abs. 6 BBodSchV aufgeführten Maßnahmen (Innenraumluftmessungen) geeignet. Im Informationsblatt der LABO [2] werden die Prüfwertvorschläge auf Grund der verwendeten (unsicheren) Expositionsannahmen insbesondere zum Transfer der Bodenluft in die Innenraumluft als **„Orientierende Hinweise für flüchtige Stoffe“** bezeichnet und haben den Charakter von Orientierungswerten (siehe Informationsblatt der LABO, Punkt 2).

Insgesamt gelten die Hinweise zu der Art der Beprobung sowie Bewertungssicherheit bzw. -unsicherheit bei der Bewertung flüchtiger Substanzen, wie sie im Informationsblatt der LABO beschrieben sind.

2. Analytische Bestimmung der 5 Fraktionen der flüchtigen MKW

Das geeignete **analytische Verfahren zur Bestimmung der 5 Fraktionen der flüchtigen MKW** wurde im Rahmen verschiedener Projekte des Länderfinanzierungsprogramms ermittelt. Grundlage dieses Verfahrens ist die Norm **DIN EN ISO 16558-1:2015-12** [4].

Die Norm deckt in ihrer veröffentlichten Form jedoch nicht die o.g. fünf Fraktionen ab, sondern nur die Fraktionen AL1, AL2 und AR1.

Die BAM wurde 2014 im Rahmen des Länderfinanzierungsprogramms (LFP-Projektes B 3.14) beauftragt, in einer Robustheitsstudie die Anwendbarkeit dieser Norm für alle o.g. Fraktionen sicherzustellen bzw. zu erweitern [5].

Nach den Ergebnissen des Projektes können die flüchtigeren MKW AL1/2/3 und AR1/2 mittels statischer Headspaceanalytik aus der mit Methanol extrahierten Bodenprobe am GC-MS über spezifische Massenspuren bestimmt werden.

Die Ergebnisse des LFP-Projektes belegen, dass eine robuste Bestimmung der fünf Fraktionen mittels der erweiterten Norm erfolgen kann. Die Bestimmungsgrenzen liegen mit < 1 mg/kg im Bereich weit unterhalb der obigen Prüfwertvorschläge.

Die parallele Bestimmung der BTEX-Aromaten und Naphthalin als Einzelsubstanz ist nach DIN EN ISO 16558-1:2015-12 möglich.

Notwendige Randbedingungen werden im LFP-Projekt B 3.14 beschrieben und sind – inklusive Hinweisen zur Probennahme – in der **Anlage zu dieser Hilfestellung** benannt.

Der Altlastenausschuss der LABO hält die dargestellte Methode der Analytik und Bewertung der inhalativ wirksamen Mineralölkohlenwasserstofffraktionen AL1, AL2, AL3, AR1 und AR2 für geeignet, bei einer potentiellen Belastung von Menschen über die Bodenluft und die Innenraumluft Anwendung zu finden.

Die Ergebnisse solcher Untersuchungen sollten den zuständigen Landesböden zur Kenntnis gegeben werden, um die vorliegenden Hinweise weiter aktualisieren zu können.

3. Verweise

- [1] Schneider, K.; Hassauer, M.; Pötz, S.; Koch, M.; Win, T. (2005): Bewertung von Mineralölkohlenwasserstoffen und Erarbeitung einer Begründung für einen Prüfwert gemäß BBodSchV für den Direktpfad Boden-Mensch, im Auftrag des Umweltbundesamtes (UBA), FKZ 20374274
Teil A: ‚Zusammensetzung, toxikologische Bewertung und Prüfwertableitung für Fraktionen von Mineralölkohlenwasserstoffen‘ – Eine Studie des Forschungs- und Beratungsinstitutes Gefahrstoffe GmbH (FoBIG);
Teil B: ‚Analytische Verfahren zur Bestimmung von Fraktionen von Mineralölkohlenwasserstoffen‘ – Eine Verfahrensentwicklung durch die Bundesanstalt für Materialforschung und –prüfung (BAM)
- [2] Bewertungsgrundlagen für Schadstoffe in Altlasten Informationsblatt für den Vollzug, LABO 2008 (ergänzt Juni 2009)
https://www.labo-deutschland.de/documents/34_Infoblatt_Altlasten_01092008_e69_34f.pdf
- [3] Schneider, K, Schuhmacher U.S., Oltmanns J., Kalberlah F. (1999): Grundlagen für die Bewertung von Kontaminationen des Bodens mit polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffen, Teil B: Ableitung von Prüfwerten , FoBiG GmbH, UBA FKZ 29873771
- [4] DIN EN ISO 16558-1:2015-12: Bodenbeschaffenheit - Mineralölkohlenwasserstoffe für die Risikobeurteilung - Teil 1: Bestimmung aliphatischer und aromatischer Fraktionen leicht flüchtiger Mineralölkohlenwasserstoffe mittels Gaschromatographie (statisches Headspace-Verfahren) (ISO 16558-1:2015); Deutsche Fassung EN ISO 16558-1:2015
- [5] Dorgerloh U., Irene Nehls I., Becker R. (2016): Prüfung der Anwendbarkeit der fraktionierten MKW-Analytikmethode an Realproben für die leichter flüchtigen Verbindungen
- Robustheitsstudie zur ISO 16558-1;2015, Projekt des Länderfinanzierungsprogramms im Auftrag der LABO (LFP Projekt-Nr. B3.14) durchgeführt von der Bundesanstalt für Materialforschung und –prüfung (BAM),
http://www.laenderfinanzierungsprogramm.de/cms/WaBoAb_prod/WaBoAb/Vorhaben/LABO/B_3.14/LFP-B3-14_Abschlussbericht_16-04-25.pdf

