



Kurzbericht

Validierungsstudie zur Bestimmung von 16 polykondensierten aromatischen Kohlenwasserstoffen (PAK) in festem Abfall

**Auswertung der Validierungsstudie zu
prEN 15527**

Organisation: CEN/TC 292 / WG 5

H. Allmendinger

17. Dezember 2007

Inhalt

1	ZIEL	3
2	ZUSAMMENFASSUNG	3
3	ORGANISATION	6
4	TEILNEHMENDE LABORATORIEN	6
5	PROBENMATERIALIEN	6
5.1	Bioabfall	6
5.2	Bauschutt	6
5.3	Kontaminierter Boden	7
5.4	Dachpappe	7
5.5	Schredderleichtfraktion	7
5.6	Klärschlamm	7
5.7	Altholz	7
6	AUSWERTUNG	7
7	BEWERTUNG	8

1 Ziel

Methodenvalidierung ist notwendiger Bestandteil des Normungsprozesses bei jedem Analysenverfahren. Die Validierung im Rahmen der europäischen Normung erfordert, dass mittels typischer Materialien und unter internationaler Teilnahme ein Ringversuch durchgeführt wird, aus dem sich die Validierungsdaten schließlich ableiten lassen.

Die Bestimmung der polykondensierten aromatischen Kohlenwasserstoffe (PAKs) in festem Abfallmaterial ist Thema des Normentwurfs prEN 15527: 2006-02. Dort wird die Bestimmung der 16 PAKs nach EPA beschrieben. Die Extraktion kann entweder durch Schütteln, Ultraschall oder durch Soxhletextraktion erfolgen. Zur Probenaufreinigung können zwei säulenchromatographische Verfahren gewählt werden. Die Endbestimmung erfolgt durch Gaschromatographie mit einem massenselektiven Detektor.

Die vorliegende Studie beschreibt die Ergebnisse eines Validierungsringversuchs. Dadurch werden die grundlegenden Daten bezüglich Wiederholbarkeit und Vergleichbarkeit des oben genannten Normentwurfs erhalten. Diese Daten dienen zur Beurteilung, ob der Normentwurf in der Praxis anwendbar ist.

2 Zusammenfassung

In dieser Studie wurde der Normentwurf prEN 15527 mittels 7 typischer fester Abfallmaterialien validiert. Bei den Materialien handelte es sich um Bioabfall, Bauschutt, kontaminierter Boden, Dachpappe, Schredderleichtfraktion, Klärschlamm und Altholz. Die 17 teilnehmenden Laboratorien repräsentierten 10 europäische Länder.

Einen Überblick über die Kennwerte von prEN 15527 gibt die folgende Tabelle:

p	Anzahl von Laboratorien vor Ausreißereliminierung
N	Anzahl berichteter Werte
O	Prozentsatz an Ausreißern
m	Mittelwert über alle Werte
sR	Schätzung der Wiederholstandardabweichung
SR	Schätzung der relativen Wiederholstandardabweichung
sr	Schätzung der Vergleichsstandardabweichung
Sr	Schätzung der relativen Vergleichsstandardabweichung

Material	Analyt	O (%)	p	N	Ausreißer	m (mg/kg)	sR (mg/kg)	SR (%)	sr (mg/kg)	Sr (%)
Bioabfall	Anthracen	6,7	15	30	1	0,385	0,107	27,8	0,02	5,2
	Benzo(a)pyren	20,0	15	30	3	2,092	0,511	24,4	0,083	4,0
	Benzo(g,h,i)perylen	6,3	16	30	1	1,277	0,221	17,3	0,121	9,5
	Benzo[a]Anthracen	6,7	15	30	1	2,555	0,473	18,5	0,26	10,2
	Benzo[b]fluoranthen	6,7	15	32	1	2,529	0,95	37,6	0,239	9,5
	Benzo[k]fluoranthen	0,0	16	32	0	1,523	0,675	44,3	0,209	13,7
	Chrysen	6,3	16	32	1	2,529	0,743	29,4	0,138	5,5
	Dibenzo[a,h]anthracen	12,5	16	32	2	0,429	0,095	22,1	0,047	11,0
	fluoranthen	6,3	16	32	1	4,051	0,904	22,3	0,228	5,6
	Indeno(1,2,3-c,d)pyren	6,3	16	32	1	1,423	0,382	26,8	0,117	8,2
	Phenanthren	18,8	16	32	3	1,416	0,235	16,6	0,036	2,5
	Pyrene	6,3	16	32	1	3,109	0,594	19,1	0,208	6,7
	Summe der 16 PAK	13,3	15	30	2	23,122	4,65	20,1	1,27	5,5