Bewertung von Mineralölkohlenwasserstoffen (MKW)
bezüglich des Wirkungspfades Boden-Mensch bei einer
potentiellen Belastung über Boden, Bodenluft und Innenraumluft

Analytik von inhalativ wirksamen MKW-Fractionen:

Vorgehensweise gemäß LFP B 3.14 auf Grundlage DIN EN ISO 16558-1

Grundlagen

Durch die im Folgenden beschriebene Analytik von Mineralölkohlenwasserstoffen (MKW) soll eine Bewertung von inhalativ wirksamen Teilfraktionen der MKW bezüglich des Wirkungspfades Boden-Mensch erfolgen.

Da eine Bewertung von MKW bei Hunderten von Einzelsubstanzen wegen der fehlenden toxikologischen Daten und wegen des enormen analytischen Aufwandes nicht leistbar ist, wurde in Anlehnung an Vorschläge aus den USA bei einer Studie im Jahr 2005 ein anderes Prinzip zu Grunde gelegt¹. Zur Bewertung werden die MKW in aliphatische (einschließlich Alkene und Cycloaliphate) und aromatische (ein- und mehrkernige) Kohlenwasserstoffe (auch mit Seitenketten) unterteilt. Die aliphatischen und aromatischen Teilmengen werden entsprechend ihrer Siedepunkte und Laufeigenschaften in einer unpolaren Gaschromatographie-Säule weiter **in Fraktionen unterteilt, von denen angenommen werden kann, dass die Einzelverbindungen dieser Fraktionen eine ähnliche toxische Wirkung aufweisen**. Für jede Fraktion wird die Gesamtwirkung auf die Wirkung einer typischen und ausreichend untersuchten Einzelsubstanz oder Stoffgruppe („Indikatorsubstanz“) dieser Fraktion bezogen. Teilweise sind die Indikatorsubstanzen für mehrere Fraktionen identisch – unterschiedliche Prüfwerte ergeben sich dann aus den unterschiedlich angenommenen Boden-Bodenluft Verteilungskoeffizienten der jeweiligen Fraktion. Für einige aliphatische Fraktionen wurden Studien an Gemischen („dearomatized white spirit“) zur Bewertung verwendet, da diese zu niedrigeren Effektkonzentrationen führten als andere geeignete Indikatorsubstanzen (n-Nonan).

Wichtig ist, die Fraktionen analytisch robust bestimmen zu können. Dazu wird das **Konzept der äquivalenten Kohlenstoffzahl (EC-Zahl)** angewendet, die den einzelnen Verbindungen (unabhängig ihrer realen Kohlenstoffzahl) zugewiesen wird. **Die EC-Zahl (ECN) bezieht sich auf die Retentionszeiten in einer unpolaren Gaschromatographie-Säule.**

¹ FoBiG 2005: „Bewertung von Mineralölkohlenwasserstoffen und Erarbeitung einer Begründung für einen Prüfwert gemäß BBodSchV für den Direktpfad Boden-Mensch“. Teil A: „Zusammensetzung, toxikologische Bewertung und Prüfwertableitung für Fraktionen von Mineralölkohlenwasserstoffen“; Teil B: „Analytische Verfahren zur Bestimmung von Fraktionen von Mineralölkohlenwasserstoffen“, UBA-Forschungsvorhaben FKZ 20374274

Referenzpunkte dieser Fraktionen sind die Retentionszeiten der geradkettigen aliphatischen Verbindungen. n-Hexan hat somit die EC-Nummer 6, n-Heptan die EC-Nummer 7, etc..

Iso-Alkane haben in der Regel kürzere Retentionszeiten als die entsprechenden geradkettigen Moleküle, aromatische Verbindungen haben längere Retentionszeiten.

Im Ergebnis des FoBiG-Forschungsvorhabens erfolgte eine Unterteilung der toxikologisch relevanten MKW in 4 aliphatische (AL) und 3 aromatische (AR) Fraktionen, denen Prüfwerte zugeordnet wurden. Tabelle 1 ermöglicht die erste Zuordnung der entsprechenden EC-Zahl.

Tabelle 1 Nutzungsabhängige Prüfwertvorschläge der inhalativ wirksamen MKW-Fraktionen in Boden für den Wirkungspfad Boden-Mensch (in mg/kg) [1]

Fraktion	Äquiv. Kohlenstoffzahl (ECN)	Siedebereich °C (ca.)	Wohngebiete	Industrie und Gewerbegrundstücke	Indikatorsubstanz
AL1	> 6 bis 8	> 69 – 128	20	200	Cyclohexan
AL2	> 8 bis 10	> 128 – 175	30	300	„White Spirit“
AL3	> 10 bis 12	> 175 – 216	150	1500	„White Spirit“
AL4	> 12 bis 16	> 216 – 287	700	7000	„White Spirit“
AR1	> 9 bis 10	> 151 – 175*	100	500	Trimethylbenzole
AR2	> 10 bis 12	> 175* – 216 [#]	20	80	Naphthalin
AR3	> 12 bis 15	> 216 [#] – 271	70	350	Naphthalin

* Siedepunkt von n-Decan beträgt 174°C – der letzte „Zuschnitt“ von AR 1 wird später erläutert.

[#] Siedepunkt von n-Dodecan beträgt 216 °C - Naphthalin (SP 218° C) wird jedoch AR 2 zugeschlagen.

Auf der folgenden Abbildung sind die Prüfwertvorschläge bezüglich Wohngebiete (in mg/kg) für die 7 Fraktionen nochmals zur Übersicht aufgeführt, wobei die Marker der ‚äquivalenten Kohlenstoffzahlen‘ als kleine ‚Peaks‘ dargestellt sind und die Fraktionen zur ersten Orientierung entlang eines virtuellen Chromatogramms mit aufsteigenden Siedebereichen ordnen:

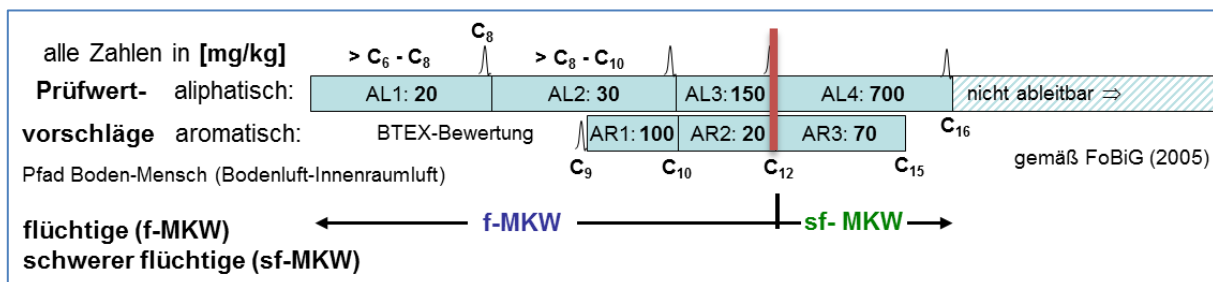


Abbildung 1: Einteilung der flüchtigen und schwerer flüchtigen MKW (bis C16) in aliphatische und aromatische Fraktionen vergleichbarer Toxizität mit den entsprechenden Prüfwertvorschlägen

Die inhalativ wirksamen MKW sind nochmals in flüchtige (f-MKW) und schwerer flüchtige MKW (sf-MKW) unterteilt. Die Einteilung deckt sich nicht mit der begrifflichen Festlegung der DIN EN ISO 16558-1:2015-12: Hier wird der Bereich zwischen ECN 5 bis ECN10 als ‚leicht flüchtige Mineralölkohlenwasserstoff-Fraktionen‘ bezeichnet.

Eine höhere praktische Relevanz wird vom Altlastenausschuss der LABO den 5 Fraktionen der flüchtigen MKW (AL1, AL2, AL3, AR1 und AR2) zugemessen, die bei einer potentiellen Belastung über Boden, Bodenluft und Innenraumluft durch Mineralölkohlenwasserstoffe zu bestimmen sind.

Bodenprobennahme

Bezüglich der Entnahmetiefe und Entnahmearart von Boden zur Untersuchung auf flüchtige Stoffe ist zu berücksichtigen, dass das entnommene Probenmaterial möglichst repräsentativ für den zu bewertenden Bodenbereich sein muss. Für die Bewertung des Expositionspfades „Anreicherung in geschlossenen Räumen“ bedeutet dies, dass die Entnahme aus dem möglichen Kontaminationsbereich erfolgt, der für den Übertritt von Bodenluft in Innenraumluft relevant ist und i.d.R. einer Tiefe von 2-2,5 m unter GOK (Kellersohle) entspricht.

Bodenproben aus dem oberen Bodenmeter oder den in der Verordnung für den Wirkungspfad Boden-Mensch genannten Tiefenstufen 0-10 und 10-35 cm sind für die Fragestellung nicht relevant, da flüchtige Verbindungen in dieser Bodentiefe großteils abgereichert sind.

Vergleichbar der Probennahme anderer flüchtiger Verbindungen hat eine Übersichtung des Bodens mit Methanol vor Ort zu erfolgen, wobei das Methanol im Labor in die Probennahmegefäße vorzulegen ist.

Nur so sind belastbare Bewertungen der MKW für den Wirkungspfad Boden-Bodenluft-Innenraumluft-Mensch möglich. Weiter sind die Hinweise zur Art der Beprobung sowie Bewertungssicherheit, bzw. –unsicherheit bei der Bewertung flüchtiger Substanzen, wie sie im Informationsblatt der LABO [2] aufgeführt sind, zu berücksichtigen.

Analytische Bestimmung der leichtflüchtigen Kohlenwasserstofffraktionen

Für eine weitergehende Bewertung der MKW ist die getrennte Erfassung der inhalativ wirksamen Fraktionen notwendig.

Die Analytik dieser Fraktionen war auf Grundlage der 2005 vorgeschlagenen Methoden (BAM-Ausarbeitung zum UBA-Projekt, Teil B), sowie daran anschließender Projekte mit Ziel der Entwicklung einer Analytik aller Fraktionen (BAM Machbarkeitsstudie 2008-2010) nicht robust genug. Die Entwicklung einer Analytik für alle Fraktionen wurde seitdem nicht weiter verfolgt. Eine Beschränkung auf die o.g. 5 besonders relevanten Fraktionen erschien ausreichend.

2013 erschien der auf internationaler Ebene erarbeitete Norm-Entwurf E-DIN EN ISO 16558-1:2013-06, im Jahr 2015 die abschließende Norm **DIN EN ISO 16558-1:2015-12**.