Kurzbericht Validierungsstudie prEN 15527

Material	Analyt	O (%)	p	N	Aus-reißer	m (mg/kg)	sR (mg/kg)	SR (%)	sr (mg/kg)	Sr (%)
Bauschutt	Acenaphten	12,5	16	32	2	10,82	1,808	16,7	0,393	3,6
	Acenaphtylen	18,8	16	32	3	0,168	0,177	105,4	0,012	7,1
	Anthracen	25,0	16	32	4	1,871	0,987	52,8	0,031	1,7
	fluoranthen	0,0	16	32	0	60,42	19,64	32,5	11,132	18,4
	Fluoren	0,0	16	32	0	9,402	1,352	14,4	0,421	4,5
	Naphtalin	6,3	16	32	1	0,115	0,031	27,0	0,011	9,6
	Phenanthren	6,3	16	32	1	75,39	22,00	29,2	5,59	7,4
	Pyrene	0,0	16	32	0	28,93	8,091	28,0	4,504	15,6
	Summe der 16 PAK	0,0	16	32	0	193,3	49,98	25,9	14,574	7,5
kontami-nierter Boden	Acenaphten	0,0	15	30	0	0,23	0,072	31,3	0,015	6,5
	Acenaphtylen	20,0	15	30	3	0,307	0,189	61,6	0,042	13,7
	Anthracen	6,3	16	32	1	1,147	0,591	51,5	0,165	14,4
	Benzo(a)pyren	6,3	16	32	1	4,077	0,76	18,6	0,16	3,9
	Benzo(g,h,i)perylen	6,3	16	32	1	3,057	0,557	18,2	0,082	2,7
	Benzo[a]Anthracen	6,3	16	32	1	4,549	0,692	15,2	0,168	3,7
	Benzo[b]fluoranthen	12,5	16	32	2	5,126	1,234	24,1	0,291	5,7
	Benzo[k]fluoranthen	6,3	16	32	1	2,755	0,971	35,2	0,115	4,2
	Chrysen	0,0	16	32	0	4,952	1,18	23,8	0,437	8,8
	Dibenzo[a,h]anthracen	18,8	16	32	3	0,891	0,34	38,2	0,049	5,5
	Fluoranthen	0,0	16	32	0	10,31	2,536	24,6	1,144	11,1
	Fluoren	0,0	16	31	0	0,458	0,106	23,1	0,03	6,6
	Indeno(1,2,3-c,d)pyrene	0,0	16	32	0	3,554	1,026	28,9	0,591	16,6
	Naphtalin	18,8	16	32	3	0,757	0,199	26,3	0,017	2,2
	Phenanthren	6,3	16	32	1	6,868	1,434	20,9	0,281	4,1
	Pyrene	6,3	16	32	1	7,795	1,515	19,4	0,866	11,1
Summe der 16 PAK	6,3	16	32	1	57,50	8,20	14,3	1,417	2,5	
Dach-pappe	Acenaphten	0,0	16	32	0	455,3	66,3	14,6	25,63	5,6
	Acenaphtylen	12,5	16	31	2	35,48	14,91	42,0	2,225	6,3
	Anthracen	18,8	16	32	3	164,9	55,58	33,7	12,20	7,4
	Benzo(a)pyren	0,0	16	32	0	335,3	68,30	20,4	27,56	8,2
	Benzo(g,h,i)perylen	0,0	16	32	0	207,2	36,63	17,7	11,85	5,7
	Benzo[a]anthracen	6,3	16	32	1	577,9	80,85	14,0	31,92	5,5
	Benzo[b]fluoranthen	6,3	16	32	1	504,9	177,8	35,2	21,64	4,3
	Benzo[k]fluoranthen	6,7	15	30	1	219,9	88,62	40,3	9,154	4,2
	Chrysen	6,3	16	32	1	640,1	139,0	21,7	28,45	4,4
	Dibenzo[a,h]anthracen	6,7	15	32	1	59,66	20,79	34,9	4,079	6,8
	Fluoranthen	6,3	16	32	1	3886	952,7	24,5	168,2	4,3
	Fluoren	0,0	16	32	0	419,8	122,3	29,1	27,29	6,5
	Indeno(1,2,3-c,d)pyren	0,0	16	32	0	219,5	51,55	23,5	15,12	6,9
	Naphtalin	7,1	14	27	1	8,943	1,932	21,6	0,400	4,5
	Phenanthren	0,0	15	30	0	3091	783,7	25,3	82,99	2,7
	Pyren	6,3	16	32	1	2146	728,9	34,0	87,70	4,1
Summe der 16 PAK	0,0	15	30	0	13013	2556	19,6	423,0	3,3	