Bei dieser Norm werden die aliphatischen Kohlenwasserstoffe im Bereich ECN 5 bis ECN 10 und die Aromaten im Bereich ECN 6 bis ECN 10 in Bodenproben als Summe in Fraktionen quantifiziert. Der Anwendungsbereich weicht von den oben beschriebenen Bereichen also insofern ab, als dass die Fraktion ‚AL0‘ mit ECN 5 bis ECN 6 (Pentan, Methylpentan, Dimethylbutan, Hexan u.a.) sowie die Fraktion ‚AR0‘ mit ECN 6 bis ECN 9 (Bestimmung der BTEX-Verbindungen und Styrol als Einzelverbindungen) in der DIN EN ISO 16558-1 enthalten sind, während die Bereiche bis C12, also die Aliphatenfraktion AL3 und die Aromatenfraktion AR 2 nicht bestimmt werden. AL 1, AL 2 und AR 1 sind identisch definiert.

Die BAM wurde 2014 im Rahmen des Länderfinanzierungsprogramms beauftragt, in einer **Robustheitsstudie** dieser Norm **die zu untersuchenden Fraktionen auf den Bereich bis einschließlich ECN 12 zu erweitern**. Die Untersuchung der Bodenproben entsprechend der damals aktuellen E-DIN EN ISO 16558-1 erfolgte nach Methanolextraktion des Bodens und anschließender Analytik eines Aliquots des Extraktes über Headspace-GC-MS (HS-GC/MS). Es wurden darauf aufbauend unterschiedliche Lösungsmittel und Säulen getestet und die für eine laborinterne Validierung wesentlichen Parameter bestimmt. Die Ergebnisse der Studie vom 25. April 2016 sind auf der Seite des Länderfinanzierungsprogramms einsehbar².

Durch die Erweiterung des Anwendungsbereiches der EN ISO 16558-1 werden nun die Fraktionen der flüchtigeren ‚f-MKW‘ (AL1/2/3 und AR1/2) mittels statischer Headspaceanalytik aus der mit Methanol extrahierten Bodenprobe am GC-MS über spezifische Massenspektren bestimmt. **Die Ergebnisse des LFP-Projektes B 3.14 belegen, dass eine robuste Bestimmung der fünf Fraktionen mittels der erweiterten Norm erfolgen kann.** Die Bestimmungsgrenzen liegen im Bereich von < 1 mg/kg (maximal bei AR2 mit 0,65 mg/kg) weit unterhalb der obigen Prüfwertvorschläge bei guten Kalibrationsmöglichkeiten und Linearitäten der Summenintegrale.

Hinweise zur Extraktion

Die Extraktion der Bodenproben erfolgte mit dem Lösungsmittel Methanol entsprechend den Vorgaben der DIN EN ISO 16558-1 für 30 Minuten auf einem Horizontalschüttler.

Vor der Extraktion sind dem Methanol die internen Standards (z. B. 1,3,5-Trimethylbenzol-D3 und Toluol-D8) zuzugeben (siehe DIN EN ISO 16558-1, Punkt 6.3). Soll der interne Standard erst nach der Extraktion mit Methanol zugegeben werden, ist in geeigneter Weise sicherzustellen, dass keine Verluste bei der Lagerung der Proben, dem Transport und der Extraktion entstehen können. Diese können bei Zugabe des internen Standards vor der Extraktion ausgeglichen werden. Näheres findet sich in der Beschreibung der entsprechenden Versuche im LFP-Bericht [4] unter Punkt 10.4.

Im Rahmen des LFP-Projektes sind verschiedene Lösungsmittel getestet worden. **Das in der Norm DIN EN ISO 16558-1 vorgegebene Extraktionsmittel Methanol ist auch für den bis ECN 12 erweiterten Bereich das Extraktionsmittel der Wahl.** Die Verwendung von Isopropanol ist ebenfalls möglich. Im Tailing des Lösungsmittelpeaks von Isopropanol beginnt jedoch bereits das Integrationszeitfenster der Gruppe AL1. Dadurch unterliegt die Integration des Chromatogramms zur Basislinie einer größeren Fehleranfälligkeit.

² „Prüfung der Anwendbarkeit der fraktionierten MKW-Analytikmethode an Realproben für die leichter flüchtigen Verbindungen - Robustheitsstudie zur ISO 16558-1;2015 des Länderfinanzierungsprogramms „Wasser, Boden und Abfall“ (LFP Projekt-Nr. B3.14)“, http://www.laenderfinanzierungsprogramm.de/cms/WaBoAb_prod/WaBoAb/Vorhaben/LABO/B_3.14/index.jsp

Stoffauswahl für den Kalibriermix für die Quantifizierung

Die Quantifizierung der Fraktionen bezieht sich auf einen Standardmix aus ausgewählten Kohlenwasserstoffen, die in den beiden folgenden Tabellen getrennt nach Aliphaten und Aromaten und den Fraktionen aufgeführt sind.

Danach wird für die Fraktionen die folgende Anzahl von Einzelsubstanzen benötigt:

AL1 (ECN >6 bis 8): **4 Substanzen** (Cyclohexan bis n-Octan)

AL2: (ECN >8 bis 10) **6 Substanzen** (1,2-Dimethylcyclohexan bis n-Decan)

AL3: (ECN >10 bis 12) **3 Substanzen** (Undecan, 3-Methylundecan und Dodecan)

AR1: (ab o-Xylol bis einschließlich 1,2,3-Trimethylbenzol): **11 Substanzen**

AR2 (ab 1,2,3-Trimethylbenzol bis einschließlich Naphthalin): **4 Substanzen**

Die Substanzen sind **zu jeweils gleichen Mengen** zuerst separat einzuwiegen und dann zu einer Kalibrierlösung (ggf. Mischstandard-Stammlösung) zusammenzustellen (siehe vergleichbar dem Vorgehen der DIN EN ISO 16558-1:2015-12, wobei dort durch den zusätzlichen Schwerpunkt auf den flüchtigen Komponenten ab ECN 5 bei den Aliphaten andere Komponenten genannt sind).

Beispielhafte Bezugsquellen für die hier genannten Verbindungen sind in [4] in Tab. 6 aufgeführt.

Zu beachten ist, dass das Verfahren ein **Konventionsverfahren** mit einheitlichem Bezug auf das festgelegte Kalibriermix ist. Die Einzelkomponenten des Kalibriermixes sind vorgegeben und sind im gleichen Verhältnis zueinander zu verwenden.

Weitere Einzelkomponenten dürfen nicht zugegeben werden.

Tabelle 2: Relevante Einzelverbindungen – **die gleichzeitig als Kalibriermix zu verwenden sind** – in der Abfolge der Retentionszeiten (RT) an zwei Säulen (S2: VF624ms) und Nennung typischer Massenbruchstücke (m/z, t: Target, q: Qualifier; *kursiv*: informell – wird für die direkte Auswertung der Fraktionen nicht benötigt)

Substanz	CAS	Summenformel	RT (DB1) Min.	RT (S2) Min.	t	m/z	
Aliphaten						q1	q2
<i>2-Methylpentan</i>	107-83-5	<i>C6H14</i>	6,06	5,29	43	42	41
<i>2,3-Dimethylbutan</i>	79-29-8	<i>C6H14</i>	6,06	5,28	43	42	41
<i>3-Methylpentan</i>	96-14-0	<i>C6H14</i>	6,28	5,87	57	56	41
<i>n-Hexan</i>	110-54-3	<i>C6H14</i>	6,51	6,48	57	43	41
AL1 Cyclohexan	110-82-7	C6H12	7,51	10,48	56	84	41
n-Heptan	142-82-5	C7H16	7,88	13,59	43	41	57
Methylcyclohexan	108-87-2	C7H14	8,35	16,45	55	83	41
n-Octan	111-65-9	C8H18	9,12	20,51	43	41	57
AL2 1,2-Dimethylcyclohexan	2207-01-4	C8H16	9,32	20,67	55	97	41
2,4-Dimethylheptan	2213-23-2	C9H20	9,44	21,36	43	85	57
n-Nonan	111-84-2	C9H20	10,23	23,77	43	57	41
2-Methylnonan	871-83-0	C10H22	10,9	25,31	43	57	41
3-Methylnonan	5911-06-4	C10H22	10,98	25,45	43	57	41
n-Decan	124-18-5	C10H22	11,24	25,93	43	57	41
AL3 Undecan	1120-21-4	C11H24	12,26	27,16	57	43	71
3-Methylundecan	1002-43-3	C12H26	13,1	27,87	57	43	71
Dodecan	112-40-3	C12H26	13,43	28,09	57	43	71

Bewertung von Mineralölkohlenwasserstoffen (MKW)

Substanz	CAS	Summen- formel	RT (DB1)	RT (S2)	t	m/z		
			Min.	Min.		q1	q2	
Aromaten								
<i>Benzol</i>	71-43-2	C ₆ H ₆	7,36	11,78	78	77		
<i>Toluol</i>	108-88-3	C ₇ H ₈	8,74	20	91	92		
<i>Ethylbenzol</i>	100-41-4	C ₈ H ₁₀	9,86	23,33	91	106		
<i>Xylol, m-</i>	108-38-3	C ₈ H ₁₀	9,97	23,61	91	106	105	
<i>Xylol, p-</i>	106-42-3	C ₈ H ₁₀	9,97	23,61	91	106	105	
<i>Xylol, o-</i>	95-47-6	C ₈ H ₁₀	10,24	24,29	91	106	105	
AR1								
Isopropylbenzol	98-82-8	C ₉ H ₁₂	10,56	25,01	105	120	77	
n-Propylbenzol	103-65-1	C ₉ H ₁₂	10,77	25,64	91	120	92	
Allylbenzol	300-57-2	C ₉ H ₁₀			117	118	91	
3-Ethyltoluol	620-14-4	C ₉ H ₁₂	10,88	25,74	105	120	91	
4-Ethyltoluol	622-96-8	C ₉ H ₁₂	10,93	25,80	105	120	91	
1,3,5-Trimethylbenzol	108-67-8	C ₉ H ₁₂	10,98	25,88	105	120	119	
2-Ethyltoluol	611-14-3	C ₉ H ₁₂	11,17	26,09	105	120	119	
t-Butylbenzol	98-06-6	C ₁₀ H ₁₄	11,3	26,25	119	91	134	
1,2,4-Trimethylbenzol	95-63-6	C ₉ H ₁₂	11,31	26,32	105	120	91	
sec-Butylbenzol	135-98-8	C ₁₀ H ₁₄	11,49	26,49	105	134	91	
1,2,3-Trimethylbenzol	526-73-8	C ₉ H ₁₂	11,65	26,73	105	120	119	
AR2								
1,3-Diethylbenzol	141-93-5	C ₁₀ H ₁₄	11,84	26,95	105	119	134	
n-Butylbenzol	104-51-8	C ₁₀ H ₁₄	11,94	27,05	91	92	134	
1,2-Diethylbenzol	135-01-3	C ₁₀ H ₁₄	12,03	27,11	105	119	134	
Naphthalin	91-20-3	C ₁₀ H ₈	13,76	28,74	128	127		
<i>2-Methylnaphthalin</i>	91-57-6	C ₁₁ H ₁₀	15,44	29,94	141	142	115	
<i>2-Ethyl-naphthalin</i>	939-27-5	C ₁₂ H ₁₂	17,34	31,16	141	156	115	
IS, z. B. Toluol D8	203645-65-2	C ₇ D ₈	8,71	19,81	98	100		