Kurzbericht Validierungsstudie prEN 15527

Material	Analyt	O (%)	p	N	Aus-reißer	m (mg/kg)	sR (mg/kg)	SR (%)	sr (mg/kg)	Sr (%)
Schredder leicht-fraktion	Acenaphten	0,0	15	30	0	0,446	0,166	37,2	0,057	12,8
	Acenaphtylen	13,3	15	30	2	0,247	0,183	74,1	0,049	19,8
	Anthracen	0,0	15	30	0	2,010	1,205	60,0	0,207	10,3
	Benzo(a)pyren	6,7	15	30	1	1,504	0,348	23,1	0,215	14,3
	Benzo(g,h,i)perylen	6,3	16	32	1	1,188	0,247	20,8	0,105	8,8
	Benzo[a]anthracen	12,5	16	32	2	2,024	0,454	22,4	0,191	9,4
	Benzo[b]fluoranthen	0,0	16	32	0	2,512	1,082	43,1	0,236	9,4
	Benzo[k]fluoranthen	6,3	16	32	1	1,177	0,364	30,9	0,097	8,2
	Chrysen	0,0	16	32	0	2,658	0,714	26,9	0,205	7,7
	Dibenzo[a,h]anthracen	13,3	15	30	2	0,339	0,177	52,2	0,026	7,7
	Fluoranthen	6,3	16	32	1	5,304	1,27	23,9	0,419	7,9
	Fluoren	6,7	15	30	1	0,483	0,241	49,9	0,071	14,7
	Indeno(1,2,3-c,d)pyren	6,3	16	32	1	1,223	0,369	30,2	0,159	13,0
	Naphtalin	12,5	16	32	2	0,777	0,265	34,1	0,066	8,5
	Phenanthren	12,5	16	32	2	8,835	3,009	34,1	0,321	3,6
	Pyrene	6,7	15	30	1	4,009	0,899	22,4	0,387	9,7
	Summe der 16 PAK	0,0	15	30	0	36,46	7,474	20,5	2,284	6,3
Klär-schlamm	Acenaphten	0,0	15	30	0	0,354	0,100	28,2	0,022	6,2
	Anthracen	6,3	16	32	1	0,273	0,115	42,1	0,028	10,3
	Benzo(a)pyren	12,5	16	32	2	0,727	0,195	26,8	0,048	6,6
	Benzo(g,h,i)perylen	0,0	16	32	0	0,625	0,277	44,3	0,065	10,4
	Benzo[a]anthracen	0,0	16	32	0	0,793	0,127	16,0	0,064	8,1
	Benzo[b]fluoranthen	6,3	16	32	1	1,144	0,503	44,0	0,181	15,8
	Benzo[k]fluoranthen	0,0	16	32	0	0,653	0,315	48,2	0,056	8,6
	Chrysen	0,0	16	32	0	0,891	0,214	24,0	0,058	6,5
	Dibenzo[a,h]anthracen	13,3	15	30	2	0,133	0,075	56,4	0,011	8,3
	Fluoranthen	6,3	16	32	1	1,959	0,578	29,5	0,077	3,9
	Fluoren	0,0	16	31	0	0,429	0,119	27,7	0,02	4,7
	Indeno(1,2,3-c,d)pyren	0,0	15	30	0	0,684	0,253	37,0	0,099	14,5
	Naphtalin	0,0	16	32	0	0,243	0,13	53,5	0,026	10,7
	Phenanthren	12,5	16	32	2	1,261	0,275	21,8	0,057	4,5
	Pyrene	6,3	16	32	1	1,283	0,246	19,2	0,061	4,8
Summe der 16 PAK	0,0	16	32	0	11,90	2,536	21,3	0,573	4,8	
Altholz	Acenaphten	6,7	15	30	1	0,525	0,175	33,3	0,033	6,3
	Anthracen	0,0	16	32	0	2,719	1,084	39,9	0,224	8,2
	Benzo(a)pyren	0,0	16	32	0	17,16	3,207	18,7	0,934	5,4
	Benzo(g,h,i)perylen	0,0	16	32	0	10,31	1,534	14,9	0,574	5,6
	Benzo[a]anthracen	6,7	15	30	1	20,40	3,516	17,2	0,55	2,7
	Benzo[b]fluoranthen	6,3	16	32	1	21,82	8,372	38,4	0,723	3,3
	Benzo[k]fluoranthen	6,3	16	32	1	11,17	4,273	38,3	0,424	3,8
	Chrysen	6,3	16	32	1	18,80	4,173	22,2	0,612	3,3
	Dibenzo[a,h]anthracen	6,3	16	32	1	3,622	0,881	24,3	0,351	9,7
	Fluoranthen	12,5	16	32	2	29,24	6,632	22,7	0,93	3,2
	Fluoren	13,3	15	30	2	0,369	0,103	27,9	0,026	7,0
	Indeno(1,2,3-c,d)pyren	6,3	16	32	1	11,91	2,287	19,2	0,372	3,1
	Naphtalin	14,3	14	28	2	0,164	0,07	42,7	0,019	11,6
	Phenanthren	6,3	16	32	1	10,54	2,506	23,8	0,285	2,7
	Pyrene	6,3	16	32	1	22,21	4,706	21,2	0,948	4,3
Summe der 16 PAK	12,5	16	32	2	181,61	26,61	14,6	3,106	1,7	