Hinweise zur Säulenwahl

Da viele Labore im Umweltbereich die leicht flüchtigen Komponenten mit einer leicht polaren Säule (z.B. DB624, VF624ms) durchführen, wurde auch dieser Säulentyp auf seine Eignung zur Quantifizierung der flüchtigen Kohlenwasserstoffe im LFP-Projekt getestet. Die chromatographische Trennung der Einzelkomponenten ist bei diesem Säulentyp besser. Für die **aliphatischen Fraktionen** sind die Nachweis- und Bestimmungsgrenzen **auf beiden GC-Säulen in vergleichbarer Größenordnung**. Bei den **Aromaten** gibt es insbesondere in der bis zum Naphthalin erweiterten **Fraktion AR2 deutliche Unterschiede**.

Obwohl die Einzelpeaks der Komponenten auf beiden GC-Säulen in vergleichbarer Größenordnung sind, war die summarische Erfassung dieser Fraktion über die gemeinsame **Integration der Basislinie auf der DB1 mit einer größeren Unsicherheit behaftet als bei der Verwendung der VF624ms**.

Hinweise zur Detektion mittels Massenspektrometer

Für die **Aromaten der Fraktionen AR1 und AR2** werden die folgenden Massenfragmente im SIM-Modus zur Quantifizierung verwendet:

m/z 91 + 105 + 117 + 118 + 119 + 120 + 127 + 128 + 134 + 141.

Bei den Aromaten ist durch die Erweiterung der Norm auf den Bereich von AR2 (ECN 10 bis ECN 12) eine Hinzunahme weiterer Massenfragmente erforderlich. Das Massenfragment m/z 141, durch das Methyl- und Ethylnaphthaline detektiert werden können, dient der Abgrenzung und als Hinweis auf ggf. erhebliche Anteile dieser Stoffe in der Fraktion AR 3.

Für die **Aliphaten ECN 6 bis ECN 12** (AL1 bis AL3) werden die folgenden Massenfragmente im SIM-Modus zur Quantifizierung verwendet: **m/z 41 + 43 + 55 + 56 + 57 + 69 + 70 + 71**.

Es handelt sich bei den Aliphaten um dieselben Massenfragmente, die in der DIN EN ISO 16558-1 genannt sind – die Erweiterung auf den Bereich ECN 10 bis ECN 12 (AL3) erfordert keine Hinzunahme neuer Fragmente.

In der Software der Datenaufnahme ist die Messung mehrerer Massenfragmente (SIM) möglich, jedoch ist die Empfindlichkeit abhängig von der zeitgleich aufgenommenen Datenmenge. Mit zunehmender Anzahl gleichzeitig aufgenommener Massenzahlen sinkt die Empfindlichkeit geräte- und herstellerabhängig. Um nicht mehr als 10 Massen gleichzeitig aufzunehmen, **kann es für Anwendungen im niedrigen Konzentrationsbereich sinnvoll sein, die Datenaufnahme für Aromaten und Aliphaten getrennt vorzunehmen**³.

Durch die Hinzunahme der Massen für Benzol (m/z 78 mit Qualifier m/z 77) und ggf. Styrol (m/z 104) im Zeitfenster von ‚AR0‘ kann ergänzend die Bestimmung der BTEX-Aromaten als Einzelkomponenten erfolgen.

Der in der DIN EN ISO 16558-1 als eigene Fraktion ‚AR0‘ (> ECN 6 bis ECN 9) errechenbare Summenparameter der BTEX-Aromaten wird nicht zur Anwendung empfohlen, da die Stoffe dieser Gruppe immer als Einzelstoffe bewertet werden.

Naphthalin kann an Hand der ausgewählten Massenfragmente m/z 127 und m/z 128 ebenfalls ergänzend als Einzelsubstanz ausgewertet werden.

Eine Erweiterung der Aromatenfraktion um Methyl- und Ethylnaphthaline (AR3) bis einschließlich Biphenyl ist aus Sicht der Headspaceanalytik theoretisch möglich. Jedoch wird die summarische Erfassung dieser Komponenten durch das Säulenbluten bei höheren Temperaturgradienten und die damit verbundene ansteigende Basislinie mit einer zusätzlichen Unsicherheit aus der Integration der Peakflächen belastet.

Störstoffe

Zu beachten ist, dass die im Benzin enthaltenen Zuschlagstoffe (Ether, MTBE, ETBE, TAME, TAEE) teilweise ebenfalls analytisch mit erfasst werden, da ihre Qualifier teilweise identisch mit denen der Aliphaten sind. **TAEE** hat als Qualifier m/z 43 und wird somit **anteilig in der Gruppe AL1** mit erfasst. Somit können bei Benzinschäden im Boden in der Fraktion AL1 Überbefunde auftreten.