3 Organisation

- Auftraggeber:
Länderfinanzierungsprogramm "Wasser, Boden Abfall"
- Projektkoordinator:
Dr. Klaus Furtmann, Landesamt für Natur, Umwelt und Verbraucherschutz
Nordrhein-Westfalen, Recklinghausen
- Auftragsinstitut:
Bayer Industry Services GmbH, Leverkusen
- Probenmaterialien:
Mitglieder von CEN/TC 292 WG 5

4 Teilnehmende Laboratorien

Insgesamt waren 20 Laboratorien an dieser Studie beteiligt. Von 17 Laboratorien wurden die Ergebnisse erhalten. Die Laboratorien kamen aus 10 europäischen Ländern: Belgien, Deutschland, Großbritannien, Finnland, Frankreich, Italien, Montenegro, Österreich, Ungarn, Tschechien.

5 Probenmaterialien

Die Probenmaterialien wurden von Mitgliedern von CEN TC 292/WG 5 zur Verfügung gestellt.

5.1 Bioabfall

Die Probe wurde vom Auftraggeber in vorgebehandeltem und gefriergetrocknetem Zustand erhalten. Zwei Arten von Bioabfall (1. hauptsächlich bestehend aus Grünmasse, 2. hauptsächlich bestehend aus Kompost) wurden im gleichen Verhältnis gemischt. Nach dem Mahlen in einer Schneidmühle wurde das Material auf < 1mm Korngröße gesiebt. Um die gewünschte Konzentration an PAKs zu erhalten, wurde eine kleine Menge Altholz untergemischt. Das erhaltene Material wurde durch Schütteln in einer Plastiktrommel homogenisiert.