Bei Überschreitung eines Prüfwertes für die AL1-Fraktion ist eine getrennte Identifizierung anzustreben.

³ Spezifischer Hinweis zur den Gerätebedingungen des MSD der Firma Agilent: Die Gerätesoftware von Agilent lässt die Quantifizierung wahlweise über TIC oder über jeweils nur ein Targetion zu. Sollen Gruppen mit mehreren Targets quantifiziert werden, so muss bereits bei der Datenaufnahme im SIM-Mode die Aufnahme über nur diese Targets festgelegt werden, um dann die Chromatogramme im TIC-Mode auswerten zu können. Das TIC setzt sich dann nur aus diesen Massenzahlen zusammen. Eine Abwahl ausgewählter Massen zur Quantifizierung im TIC ist bei Agilent nicht möglich. Daher **müssen** bei Agilentgeräten für die Quantifizierung von **Aliphaten und Aromaten getrennte Chromatogramme aufgenommen werden**. Das verdoppelt den Messaufwand. Andere Hersteller lassen eine komfortablere Arbeitsweise zu, bei der sich die Quantifizierung auch auf mehrere Targets und Qualifier beziehen kann. Hier können Aliphate und Aromaten in einer Messung aufgenommen und quantifiziert werden.

Festlegung der Integrationsgrenzen

Auf Grundlage der Robustheitsstudie ist die Einteilung der Fraktionen und damit der Integrationsgrenzen konkretisiert worden. Bei der Einteilung der aromatischen Fraktionen sind die Integrationsgrenzen so anzupassen, dass alle toxikologisch zusammengehörigen Einzelsubstanzen auch gemeinsam erfasst werden. **Bei den Aromaten sind daher die EC-Grenzen zu modifizieren. Die Integrationsgrenzen sind so festzulegen, dass:**

- keine Xylole – insbesondere o-Xylol – in der Fraktion AR 1 enthalten sind (**Beginn AR1 nach o-Xylol**),
- alle Trimethylbenzole - insbesondere das 1,2,3-Trimethylbenzol - in der Fraktion AR1 enthalten sind (**Ende AR 1 nach 1,2,3-Trimethylbenzol**) und
- Naphthalin in die Fraktion AR2 einbezogen wird (**Ende AR2 nach Naphthalin**).

Entsprechend festgesetzte Grenzen sind der folgenden Abbildung zu entnehmen:

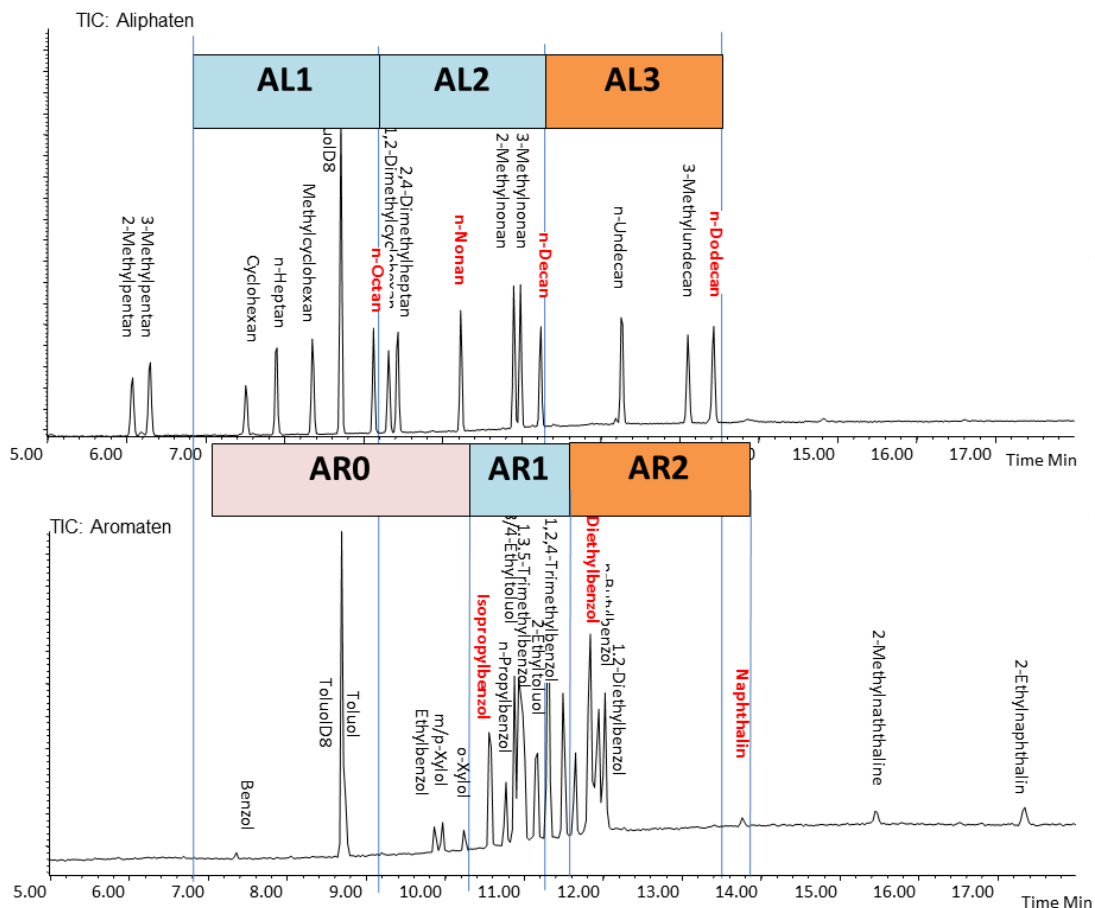


Abbildung 2: Integrationsgrenzen der aliphatischen und aromatischen Fraktionen.
 Blau: nach DIN EN ISO 16558-1 bestimmbare Fraktionen
 Orange: gegenüber DIN EN ISO 16558-1 erweiterte Fraktionen > ECN 10