5.2 Bauschutt

Die Probe wurde von einem Gebäude auf einer Industriefläche entnommen. Sie enthielt hauptsächlich Beton. Das Material wurde in einem Backenbrecher in Teile < 10 mm gebrochen. Nach dem Mahlen in einer Kugelmühle wurde das Material gesiebt (0,5 mm) und schließlich durch Schütteln in einer Plastiktrommel homogenisiert.

5.3 Kontaminierter Boden

Die Probe stammt aus einer kontaminierten Fläche. Das homogenisierte Material wurde luftgetrocknet und gesiebt (2 mm). Nach dem Mahlen in einer Kugelmühle auf eine Korngröße < 1 mm wurde das Material und schließlich durch Schütteln in einer Plastiktrommel homogenisiert.

5.4 Dachpappe

Die Probe wurde manuell in Stücke von ca. 10x2 cm geschnitten, mit flüssigem Stickstoff versprödet und mit einer Schneidmühle gemahlen. Zwei aufeinander folgende Mahlprozessen über Sieben von 2 und 0,5 mm wurden durchgeführt. Nach dem Sieben (0,5 mm) wurde das Material schließlich in einer Plastiktrommel homogenisiert.

5.5 Schredderleichtfraktion

Dieses Material ist eine Abfallfraktion aus Altgeräten und Altautos. Typische Bestandteile sind Plastik (25 - 35%), Elastomere (20 - 30%), Glas (10 - 16%) 3 - 5% Lack, Textilien (3 - 6%), Holz/Faserstoffe (3 - 6%), Aluminium (0,5 - 4%), Kupfer (1 - 3%), Eisen (3 - 13%) sowie Boden und Kehrlicht (10 - 20%). Das Material wurde vom Auftraggeber in bereits zerkleinerter und getrockneter Form erhalten und lediglich gesiebt. Die Fraktion < 1 mm wurde in einer Plastiktrommel homogenisiert.

5.6 Klärschlamm

Das Material wurde vom Auftraggeber in bereits zerkleinerter und getrockneter Form erhalten und lediglich gesiebt. Die Fraktion < 1 mm wurde in einer Plastiktrommel homogenisiert.

5.7 Altholz

Nach dem Vorzerkleinern wurde das Material mit einer Schneidmühle in 2 aufeinander folgenden Mahlprozessen über Sieben von 2 und 1 mm gemahlen, um visuell homogenes Mahlgut zu erhalten. Um die gewünschte Konzentration zu erhalten, wurde das Material mit einem Extrakt aus dem kontaminierten Boden in Aceton versetzt. Nach dem Lufttrocknen wurde die Probe in einer Plastiktrommel homogenisiert.

6 Auswertung

Die erhaltenen Laborergebnisse wurden entsprechend DIN ISO 5725-2:2002-12 bewertet und berechnet. Hierzu wurde eine kommerziell erhältliche (ProLab; QuoData Gesellschaft für Qualitätsmanagement und Statistik mbH) verwendet. Ergebnisse kleiner als Bestimmungsgrenze (0,1 mg/kg) wurden nicht für die Berechnung eingesetzt.

7 Bewertung

Die Validierungsstudie zeigt, dass der Normentwurf prEN 15527 zur Bestimmung der 16 PAKs nach EPA ausreichend validiert und für die Praxis tauglich ist. Hierzu sind 3 Gründe ausschlaggebend:

- Die Anzahl der Laboratorien, die an der Studie teilgenommen und Ergebnisse berichtet hat, liegt bei 17. Eine Auswertung benötigt mindestens 8 valide Ergebnisse.
- Der Prozentsatz an statistischen Ausreißern ist ausreichend niedrig. Er liegt zwischen 0 und 25 %, im Mittel bei 6,4 %.
- Die Wiederholstandardabweichung SR als Maß für die Streuung der Werte über alle Labore liegt zwischen 14 und 62 %, im Mittel bei 30 %. Lediglich bei 2 Einzelergebnissen, die in der Nähe der Bestimmungsgrenze liegen, wurden erhöhte Wiederholstandardabweichungen von 74 bzw. 105 % beobachtet.