Hinweise zur Berücksichtigung der Trockenrohichte

Die im Boden enthaltene Feuchte wird auf die Trockenmasse korrigiert. Das im Boden enthaltene Restwasser ist mit dem Extraktionsmittel mischbar, weshalb davon auszugehen ist, dass es vollständig mit extrahiert wird. Dadurch kommt es zu einem Verdünnungseffekt der Analyten im Extrakt – die Feuchtigkeit wird gravimetrisch dem Lösungsmittel zugeschlagen (siehe DIN EN ISO 16558-1, Punkt 10.2). Eine Korrektur der Dichte vom extrahierten Wasser auf das Lösungsmittel muss nicht erfolgen. Der Minderbefund der Analyten ohne Dichtekorrektur des Extraktvolumens beläuft sich bei 10% Wasser in 5 g feuchtem Boden (0,5 g Wasser) auf 5 ml Methanol bei einer Umrechnung mit der Dichte von Methanol (Dichte 0,792 g/ml) auf 2%.

Nachweis- und Bestimmungsgrenzen, Arbeitsbereich

Gemäß DIN EN ISO 16558-1:2015 werden durch das Verfahren MKW-Gehalte von etwa 5 mg/kg für die gesamte aliphatische Fraktion C₅ bis C₁₀ und ebenfalls von etwa 5 mg/kg für die gesamte aromatische Fraktion C₆ bis C₁₀ bestimmt.

Im Rahmen der Robustheitsstudie wurden darüber hinaus die folgenden Kenndaten für die einzelnen bewertungsrelevanten Fraktionen ermittelt:

Tabelle 3: Nachweis- und Bestimmungsgrenzen der erweiterten DIN EN ISO 16558-1:2015

Gruppe	EC	Matrix: Wasser Kenndaten HS – GC/MS		Matrix: Boden (informativ) Anreicherung 100:1, WFR 100%	
		NWG µg/L	BG µg/L	NWG mg/kg	BG mg/kg
AL1	> 6 bis 8	0,7	2,2	0,07	0,22
AL2	> 8 bis 10	0,8	2,5	0,08	0,25
AL3	> 10 bis 12	0,6	1,8	0,06	0,18
AR1	> 9 bis 10	0,5	1,9	0,05	0,19
AR2	> 10 bis 12	1,6	6,5	0,16	0,65

Die Daten belegen, dass durch das Verfahren das Gehaltsniveau der Prüfwerte deutlich unterschritten wird.

Die systematischen Untersuchungen zur Validierung der Methode erfolgten im Bereich von 1 bis 1.000 mg/kg Gesamtbelastung Kohlenwasserstoffgemisch im Boden (Trockenmasse TM). Der lineare Arbeitsbereich umfasste den Bereich von 1 bis 200 mg/kg TM. Probenmengen von 5 g feldfrischer Bodenprobe bei Zugabe von 5 ml Extraktionsmittel waren ausreichend. Die Extraktionseffizienz lag unabhängig von den Gehalten und dem Bodentyp (sandig bis lehmiger Sand) für alle Teilfraktionen im Bereich von 80 – 110%. Der Kalibriermix wurde zu 90 – 100% wiedergefunden.

Die Streuung der Ergebnisse bei den Untersuchungen an realen Kohlenwasserstoffgemischen ist im Zusammenhang mit der manuellen Integration der Chromatogramme zu sehen. Die Wiederholbarkeit des Gesamtverfahrens (n=9) wurde mit einer relativen Standardabweichung < 10 % charakterisiert. Im erweiterten Bereich der Aromaten AR2 bis ECN 12 war die relative Standardabweichung wegen der ansteigenden Basislinie im Chromatogramm nahe 25%.

Auswertung

Die Auswertung erfolgt entsprechend DIN EN ISO 16558-1 über Summenintegrale für die fünf Fraktionen AL1, AL2, AL3, AR1 und AR2.

Durch die Verwendung von Hauptkomponenten von Benzin- und Kraftstoffgemischen und der Auswahl der Targets und Qualifier können die weiteren in den Gemischen enthaltenen Kohlenwasserstoffe unter Bezug auf den Standardmix als Integral zwischen den o.g. Integrationsgrenzen bestimmt werden. **Das Verfahren ist somit ein Konventionsverfahren unter Bezug auf die Zusammensetzung dieses Kalibriermixes.**

Da ausgewählte Einzelkomponenten des Mixes mit ihrem Target und einem Qualifier, andere (die meisten) mit zwei Qualifiern berücksichtigt werden, wird eine spezifische Wichtung der einzelnen Komponenten erreicht, das für eine Vergleichbarkeit von Untersuchungen nicht verändert werden sollte.

Der Prüfbericht hat die Zusammensetzung des Kalibriermixes und die detektierten Massenfragmente aufzuführen – dies entspricht den Anforderungen der DIN EN ISO 16558-1 (Punkt 13 e).

Im Prüfbericht sind auch Besonderheiten der Probennahme und -aufbereitung (z. B. Größe des Probennahmegefäßes, vorgelegte Methanolmenge) zu dokumentieren.